



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 959 486**

⑮ Int. Cl.:

C08F 230/06 (2006.01)
C10M 145/14 (2006.01)
C08L 43/00 (2006.01)
C08F 220/20 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2015** PCT/EP2015/051517

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015** WO15110642

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2015** E 15703495 (0)

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2023** EP 3099722

④ Título: **Copolímeros termoasociativos e intercambiables, composiciones que los comprenden**

⑩ Prioridad:

27.01.2014 FR 1450654

④ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.02.2024

⑩ Titular/es:

TOTALENERGIES ONETECH (33.3%)
La Défense 6 2 Place Jean Millier
92400 Courbevoie, FR;
ECOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE
CHIMIE INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS
(33.3%) y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (33.3%)

⑩ Inventor/es:

NGUYEN, THI HANG NGA;
NICOLAY, RENAUD y
DEVES, LISE

⑩ Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 959 486 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros termoasociativos e intercambiables, composiciones que los comprenden

Campo de la invención

5 La invención se refiere a una composición que resulta de la mezcla de al menos un copolímero A1 que resulta de la copolimerización de al menos un monómero funcionalizado con funciones diol y al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones éster borónico. Tienen propiedades reológicas muy variadas según la proporción de compuestos A1 y A2 utilizados.

El campo de la invención es el de los polímeros asociativos e intercambiables.

Antecedentes de la técnica

10 Los polímeros de alto peso molecular se utilizan ampliamente para aumentar la viscosidad de soluciones en muchos campos, tales como la industria del petróleo, del papel, del tratamiento de agua, la industria minera, de la cosmética, del textil y en general en todas las técnicas industriales que utilizan soluciones espesadas.

15 Sin embargo, estos polímeros de alto peso molecular tienen la desventaja de tener una baja resistencia a la cizalladura permanente en comparación con los mismos polímeros de tamaños más pequeños. Estos esfuerzos de cizalladura en polímeros de alto peso molecular provocan cortes en las cadenas macromoleculares. El polímero así degradado ya no tiene propiedades espesantes y la viscosidad de las soluciones que lo contienen cae irreversiblemente. Esta pérdida de resistencia a la cizalladura permanente conduce a una degradación de las propiedades de las soluciones a base de polímeros de alto peso molecular.

20 Los autores de la invención se han fijado como objetivo la formulación de nuevos aditivos que sean más estables a la cizalladura en comparación con los compuestos de la técnica anterior.

25 Este objetivo se consigue gracias a nuevos aditivos asociativos e intercambiables de forma termorreversible. Los copolímeros asociados (potencialmente reticulados) e intercambiables de la invención tienen la ventaja de ser más estables a los esfuerzos de cizalladura. Esta característica resulta del uso combinado de dos compuestos particulares, un copolímero aleatorio que lleva funciones diol y un compuesto que comprende al menos dos funciones éster borónico.

30 Se conocen por el documento WO2013147795 polímeros de los cuales al menos un monómero comprende funciones éster borónico. Estos polímeros se utilizan para la fabricación de dispositivos electrónicos, particularmente para dispositivos donde se desea obtener una interfaz de usuario flexible. Estos polímeros también se utilizan como compuestos intermedios de síntesis. Permiten funcionalizar polímeros mediante acoplamiento con grupos luminiscentes, grupos transportadores de electrones, etc. El acoplamiento de estos grupos se lleva a cabo mediante reacciones clásicas de químicas orgánica, en donde interviene el átomo de boro, como por ejemplo el acoplamiento de Suzuki. Sin embargo, no se prevé ningún otro uso de estos polímeros ni una asociación con otros compuestos.

35 Se conoce por el documento US 4,401,797 un copolímero que resulta de la copolimerización de un monómero de metacrilato de metilo (MMA) y un monómero de metacrilato de glicerilo opcionalmente protegido por un éster borónico (es decir, metacrilato de glicerilo del ácido butilborónico (BBA-GMA)). Este copolímero forma un hidrogel en presencia de agua y se utiliza para la fabricación de lentes de contacto. Sin embargo, no se prevé ninguna otra utilización de este copolímero en el campo de las composiciones lubricantes, ni una asociación por medio de enlaces químicos intercambiables con otros compuestos.

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

45 Los autores de la invención se han fijado también como objetivo la síntesis de nuevos polímeros que permitan aumentar la viscosidad de las soluciones que los comprenden con respecto a los polímeros de la técnica anterior. En particular, tienen como objetivo proporcionar nuevos aditivos reológicos que, cuando se introducen en una solución, en particular en una solución hidrófoba, tienen un comportamiento inverso con respecto a una modificación de la temperatura en comparación con el comportamiento de la solución y aditivos reológicos de tipo polímero de la técnica anterior.

50 Este objetivo se logra gracias a nuevos aditivos reológicos que pueden asociarse, para formar finalmente un gel, e intercambiar enlaces químicos de forma termorreversible. Los aditivos de la presente invención tienen la ventaja de aumentar la viscosidad de la solución que los comprende cuando aumenta la temperatura.

En primer lugar, los autores de la invención intentaron sintetizar copolímeros que llevaban funciones diol a partir de compuestos comerciales tales como el metacrilato de solketal comercializado por Sigma-Aldrich®.

Sin embargo, el uso de este monómero tiene varias desventajas:

- su coste de compra es elevado;

- 5 - la polaridad de las unidades de metacrilato de solketal y metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo (resultante de la desprotección de la función solketal) limita la solubilidad de los copolímeros en medios apolares;
- la función diol colgante es de difícil acceso en los copolímeros;
 - según la naturaleza del copolímero, la desprotección del monómero una vez polimerizado puede resultar difícil y/o conducir a la formación de geles.

- 10 Así, los autores de la invención se han fijado también como objetivo la síntesis de nuevos copolímeros aleatorios que lleven funciones diol y que superen los inconvenientes mencionados anteriormente.

Este objetivo se consigue gracias a los nuevos copolímeros aleatorios polidioles A1 que comprenden al menos un monómero M1 de fórmula general (I) como se describe a continuación.

Los copolímeros aleatorios polidioles A1 de la invención presentan en particular las siguientes ventajas:

- 15 - la desprotección de las funciones diol protegidas una vez polimerizadas es más sencilla debido a su mayor accesibilidad;
- son más solubles en un medio apolar;
 - estos polímeros son adaptativos, es decir son capaces de responder a un estímulo externo mediante un cambio de propiedades;
- 20 - pueden asociarse e intercambiarse de manera termorreversible con compuestos que tienen al menos dos funciones éster borónico, en particular, por ejemplo, en un medio apolar.

En segundo lugar, los autores de la invención intentaron sintetizar compuestos que llevaban al menos dos funciones éster borónico a partir de compuestos comerciales tales como el ácido 4-vinilfenilborónico comercializado por Sigma-Aldrich®.

- 25 Sin embargo, el uso de este compuesto tiene varias desventajas:

- la polimerización de estos monómeros en medio hidrófobo conduce a la formación de geles que no son compatibles con el uso deseado;
- los copolímeros que contienen funciones ácido 4-vinilfenilborónico no son estables frente a la temperatura en un medio hidrófobo y conducen a la formación de geles.

- 30 Así, los autores de la invención se han fijado también como objetivo la síntesis de nuevos compuestos que lleven al menos dos funciones éster borónico que superen los inconvenientes mencionados anteriormente.

Este objetivo se consigue gracias a nuevos compuestos que tienen al menos dos funciones éster borónico de fórmula general (III), o que comprenden al menos un monómero M3 de fórmula general (IV), tal como se describe a continuación.

- 35 Los compuestos de la invención que tienen al menos dos funciones éster borónico tienen en particular las siguientes ventajas:

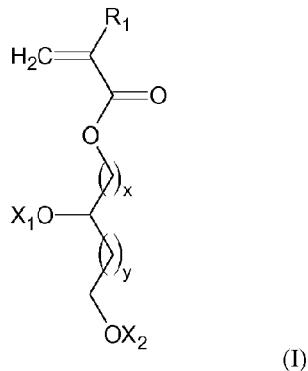
- sus síntesis son sencillas y económicas;
- son solubles en un medio hidrófobo, en particular en un medio hidrófobo apolar;
- no forman gel durante la polimerización;
- son estables frente a la temperatura en un medio hidrófobo y no conducen a la formación de geles.

Sumario de la invención

Así, el objeto de la invención es una composición que resulta de la mezcla de al menos:

- un copolímero aleatorio A1 que resulta de la copolimerización:

- de al menos un primer monómero M1 de fórmula general (I):

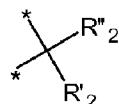


en donde:

- R_1 se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
- x es un número entero que va de 2 a 18;
- y es un número entero igual a 0 o 1;
- X_1 y X_2 , iguales o diferentes, se seleccionan entre el grupo formado por hidrógeno, tetrahidropiranilo, metiloximetilo, terc-butilo, bencilo, trimetilsililo y t-butildimetilsililo;

o bien

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

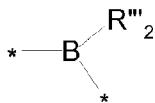


en donde:

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

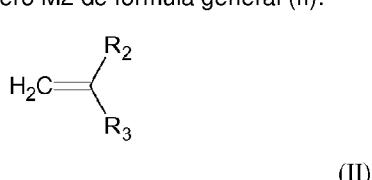
o bien

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



en donde:

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



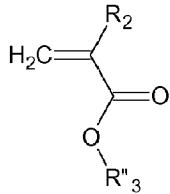
25

en donde:

- R_2 se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃,
- R_3 se selecciona entre el grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un arilo C₆-C₁₈ sustituido con un grupo R'₃, -C(O)-O-R'₃, -O-R'₃, -S-R'₃ y -C(O)-N(H)-R'₃ con R'₃ un grupo alquilo C₁-C₃₀; y
- un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones éster borónico.

5 En una variante, el copolímero aleatorio A1 resulta de la copolimerización de al menos un monómero M1 con al menos dos monómeros M2 que tienen grupos R₃ diferentes.

Preferiblemente, uno de los monómeros M2 tiene la fórmula general (II-A):

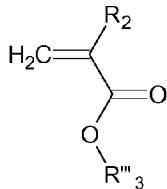


(II-A)

en donde:

- 10 - R_2 se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
- $R''3$ es un grupo alquilo C₁-C₁₄;

y el otro monómero M2 tiene la fórmula general (II-B):



(II-B)

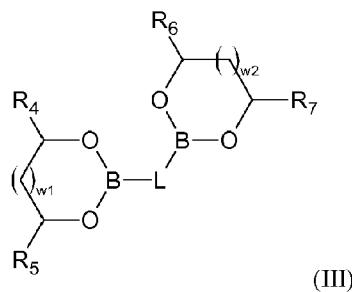
en donde:

- 15 - R_2 se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
- $R'''3$ es un grupo alquilo C₁₅-C₃₀.

Preferiblemente, el copolímero aleatorio A1 descrito anteriormente comprende una o más de las siguientes características, consideradas por separado o en combinación:

- las cadenas laterales del copolímero tienen una longitud media que va de 8 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 15 átomos de carbono;
- el porcentaje en moles de monómero M1 de fórmula (I) en dicho copolímero va de 1 a 30%, preferiblemente de 5 a 25%, más preferiblemente va de 9 a 21%;
- su grado de polimerización medio en número va de 100 a 2000, preferiblemente de 150 a 1000;
- su índice de polidispersidad (Ip) va de 1,05 a 3,75; preferiblemente va de 1,10 a 3,45.

25 En una variante, el compuesto A2 es un compuesto de fórmula (III):

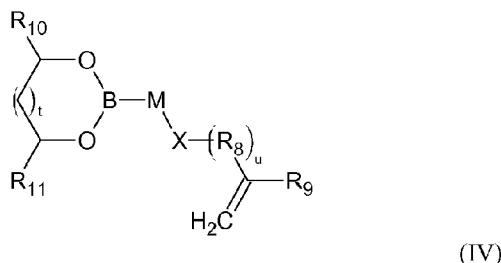


en donde:

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

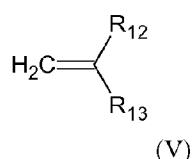
En otra variante, el compuesto A2 es un copolímero aleatorio que resulta de la copolimerización:

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



en donde:

- t es un número entero igual a 0 o 1;
- u es un número entero igual a 0 o 1;
- 15 - M y R_8 son grupos de unión divalentes, iguales o diferentes, seleccionados entre el grupo formado por un arilo C_6-C_{18} , un aralquilo C_7-C_{24} y un alquilo C_2-C_{24} , preferiblemente un arilo C_6-C_{18} ,
- X es una función seleccionada entre el grupo formado por $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-C(O)-N(H)-$, $-N(H)-C(O)-$, $-S-$, $-N(H)-$, $-N(R^4)-$ y $-O-$ con R^4 una cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 15 átomos de carbono;
- R_9 se selecciona entre el grupo formado por $-H$, $-CH_3$ y $-CH_2-CH_3$;
- 20 - R_{10} y R_{11} iguales o diferentes se seleccionan entre el grupo formado por hidrógeno y un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 14 átomos de carbono;
- con al menos un segundo monómero M4 de fórmula general (V):



- 25 en donde:

- R_{12} se selecciona entre el grupo formado por $-H$, $-CH_3$ y $-CH_2-CH_3$,
- R_{13} se selecciona entre el grupo formado por un arilo C_6-C_{18} , un arilo C_6-C_{18} sustituido por un grupo R'^{13} , $-C(O)-$

O-R'₁₃; -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ y -C(O)-N(H)-R'₁₃ con R'₁₃ un grupo alquilo C₁-C₂₅.

Preferiblemente, la composición descrita anteriormente comprende una o más de las siguientes características, consideradas por separado o en combinación:

- 5 - la cadena formada por la secuencia de grupos R₁₀, M, X y (R₈)_u con u igual a 0 o 1, del monómero de fórmula general (IV) tiene un número total de átomos de carbono que va de 8 a 38, preferiblemente de 10 a 26;
- las cadenas laterales del copolímero A2 tienen una longitud media superior o igual a 8 átomos de carbono, preferiblemente que va de 11 a 16 átomos de carbono;
- el copolímero A2 tiene un porcentaje en moles de monómero de fórmula (IV) en dicho copolímero que va de 0,25 a 20%, preferiblemente de 1 a 10%;
- 10 - el copolímero A2 tiene un grado de polimerización medio en número que va de 50 a 1500, preferiblemente de 80 a 800;
- el copolímero A2 tiene un índice de polidispersidad (Ip) que va de 1,04 a 3,54; preferiblemente que va de 1,10 a 3,10;
- el contenido de copolímero A1 en la composición va de 0,1% a 50% en peso con respecto al peso total de la composición;
- 15 - el contenido de compuesto A2 en la composición va de 0,1% a 50% en peso con respecto al peso total de la composición;
- la relación en masa entre el copolímero A1 y el compuesto A2 (relación A1/A2) va de 0,005 a 200, preferiblemente de 0,05 a 20, incluso más preferiblemente de 0,1 a 10;
- 20 - la composición comprende además al menos un aditivo seleccionado entre el grupo formado por polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras, antioxidantes, aditivos para lubricantes, agentes de compatibilidad, agentes antiespumantes, aditivos dispersantes, promotores de adherencia y estabilizantes.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa esquemáticamente un copolímero aleatorio (P1), un copolímero de gradiente (P2) y un copolímero de bloques (P3), cada círculo representa una unidad monomérica. La diferencia de estructura química entre los monómeros se representa mediante un color diferente (gris claro/negro).

25 La figura 2 representa esquemáticamente un copolímero tipo peine.

La figura 3 ilustra y representa esquemáticamente la reticulación de la composición según la invención en tetrahidrofurano (THF).

30 La figura 4 representa esquemáticamente el comportamiento de la composición de la invención en función de la temperatura. Un copolímero aleatorio (2) que tiene funciones diol (función A) se puede asociar de forma termorreversible con un copolímero aleatorio (1) que tiene funciones éster borónico (función B) mediante una reacción de transesterificación. El grupo orgánico de funciones éster borónico (función B) que se intercambia durante la reacción de transesterificación es un diol representado por una media luna negra. Se forma un enlace químico (3) del tipo éster borónico con la liberación de un compuesto diol.

35 La figura 5 representa la variación, para diferentes temperaturas comprendidas entre 10°C y 110°C, de la viscosidad (Pa.s, eje de ordenadas) en función de la velocidad de cizalladura (s⁻¹, eje de abscisas) de una solución al 10% en masa de un copolímero aleatorio polidiol A1-1 y 0,77% en masa de un compuesto diéster borónico A2-1 en el aceite base del grupo III.

40 La figura 6A representa la evolución de la viscosidad relativa (sin unidades, eje de ordenadas) en función de la temperatura (°C, eje de abscisas) de las composiciones A, B-1, C-1 y D-1.

La figura 6B representa la evolución de la viscosidad relativa (sin unidades, eje de ordenadas) en función de la temperatura (°C, eje de abscisas) de las composiciones A, B-2, C-2 y D-2.

La figura 6C representa la evolución de la viscosidad relativa (sin unidades, eje de ordenadas) en función de la temperatura (°C, eje de abscisas) de las composiciones A, B-3 y C-3.

45 La figura 6D representa la evolución de la viscosidad relativa (sin unidades, eje de ordenadas) en función de la temperatura (°C, eje de abscisas) de las composiciones A, B-4, C-4 y D-4.

La figura 7 representa la variación, para diferentes temperaturas comprendidas entre 10°C y 110°C, de la viscosidad (Pa.s, eje de ordenadas) en función de la velocidad de cizalladura (s⁻¹, eje de abscisas) de la composición E.

La figura 8 representa la evolución de la viscosidad relativa (sin unidades, eje de ordenadas) en función de la temperatura (°C, eje de abscisas) de las composiciones A, B, C, D y E.

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

5 La figura 10 representa la evolución de la viscosidad relativa (sin unidades, eje de ordenadas) en función de la temperatura (°C, eje de abscisas) de las composiciones F y G.

Descripción realizaciones de la invención

Un objeto de la presente invención es una composición de compuestos asociativos e intercambiables de forma termorreversible, resultando esta composición de la mezcla de al menos:

- 10 - un copolímero aleatorio polidiol A1 como se describe a continuación o en particular que puede obtenerse mediante uno de los procedimientos descritos a continuación;
- un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones éster borónico.

- Copolímeros aleatorios polidioles (copolímeros aleatorios A1)

15 El copolímero aleatorio polidiol (A1) según la presente invención resulta de la copolimerización de al menos un primer monómero M1 que lleva funciones diol y al menos un segundo monómero M2, de estructura química diferente de la del monómero M1.

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

20 Por "unidad monomérica" o "monómero" se entiende una molécula que puede convertirse en un oligómero o una macromolécula por combinación consigo misma o con otras moléculas del mismo tipo. Un monómero designa la unidad constituyente más pequeña cuya repetición da lugar a un oligómero o una macromolécula.

Por "copolímero aleatorio" se entiende un oligómero o una macromolécula en donde la distribución secuencial de las unidades monoméricas obedece a leyes estadísticas conocidas. Por ejemplo, se dice que un copolímero es aleatorio

25 cuando está formado por unidades monoméricas cuya distribución es una distribución markoviana. En la figura 1 se ilustra un polímero aleatorio esquemático (P1). La distribución dentro de la cadena polimérica de las unidades monoméricas depende de la reactividad de las funciones polimerizables de los monómeros y de la concentración relativa de los monómeros. Los copolímeros aleatorios polidioles de la invención se diferencian de los copolímeros de bloques y de los copolímeros de gradiente. Por "bloque" se designa una parte de un copolímero que comprende varias

30 unidades monoméricas iguales o diferentes y que tiene al menos una particularidad de constitución o configuración que permite diferenciarla de sus partes adyacentes. En la Figura 1 se ilustra un copolímero de bloques esquemático (P3). Un copolímero de gradiente designa un copolímero de al menos dos unidades monoméricas de diferentes estructuras cuya composición monomérica cambia gradualmente a lo largo de la cadena polimérica, cambiando así progresivamente desde un extremo de la cadena polimérica rico en una unidad monomérica, al otro extremo rico en el otro comonómero. En la Figura 1 se ilustra un polímero de gradiente esquemático (P2).

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

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

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

40 que comprende de 1 a 10 átomos de carbono.

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

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

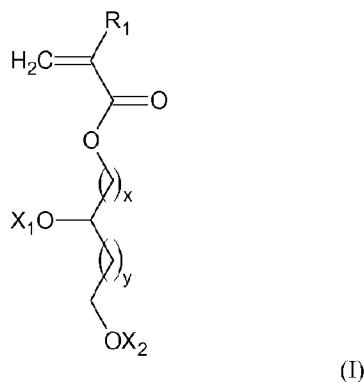
Por "aralquilo C₇-C₁₈", se entiende un compuesto hidrocarbonado aromático, preferiblemente monocíclico, sustituido con al menos una cadena de alquilo lineal o ramificada y cuyo número total de átomos de carbono del anillo aromático y sus sustituyentes va de 7 a 18 átomos de carbono. A modo de ilustración,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

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

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

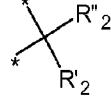
- Monómero M1

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



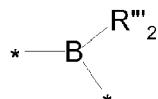
en donde:

- 10 - R₁ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃, preferiblemente -H y -CH₃;
- x es un número entero que va de 2 a 18; preferiblemente de 3 a 8; más preferiblemente x es igual a 4;
- y es un número entero igual a 0 o 1; preferiblemente y es igual a 0;
- X₁ y X₂, iguales o diferentes, se seleccionan entre el grupo formado por hidrógeno, tetrahidropiranilo, metiloximetilo, terc-butilo, bencilo, trimetilsililo y t-butildimetilsililo;
- 15 o bien
- X₁ y X₂ forman con los átomos de oxígeno un puente de la siguiente fórmula:



en donde:

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



25 en donde:

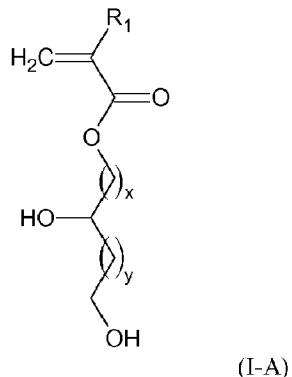
- los asteriscos (*) representan los enlaces con los átomos de oxígeno,
- R'''₂ se selecciona del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un aralquilo C₇-C₁₈ y un alquilo C₂-C₁₈, preferiblemente un arilo C₆-C₁₈, más preferiblemente fenilo.

Preferiblemente, cuando R'₂ y R''₂ son un grupo alquilo C₁-C₁₁; la cadena hidrocarbonada es una cadena lineal.

Preferiblemente, el grupo alquilo C₁-C₁₁ se selecciona entre el grupo formado por metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo y n-undecilo. Más preferiblemente, el grupo alquilo C₁-C₁₁ es metilo.

Preferiblemente, cuando R''₂ es un grupo alquilo C₂-C₁₈; la cadena hidrocarbonada es una cadena lineal.

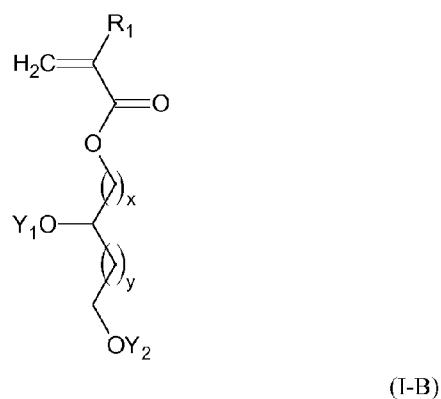
- 5 Entre los monómeros de fórmula (I), los monómeros que responden a la fórmula (I-A) se encuentran entre los preferidos:



en donde:

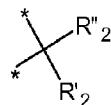
- R₁ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃, preferiblemente -H y -CH₃;
- 10 - x es un número entero que va de 2 a 18; preferiblemente de 3 a 8; más preferiblemente x es igual a 4;
- y es un número entero igual a 0 o 1; preferiblemente y es igual a 0.

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



- 15 en donde:

- R₁ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃, preferiblemente -H y -CH₃;
 - x es un número entero que va de 2 a 18; preferiblemente de 3 a 8; más preferiblemente x es igual a 4;
 - y es un número entero igual a 0 o 1; preferiblemente y es igual a 0;
 - 20 - Y₁ e Y₂, iguales o diferentes, se seleccionan entre el grupo formado por tetrahidropiranilo, metiloximetilo, terc-butilo, bencilo, trimetilsililo y t-butildimetsililo;
- o bien
- Y₁ e Y₂ forman con los átomos de oxígeno un puente de la siguiente fórmula:

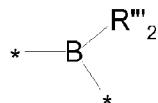


en donde:

- los asteriscos (*) representan los enlaces con los átomos de oxígeno,
 - R'^2 y R''^2 , iguales o diferentes, se seleccionan entre el grupo formado por hidrógeno y un grupo alquilo C₁-C₁₁;

o bien

- Y_1 e Y_2 forman con los átomos de oxígeno un éster borónico de la siguiente fórmula:



en donde:

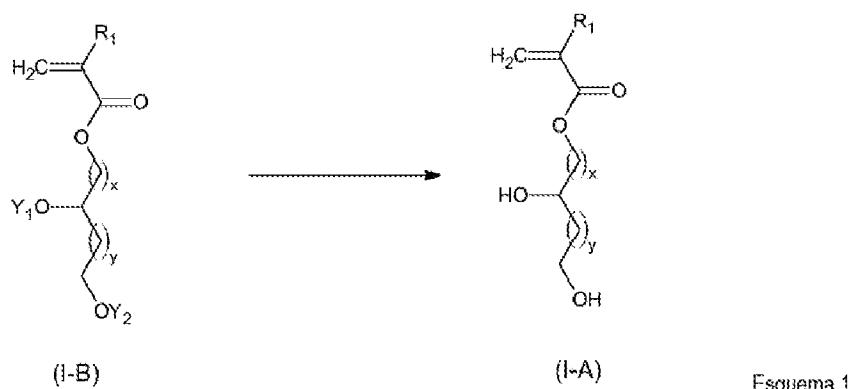
- 10 - los asteriscos (*) representan los enlaces con los átomos de oxígeno,
- R''_2 se selecciona del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un aralquilo C₇-C₁₈ y un alquilo C₂-C₁₈, preferiblemente un arilo C₆-C₁₈, más preferiblemente fenilo.

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

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

- Obtención del monómero M1

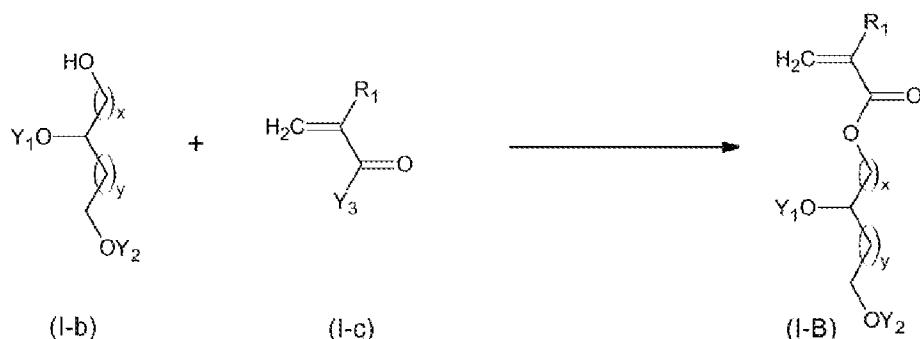
20 El monómero M1 de fórmula general (I-A) se obtiene mediante desprotección de las funciones alcohol del monómero de fórmula general (I-B) según el siguiente esquema de reacción 1:



con R_1 , Y_1 , Y_2 , x e y como se definen en la fórmula general (I-B) descrita anteriormente.

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

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



Esquema 2

en donde:

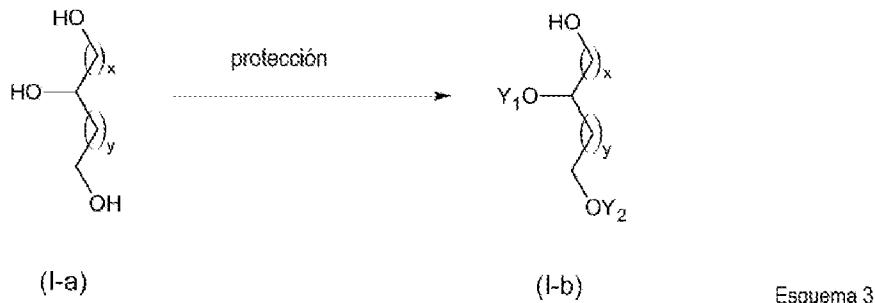
- Y_3 se selecciona entre el grupo formado por un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, -OH y $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}'_1$ con R'_1 seleccionado entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃, preferiblemente -H y -CH₃;

5 - $\text{R}'_1, \text{Y}_1, \text{Y}_2, \text{x}$ e y tienen el mismo significado que se da en la fórmula general (I-B).

Estas reacciones de acoplamiento son bien conocidas por el experto en la técnica.

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

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



Esquema 3

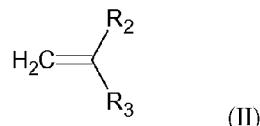
con $\text{x}, \text{y}, \text{Y}_1$ e Y_2 como se define en la fórmula general (I-B).

15 La reacción de protección de las funciones diol del compuesto de fórmula general (I-a) es bien conocida por el experto en la técnica. Se sabe adaptar las condiciones de reacción de protección en función de la naturaleza de los grupos protectores Y_1 e Y_2 usados.

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

- Monómero M2

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



20 en donde:

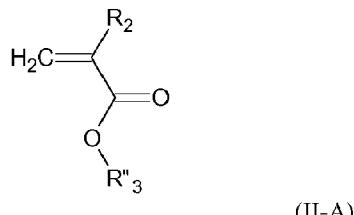
- R_2 se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃, preferiblemente -H y -CH₃;

- R_3 se selecciona entre el grupo formado por un grupo arilo C₆-C₁₈, un arilo C₆-C₁₈ sustituido con un grupo R'_3 , $\text{-C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}'_3$, $\text{-O}-\text{R}'_3$, $\text{-S}-\text{R}'_3$ y $\text{-C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}'_3$ con R'_3 un grupo alquilo C₁-C₃₀.

Preferiblemente R'_3 es un grupo alquilo C₁-C₃₀ cuya cadena hidrocarbonada es lineal.

Preferiblemente R_3 se selecciona entre el grupo formado por un grupo arilo C_6-C_{18} , preferiblemente un arilo C_6 , y $-C(O)-O-R'_3$ con R'_3 un grupo alquilo C_1-C_{30} .

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



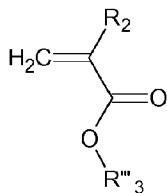
5

en donde:

- R_2 se selecciona entre el grupo formado por $-H$, $-CH_3$ y $-CH_2-CH_3$, preferiblemente $-H$ y $-CH_3$;
- $R''3$ es un grupo alquilo C_1-C_{14} .

10 Por "grupo alquilo C_1-C_{14} " se entiende una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada que comprende de 1 a 14 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada es lineal. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada comprende de 4 a 12 átomos de carbono.

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



(II-B)

15 en donde:

- R_2 se selecciona entre el grupo formado por $-H$, $-CH_3$ y $-CH_2-CH_3$, preferiblemente $-H$ y $-CH_3$;
- $R'''3$ es un grupo alquilo $C_{15}-C_{30}$.

20 Por "grupo alquilo $C_{15}-C_{30}$ " se entiende una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada que comprende de 15 a 30 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada es lineal. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada comprende de 16 a 24 átomos de carbono.

- Obtención del monómero M2

Los monómeros de fórmula (II), (II-A) y (II-B) son bien conocidos por el experto en la técnica. Son comercializados por Sigma-Aldrich® y TCI®.

- Copolímeros polidioles preferidos

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

- un primer monómero M1 de fórmula general (I) como se describe anteriormente;
- un segundo monómero M2 de fórmula (II) como se describe anteriormente, en donde R_2 es $-H$ y R_3 es un grupo arilo C_6-C_{18} ; preferiblemente R_3 es fenilo.

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

- un primer monómero M1 de fórmula general (I) como se describe anteriormente;
- un segundo monómero M2 de fórmula (II-A) como se describe anteriormente; y
- un tercer monómero M2 de fórmula (II-B) como se describe anteriormente.

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

- un primer monómero M1 de fórmula general (I) como se describe anteriormente;
 - un segundo monómero M2 de fórmula (II-A) en donde R₂ es -CH₃ y R^{'''}₃ es un grupo alquilo C₄-C₁₂, preferiblemente un alquilo lineal C₄-C₁₂;
- 5 - un tercer monómero M2 de fórmula (II-B) en donde R₂ es -CH₃ y R^{'''}₃ es un grupo alquilo C₁₆-C₂₄, preferiblemente un alquilo lineal C₁₆-C₂₄.

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

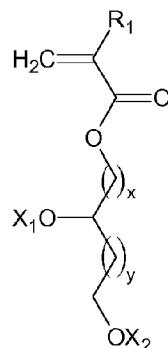
- un primer monómero M1 de fórmula general (I) como se describe anteriormente;
 - un segundo monómero M2 seleccionado del grupo formado por metacrilato de n-octilo, metacrilato de n-decilo y metacrilato de n-dodecilo;
 - un tercer monómero M2 seleccionado del grupo formado por metacrilato de palmitilo,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

15 Un experto en la técnica es capaz de sintetizar copolímeros aleatorios polidioles A1 utilizando sus conocimientos generales.

La copolimerización puede iniciarse en masa o en solución en un disolvente orgánico mediante compuestos que generan radicales libres. Por ejemplo, los copolímeros de la invención se obtienen mediante procedimientos de copolimerización radicálica conocidos, en particular controlados, tales como el método denominado polimerización radicálica controlada por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (en inglés: *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)*) y el método llamado polimerización radicálica controlada por transferencia de átomos (en inglés *Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)*). También se pueden utilizar la polimerización radicálica y la telomerización convencionales para preparar los copolímeros de la invención (Moad, G.; Solomon, D.H., *The Chemistry of Radical Polymerization*. 2^a ed.; Elsevier Ltd: 2006; pág. 639; Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; pág. 936).

20 25 Un procedimiento para preparar un copolímero aleatorio comprende al menos una etapa de polimerización (a) en donde se ponen en contacto al menos:

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



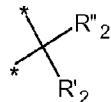
(I)

en donde:

- 30 - R₁ se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
- x es un número entero que va de 2 a 18;
- y es un número entero igual a 0 o 1;
- X₁ y X₂, iguales o diferentes, se seleccionan entre el grupo formado por hidrógeno, tetrahidropiranilo, metiloximetilo, terc-butilo, bencilo, trimetilsililo y t-butildimetilsililo;

35 o bien

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



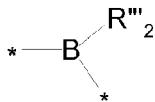
en donde:

- los asteriscos (*) representan los enlaces con los átomos de oxígeno;

- 5 - $R'2$ y $R''2$, iguales o diferentes, se seleccionan entre el grupo formado por hidrógeno y un alquilo C₁-C₁₁, preferiblemente metilo;

o bien

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

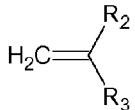


- 10 en donde:

- los asteriscos (*) representan los enlaces con los átomos de oxígeno;

- $R'''2$ se selecciona entre el grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un aralquilo C₇-C₁₈ y alquilo C₂-C₁₈, preferiblemente un arilo C₆-C₁₈;

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



(II)

- 15

en donde:

- R_2 se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;

- R_3 se selecciona del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un arilo C₆-C₁₈ sustituido con un grupo R'3, -C(O)-O-R'3, -O-R'3, -S-R'3 y -C(O)-N(H)-R'3 con R'3 un grupo alquilo C₁-C₃₀;

- 20 iii) al menos una fuente de radicales libres.

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

Por "fuente de radicales libres" se entiende un compuesto químico que permite generar una especie química que tiene uno o más electrones despareados en su capa externa. El experto en la técnica puede utilizar cualquier fuente de radicales libres conocida per se y adecuada para los procedimientos de polimerización, en particular la polimerización radicálica controlada. Entre las fuentes de radicales libres, se prefieren, a modo ilustrativo, el peróxido de benzoilo, el peróxido de terc-butilo, los compuestos diazoicos tales como el azobisisobutironitrilo, los compuestos peroxigenados tales como los persulfatos o peróxido de hidrógeno, los sistemas redox tales como la oxidación de Fe²⁺, mezclas de persulfato/metabisulfito de sodio, o ácido ascórbico/peróxido de hidrógeno o incluso compuestos escindibles fotoquímicamente o mediante radiaciones ionizantes, por ejemplo rayos ultravioleta o mediante radiaciones beta o gamma.

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

Por "agente de transferencia de cadena" también se entiende un compuesto cuyo objetivo es limitar el crecimiento de

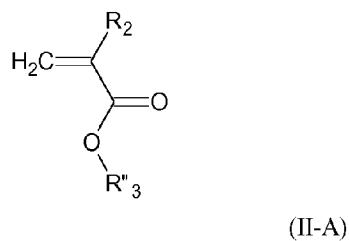
las cadenas macromoleculares que se están formando mediante la adición de moléculas de monómero y el inicio de nuevas cadenas, lo que permite limitar las masas moleculares finales, o incluso controlarlas. Este tipo de agente de transferencia se utiliza en la telomerización. Un agente de transferencia preferido es la cisteamina.

El procedimiento de preparación de un copolímero aleatorio polidiol puede comprender:

- 5 - al menos una etapa de polimerización (a) como se ha definido anteriormente, en donde los monómeros M1 y M2 se seleccionan con X_1 y X_2 diferentes de hidrógeno, y además
- al menos una etapa de desprotección (b) de las funciones diol del copolímero obtenido al final de la etapa (a), para obtener un copolímero en donde X_1 y X_2 son iguales y son un átomo de hidrógeno.

10 En una realización, la etapa de polimerización (a) comprende poner en contacto al menos un monómero M1 con al menos dos monómeros M2 que tienen grupos R_3'' diferentes.

En esta realización, uno de los monómeros M2 tiene la fórmula general (II-A):

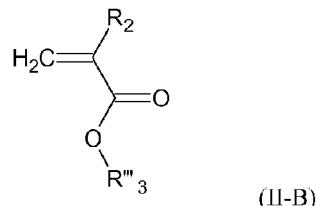


en donde:

- R_2 se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;

15 - R_3'' es un grupo alquilo C₁-C₁₄;

y el otro monómero M2 tiene la fórmula general (II-B):



en donde:

- R_2 se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;

20 - R_3''' es un grupo alquilo C₁₅-C₃₀.

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

- Propiedades de los copolímeros polidioles A1.

Los copolímeros aleatorios polidioles A1 son copolímeros tipo peine.

25 Por "copolímeros tipo peine" se entiende un copolímero que dispone de una cadena principal (también llamada esqueleto) y cadenas laterales. Las cadenas laterales cuelgan a un lado y otro de la cadena principal. La longitud de cada cadena lateral es menor que la longitud de la cadena principal. La figura 2 representa esquemáticamente un polímero tipo peine.

30 Los copolímeros A1 presentan un esqueleto de funciones polimerizables, en particular un esqueleto de funciones metacrilato, y una mezcla de cadenas laterales hidrocarbonadas sustituidas o no con funciones diol.

Como los monómeros de fórmula (I) y (II) tienen funciones polimerizables de reactividad igual o sustancialmente igual, se obtiene un copolímero cuyos monómeros que tienen funciones diol están estadísticamente distribuidos a lo largo del esqueleto del copolímero con respecto a los monómeros cuyas cadenas de alquilo no están sustituidas con funciones diol.

Los copolímeros aleatorios polidíoles A1 tienen la ventaja de ser sensibles a estímulos externos, tales como temperatura, presión y velocidad de cizalladura; esta sensibilidad se traduce en un cambio de propiedades. En respuesta a un estímulo, la conformación en el espacio de las cadenas del copolímero se modifica y las funciones diol se vuelven más o menos accesibles a las reacciones de asociación, que pueden generar reticulación, así como a las reacciones de intercambio. Estos procedimientos de asociación e intercambio son reversibles. El copolímero A1 es un copolímero termosensible, es decir, es sensible a los cambios de temperatura.

Ventajosamente, las cadenas laterales del copolímero aleatorio polidíol A1 tienen una longitud media que va de 8 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 15 átomos de carbono. Por "longitud media de la cadena lateral" se entiende la longitud media de las cadenas laterales de cada monómero que constituye el copolímero. El experto en la técnica sabe cómo obtener esta longitud media seleccionando adecuadamente los tipos y la relación de monómeros que constituyen el copolímero aleatorio polidíol. La elección de esta longitud media de cadena permite obtener un polímero soluble en un medio hidrófobo, cualquiera que sea la temperatura a la que se disuelve el copolímero. Por tanto, el copolímero A1 es miscible en un medio hidrófobo. Por "medio hidrófobo" se entiende un medio que no tiene o tiene muy poca afinidad por el agua, es decir, que no es miscible en agua o en un medio acuoso.

15 Ventajosamente, el copolímero aleatorio polidíol A1 tiene un porcentaje en moles de monómero M1 de fórmula (I) en dicho copolímero que va de 1 a 30%, preferiblemente de 5 a 25%, más preferiblemente que va de 9 a 21%.

En una realización preferida, el copolímero aleatorio polidíol A1 tiene un porcentaje en moles de monómero M1 de fórmula (I) en dicho copolímero que va de 1 a 30%, preferiblemente de 5 a 25%, más preferiblemente que va de 9 a 21%, un porcentaje en moles de monómero M2 de fórmula (II-A) que va de 8 a 92% y un porcentaje en moles de monómero M2 de fórmula (II-B) que va de 0,1 a 62%. El porcentaje en moles de monómeros en el copolímero resulta directamente del ajuste de las cantidades de monómeros utilizados para la síntesis del copolímero.

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

30 Ventajosamente, el copolímero aleatorio polidíol A1 tiene un grado de polimerización medio en número que va de 100 a 2000, preferiblemente de 150 a 1000. De manera conocida, el grado de polimerización se controla usando una técnica de polimerización radicálica controlada, una técnica de telomerización o ajustando la cantidad de fuente de radicales libres cuando los copolímeros de la invención se preparan mediante polimerización radicálica convencional.

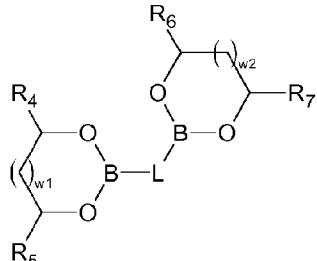
35 Ventajosamente, el copolímero aleatorio polidíol A1 tiene un índice de polidispersidad (I_p) que va de 1,05 a 3,75; preferiblemente que va de 1,10 a 3,45. El índice de polidispersidad se obtiene mediante medición de cromatografía de exclusión por tamaño utilizando una calibración de poliestireno.

40 Ventajosamente, el copolímero aleatorio polidíol A1 tiene una masa molar media en número que va de 10.000 a 400.000 g/mol, preferiblemente de 25.000 a 150.000 g/mol, obteniéndose la masa molar media en número mediante medición por cromatografía de exclusión por tamaño usando una calibración de poliestireno.

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

40 - Compuesto A2 diéster borónico

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



(III)

en donde:

- w_1 y w_2 , iguales o diferentes son números enteros seleccionados entre 0 y 1,

- R_4 , R_5 , R_6 y R_7 , iguales o diferentes, se seleccionan entre el grupo formado por hidrógeno y un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 14 átomos de carbono;

5 - L es un grupo de unión divalente seleccionado entre el grupo formado por un arilo C_6-C_{18} , un aralquilo C_7-C_{24} y una cadena hidrocarbonada C_2-C_{24} , preferiblemente un arilo C_6-C_{18} .

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

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

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

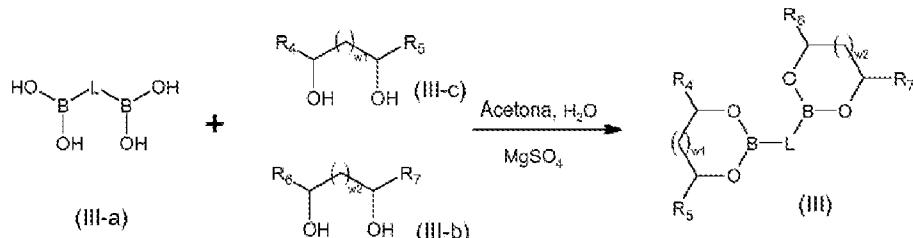
15 - w_1 y w_2 , iguales o diferentes son números enteros seleccionados entre 0 y 1;

- R_4 y R_6 son iguales y son átomos de hidrógeno;

- R_5 y R_7 son iguales y son un grupo hidrocarbonado, preferiblemente un alquilo lineal, que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 16 átomos de carbono;

- L es un grupo de unión divalente y es un arilo C_6-C_{18} , preferiblemente fenilo.

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



Esquema 4

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

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

En el contexto de la presente invención, el compuesto de fórmula general (III-a) se disuelve, en presencia de agua, en un disolvente polar tal como acetona. La presencia de agua permite desplazar los equilibrios químicos entre las moléculas de ácido borónico de fórmula (III-a) y las moléculas de boroxina obtenidas a partir de los ácidos borónicos de fórmula (III-a). En efecto, es bien sabido que los ácidos borónicos pueden formar espontáneamente moléculas de boroxina a temperatura ambiente. Sin embargo, la presencia de moléculas de boroxina no es deseable en el contexto de la presente invención.

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

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

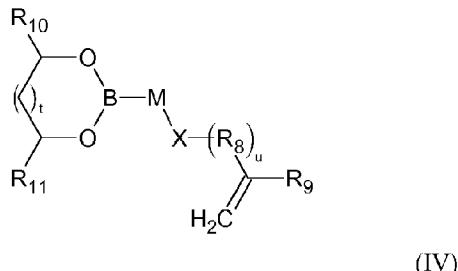
40 El experto en la técnica sabe adaptar las cantidades de reactivos de fórmula (III-b) y/o (III-c) y de fórmula (III-a) para obtener el producto de fórmula (III).

- Compuesto A2 copolímero de éster borónico

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

- Monómero M3 de fórmula (IV)

El monómero M3 del compuesto A2 copolímero aleatorio de éster borónico tiene la fórmula general (IV) en donde:



en donde:

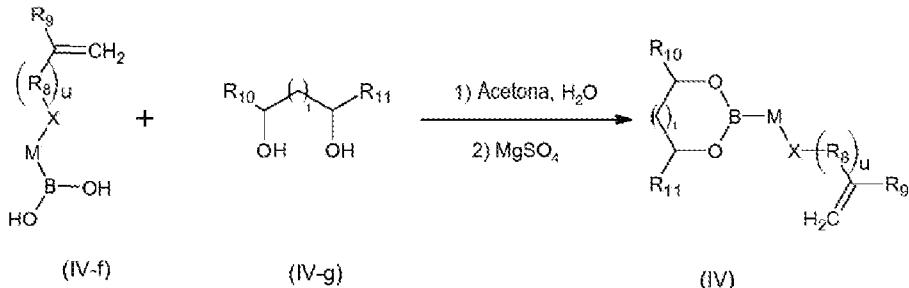
- t es un número entero igual a 0 o 1;
 - u es un número entero igual a 0 o 1;
 - M y R₈ son grupos de unión divalentes, iguales o diferentes, y se seleccionan entre el grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un aralquilo C₇-C₂₄ y alquilo C₂-C₂₄, preferiblemente un arilo C₆-C₁₈;
 - X es una función seleccionada entre el grupo formado por -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'₄)- y -O- con R'₄ una cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 15 átomos de carbono;
 - R₉ se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃; preferiblemente -H y -CH₃;
 - R₁₀ y R₁₁, iguales o diferentes, se seleccionan entre el grupo formado por hidrógeno y una cadena hidrocarbonada que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 12 átomos de carbono;
- 10 Por "alquilo C₂-C₂₄" se entiende una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada, que comprende de 2 a 24 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada es lineal. Preferiblemente la cadena hidrocarbonada comprende de 6 a 16 átomos de carbono.
- 15 Por "cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 15 átomos de carbono" se entiende un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado, que comprende de 1 a 15 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada es un grupo alquilo lineal. Preferiblemente, comprende de 1 a 8 átomos de carbono.
- 20 Por "cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 24 átomos de carbono" se entiende un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado, que comprende de 1 a 24 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada es un grupo alquilo lineal. Preferiblemente, comprende de 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 12 átomos de carbono.
- 25 Por "cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 15 átomos de carbono" se entiende un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado, que comprende de 1 a 15 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada es un grupo alquilo lineal. Preferiblemente, comprende de 1 a 8 átomos de carbono.
- 30 En una realización de la invención, el monómero M3 tiene la fórmula general (IV) en donde:
- t es un número entero igual a 0 o 1;
 - u es un número entero igual a 0 o 1;
 - M y R₈ son grupos de unión divalentes y son diferentes, M es un arilo C₆-C₁₈, preferiblemente fenilo, R₈ es un aralquilo C₇-C₂₄, preferiblemente bencilo;
 - X es una función seleccionada entre el grupo formado por -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)- y -O-, preferiblemente -C(O)-O- u -O-C(O)-;
 - R₉ se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃, preferiblemente -H;
 - R₁₀ y R₁₁ son diferentes, uno de los grupos R₁₀ o R₁₁ es H y el otro grupo R₁₀ o R₁₁ es una cadena hidrocarbonada, preferiblemente un grupo alquilo lineal, que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente

entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 12 átomos de carbono.

- Síntesis del monómero M3 de fórmula (IV)

En todos los esquemas presentados a continuación, a menos que se indique lo contrario, las variables R_{10} , R_{11} , M , u , t , X , R_8 , R'_4 y R_9 tienen la misma definición que en la fórmula (IV) anterior.

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



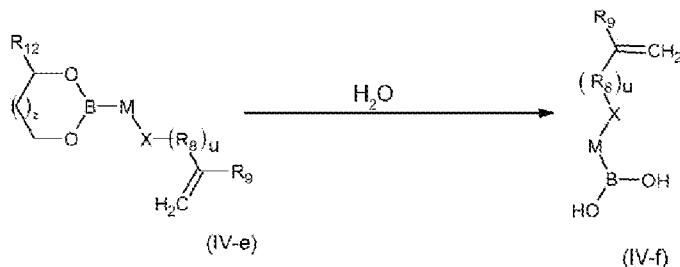
Esquema 5

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

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

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

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

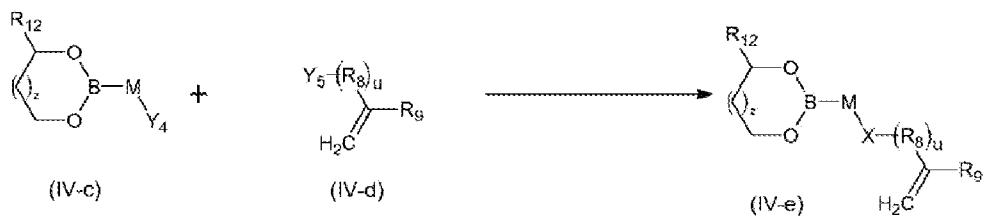


Esquema 6

- 20 con

- z un número entero igual a 0 o 1;
- R_{12} se selecciona entre el grupo formado por $-H$, $-CH_3$ y $-CH_2-CH_3$;
- u , X , M , R_8 y R_9 tal como se definen anteriormente.

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



Esquema 7

con

- z, u, R₁₂, M, R'₄, R₉ y R₈ como se definen anteriormente;

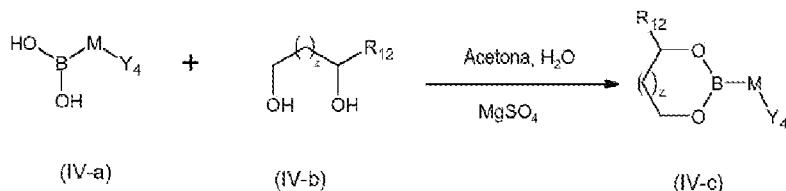
y en este esquema cuando:

- 5 - X representa -O-C(O)-, entonces Y₄ representa una función alcohol -OH o un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo e Y₅ es una función ácido carboxílico -C(O)-OH;
- X representa -C(O)-O-, entonces Y₄ representa una función ácido carboxílico -C(O)-OH e Y₅ es una función alcohol -OH o un átomo de halógeno, y preferiblemente cloro o bromo;
- 10 - X representa -C(O)-N(H)-, entonces Y₄ representa una función ácido carboxílico -C(O)-OH o una función -C(O)-Hal e Y₅ es una función amina NH₂;
- X representa -N(H)-C(O)-, entonces Y₄ representa una función amina NH₂ e Y₅ es una función ácido carboxílico -C(O)-OH o una función -C(O)-Hal;
- X representa -S-, entonces Y₄ es un átomo de halógeno e Y₅ es una función tiol -SH o bien Y₄ es una función tiol -SH e Y₅ es un átomo de halógeno;
- 15 - X representa -N(H)-, entonces Y₄ es un átomo de halógeno e Y₅ es una función amina -NH₂ o bien Y₄ es una función amina -NH₂ e Y₅ es un átomo de halógeno;
- X representa -N(R'₄)-, entonces Y₄ es un átomo de halógeno e Y₅ es una función amina -N(H)(R'₄) o bien Y₄ es una función amina -N(H)(R'₄) e Y₅ es un átomo de halógeno;
- 20 - X representa -O-, entonces Y₄ es un átomo de halógeno e Y₅ es una función alcohol -OH o bien Y₄ es una función alcohol -OH e Y₅ es un átomo de halógeno.

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

- 25 Los compuestos de fórmula (IV-d) están disponibles comercialmente de los proveedores: Sigma-Aldrich[®], TCI[®] y Acros Organics[®].

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



Esquema 8

- 30 con M, Y₄, z y R₁₂ como se definen anteriormente,

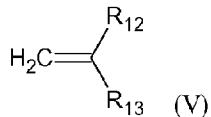
Entre los compuestos de fórmula (IV-b), se prefieren aquellos en donde R₁₂ es metilo y z=0.

Los compuestos de fórmula (IV-a) y (IV-b) están disponibles comercialmente de los siguientes proveedores Sigma-

Aldrich®, Alfa Aesar® y TCI®.

- Monómero M4 de fórmula general (V):

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



5 en donde:

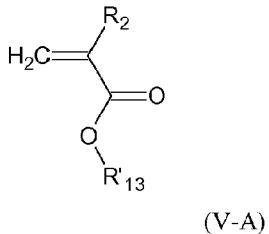
- R_{12} se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃, preferiblemente -H y -CH₃;
- R_{13} se selecciona entre el grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un arilo C₆-C₁₈ sustituido con un grupo R'₁₃, -C(O)-O-R'₁₃; -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ y -C(O)-N(H)-R'₁₃ con R'₁₃ un grupo alquilo C₁-C₂₅.

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

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

15 Preferiblemente R'₁₃ se selecciona entre el grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, preferiblemente un arilo C₆, y -C(O)-O-R'₁₃ con R'₁₃ un grupo alquilo C₁-C₂₅.

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



en donde:

- 20 - R_2 se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃, preferiblemente -H y -CH₃;
- R'_{13} un grupo alquilo C₁-C₂₅, preferiblemente un alquilo lineal C₁-C₂₅, incluso más preferiblemente un alquilo lineal C₅-C₁₅.

- Obtención del monómero M4:

25 Los monómeros de fórmulas (V) y (V-A) son bien conocidos por el experto en la técnica. Son comercializados por Sigma-Aldrich® y TCI®.

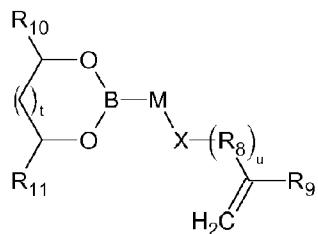
- Síntesis del del compuesto A2 copolímero aleatorio de éster borónico.

El experto en la técnica es capaz de sintetizar los copolímeros aleatorios de éster borónico utilizando sus conocimientos generales. La copolimerización puede iniciarse en masa o en solución en un disolvente orgánico mediante compuestos que generan radicales libres. Por ejemplo, los copolímeros aleatorios de éster borónico se obtienen mediante procedimientos de copolimerización radicálica conocidos, en particular controlada, tales como el método denominado polimerización radicálica controlada por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (en inglés: *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)*) y el método denominado polimerización radicálica controlada por transferencia de átomos (en inglés *Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)*). También se pueden utilizar la polimerización radicálica convencional y la telomerización para preparar los copolímeros de la invención (Moad, G.; Solomon, D. H., *The Chemistry of Radical Polymerization*. 2nd ed.; Elsevier Ltd: 2006; pág. 639; Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; pág. 936)).

Un procedimiento de preparación de un copolímero aleatorio de éster borónico comprende al menos una etapa de

polimerización (a) en donde se pone en contacto al menos:

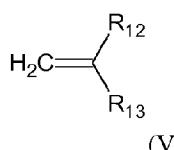
i) un primer monómero M3 de fórmula general (IV):



(IV)

en donde:

- 5 - t es un número entero igual a 0 o 1;
 - u es un número entero igual a 0 o 1;
 - M y R₈ son grupos de unión divalentes, iguales o diferentes, y se seleccionan entre el grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un aralquilo C₇-C₂₄ y un alquilo C₂-C₂₄, preferiblemente un arilo C₆-C₁₈;
- 10 - X es una función elegida entre el grupo formado por -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R')₄- y -O- con R'₄ una cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 15 átomos de carbono;
 - R₉ se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃; preferiblemente -H;
 - R₁₀ y R₁₁, iguales o diferentes, se seleccionan entre el grupo formado por hidrógeno y una cadena hidrocarbonada que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 12 átomos de carbono;
- 15 ii) al menos un segundo monómero M4 de fórmula general (V):



(V)

en donde:

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

iii) al menos una fuente de radicales libres.

El procedimiento puede comprender además iv) al menos un agente de transferencia de cadena.

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

- 25 Las fuentes de radicales y los agentes de transferencia son los que se han descrito para la síntesis de copolímeros aleatorios polidioles. Las preferencias descritas para las fuentes de radicales y los agentes de transferencia también se aplican a este procedimiento.

 - Propiedades de los compuestos A2 copolímeros aleatorios de éster borónico

Ventajosamente, la cadena formada por la secuencia de los grupos R₁₀, M, (R₈)_u con u, un número entero igual a 0 o 1, y X del monómero M3 de fórmula general (IV) tiene un número total de átomos de carbono que va de 8 a 38, preferiblemente que va de 10 a 26.

Ventajosamente, las cadenas laterales del copolímero aleatorio de éster borónico tienen una longitud media superior a 8 átomos de carbono, preferiblemente que va de 11 a 16. Esta longitud de cadenas permite solubilizar el copolímero aleatorio de éster borónico en un medio hidrófobo. Por "longitud media de cadena lateral" se entiende la longitud media de las cadenas laterales de cada monómero que constituye el copolímero. El experto en la técnica sabe cómo obtener

esta longitud media seleccionando apropiadamente los tipos y las relaciones de monómeros que constituyen el copolímero aleatorio de éster borónico.

Ventajosamente, el copolímero aleatorio de éster borónico tiene un porcentaje en moles de monómero de fórmula (IV) en dicho copolímero que va de 0,25 a 20%, preferiblemente de 1 a 10%.

5 Ventajosamente, el copolímero aleatorio de éster borónico tiene un porcentaje en moles de monómero de fórmula (IV) en dicho copolímero que va de 0,25 a 20%, preferiblemente de 1 a 10% y un porcentaje en moles de monómero de fórmula (V) en dicho copolímero que va de 80 a 99,75 %, preferiblemente de 90 a 99%.

Ventajosamente, el copolímero aleatorio de éster borónico tiene un grado de polimerización medio en número que va de 50 a 1500, preferiblemente de 80 a 800.

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

Ventajosamente, el copolímero aleatorio de éster borónico tiene una masa molar media en número que va de 10.000 a 200.000 g/mol, preferiblemente de 25.000 a 100.000 g/mol. Estos valores se obtienen mediante cromatografía de exclusión por tamaño utilizando tetrahidrofurano como eluyente y una calibración de poliestireno.

- Características de las nuevas composiciones de la invención.

Las composiciones de la invención que resultan de la mezcla de al menos un copolímero aleatorio polidiol A1 tal como se define anteriormente y al menos un compuesto A2 tal como se define anteriormente tienen propiedades reológicas muy variadas según la proporción de los compuestos A1 y A2 utilizados.

20 Los copolímeros aleatorios polidioles A1 y los compuestos A2 tal como se definen anteriormente tienen la ventaja de ser asociativos y de intercambiar enlaces químicos de manera termorreversible, en particular en un medio hidrófobo, en particular en un medio hidrófobo apolar.

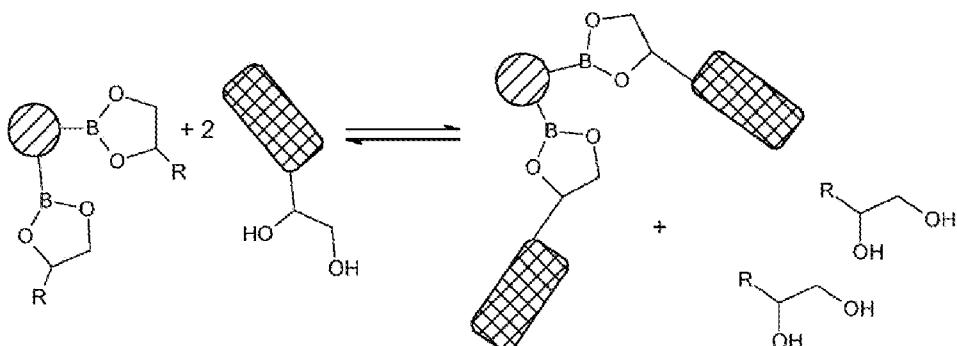
En determinadas condiciones, los copolímeros aleatorios polidioles A1 y los compuestos A2 definidos anteriormente se pueden reticular.

25 Los copolímeros aleatorios polidioles A1 y los compuestos A2 tienen también la ventaja de ser intercambiables.

Por "asociativo" se entiende que se establecen enlaces químicos covalentes de tipo éster borónico entre los copolímeros aleatorios polidioles A1 y los compuestos A2 que comprenden al menos dos funciones éster borónico. La figura 4 ilustra polímeros asociativos. Según la funcionalidad de los polidioles A1 y los compuestos A2 y según la composición de las mezclas, la formación de enlaces covalentes entre los polidioles A1 y los compuestos A2 puede conducir o no a la formación de una red polimérica tridimensional.

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

35 Por "intercambiable" se entiende que los compuestos son capaces de intercambiar enlaces químicos entre ellos sin que se modifique el número total de funciones químicas. Los enlaces éster borónico de los compuestos A2 así como los enlaces éster borónico formados por asociación de los copolímeros aleatorios polidioles A1 y los compuestos A2 se pueden intercambiar con funciones diol presentes en la composición para formar nuevos ésteres borónicos y nuevas funciones diol sin afectar al número total de funciones éster borónico y de funciones diol. La reacción de intercambio químico (transesterificación) se ilustra en el siguiente esquema de reacción 9:



Esquema 9

con:

- R un grupo químico del compuesto A2,
- el círculo rayado simboliza el resto de la estructura química del compuesto A2,
- el rectángulo cuadriculado representa el resto de la estructura química del polímero aleatorio polidiol A1.

5 Los enlaces éster borónico de los compuestos A2, así como los enlaces éster borónico formados por asociación de los copolímeros aleatorios polidiolos A1 y los compuestos A2 también pueden intercambiarse para formar nuevos ésteres borónicos sin afectar al número total de funciones éster borónico. Este otro procedimiento de intercambio de enlaces químicos se realiza por reacción de metátesis, mediante sucesivos intercambios de las funciones éster borónico en presencia de dioles; este procedimiento se ilustra en la figura 9. El copolímero aleatorio polidiol A1-1, que 10 estaba asociado con el polímero A2-1, ha intercambiado un enlace éster borónico con el copolímero aleatorio de éster borónico A2-2. El copolímero aleatorio polidiol A1-2, que estaba asociado con el polímero A2-2, ha intercambiado un enlace éster borónico con el copolímero aleatorio de éster borónico A2-1; permaneciendo inalterado el número total 15 de enlaces éster borónico en la composición y es igual a 4. El copolímero A1-1 se asocia entonces a la vez con el polímero A2-1 y con el copolímero A2-2. El copolímero A1-2 se asocia entonces a la vez con el copolímero A2-1 y con el copolímero A2-2.

Otro procedimiento de intercambio de enlaces químicos se ilustra en la figura 9, en donde se puede observar que el 20 copolímero aleatorio polidiol A1-1, que estaba asociado con el polímero A2-1, ha intercambiado dos enlaces éster borónico con el copolímero aleatorio de éster borónico A2-2. El copolímero aleatorio polidiol A1-2, que estaba asociado con el polímero A2-2, ha intercambiado dos enlaces éster borónico con el copolímero aleatorio de éster borónico A2-1; el número total de enlaces éster borónico en la composición permanece inalterado y es igual a 4. El copolímero A1-1 está asociado entonces con el polímero A2-2. El copolímero A1-2 está entonces con el polímero A2-1. El copolímero A2-1 se ha intercambiado con el polímero A2-2.

Por "reticulado" se entiende un copolímero en forma de una red obtenido mediante el establecimiento de puentes entre las cadenas macromoleculares del copolímero. Estas cadenas conectadas entre sí están distribuidas en su mayoría 25 en las tres dimensiones del espacio. Un copolímero reticulado forma una red tridimensional. En la práctica, la formación de una red de copolímero se garantiza mediante un ensayo de solubilidad. Se puede garantizar que se ha formado una red de copolímero colocando la red de copolímero en un disolvente que se sabe que disuelve copolímeros no reticulados de la misma naturaleza química. Si el copolímero se hincha en lugar de disolverse, el experto en la técnica 30 sabe que se ha formado una red. La figura 3 ilustra este ensayo de solubilidad.

Por "reticulable" se entiende un copolímero que puede ser reticulado.

Por "reticulado de manera reversible" se entiende un copolímero reticulado cuyos puentes se forman mediante una 35 reacción química reversible. La reacción química reversible se puede desplazar en un sentido y otro, produciendo un cambio en la estructura de la red polimérica. El copolímero puede pasar de un estado inicial no reticulado a un estado reticulado (red tridimensional de copolímeros) y de un estado reticulado a un estado inicial no reticulado. En el contexto de la presente invención, los puentes que se forman entre las cadenas de copolímeros son lábiles. Estos puentes 40 pueden formarse o intercambiarse gracias a una reacción química que es reversible. En el contexto de la presente invención, la reacción química reversible es una reacción de transesterificación entre funciones diol de un copolímero aleatorio (copolímero A1) y funciones éster borónico de un agente de reticulación (compuesto A2). Los puentes formados son enlaces de tipo éster borónico. Estos enlaces éster borónico son covalentes y lábiles debido a la reversibilidad de la reacción de transesterificación.

Por "reticulado de manera termorreversible" se entiende un copolímero reticulado gracias a una reacción reversible 45 cuyo desplazamiento en un sentido o en el otro sentido está controlado por la temperatura. El mecanismo de reticulación termorreversible de la composición de la invención se presenta esquemáticamente en la figura 4. De manera inesperada, los autores de la invención observaron que, a baja temperatura, el copolímero polidiol A1 (representado por el copolímero que lleva funciones A en la figura 4) no está o está poco reticulado por los compuestos de éster borónico A2 (representados por el compuesto que lleva las funciones B en la figura 4). Cuando aumenta la temperatura, las funciones diol del copolímero A1 reaccionan con las funciones éster borónico del compuesto A2 por una reacción de transesterificación. Los copolímeros aleatorios polidiolos A1 y los compuestos A2 que comprenden al menos dos funciones éster borónico se unen entonces entre sí y pueden intercambiarse. Según la funcionalidad de 50 los polidiolos A1 y de los compuestos A2 y según la composición de las mezclas, se puede formar un gel en el medio, en particular cuando el medio es apolar. Cuando la temperatura disminuye de nuevo, se rompen los enlaces éster borónico entre los copolímeros aleatorios polidiolos A1 y los compuestos A2 y, llegado el caso, la composición pierde su carácter gelificado.

55 La cantidad de enlaces éster borónico (o enlace éster borónico) que pueden establecerse entre los copolímeros aleatorios polidiolos A1 y los compuestos A2 es ajustada por el experto en la técnica mediante una selección apropiada del copolímero aleatorio polidiol A1, el compuesto A2 y la composición de la mezcla.

Además, el experto en la técnica sabe seleccionar la estructura del compuesto A2 en función de la estructura del copolímero aleatorio A1. Preferiblemente, cuando en el copolímero aleatorio A1 comprende al menos un monómero M1 en donde $y = 1$, entonces el compuesto A2 de fórmula general (III) o el copolímero A2 que comprende al menos un monómero M3 de fórmula (IV) se seleccionará preferiblemente con $w_1 = 1$, $w_2 = 1$ y $t = 1$, respectivamente.

5 Ventajosamente, el contenido de copolímero aleatorio A1 en la composición va de 0,1% a 99,5% en peso con respecto al peso total de la composición, preferiblemente va de 0,25% a 80% en peso con respecto al peso total de la composición final, más preferiblemente de 1% a 50% en peso con respecto al peso total de la composición final.

10 Ventajosamente, el contenido de compuesto A2 en la composición va de 0,1% a 99,5% en peso con respecto al peso total de la composición, preferiblemente va de 0,25% a 80% en peso con respecto al peso total de la composición final, de manera más preferida preferiblemente de 0,5% a 50% en peso con respecto al peso total de la composición final.

En una realización, el contenido de copolímero aleatorio A1 en la composición va de 0,5 a 99,5 % en peso con respecto al peso total de la composición y el contenido de compuesto A2, en particular de copolímero aleatorio de éster borónico en la composición va de 0,5% a 99,5% en peso con respecto al peso total de la composición.

15 Preferiblemente, la relación en masa entre el compuesto aleatorio polidiol A1 y el compuesto A2 (relación A1/A2) en la composición va de 0,005 a 200, preferiblemente de 0,05 a 20, incluso más preferiblemente de 0,1 a 10.

En una realización, la composición de la invención comprende:

20 - de 0,5% a 40% en peso, con respecto al peso total de la composición, de una mezcla de al menos un copolímero aleatorio polidiol A1 como se define anteriormente y al menos un compuesto A2 como se define anteriormente, preferiblemente comprendiendo la mezcla de 0,5% a 99,5% en peso del copolímero aleatorio A1 con respecto al peso total de la mezcla y de 0,5% a 99,5% en peso del compuesto A2, en particular de copolímero aleatorio de éster borónico, con respecto al peso total de la mezcla;

- de 60% a 99,5% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un medio hidrófobo.

En una realización, la composición de la invención consiste esencialmente en:

25 - de 0,5% a 40% en peso, con respecto al peso total de la composición, de una mezcla de al menos un copolímero aleatorio polidiol A1 como se define anteriormente y al menos un compuesto A2 como se define anteriormente, preferiblemente comprendiendo la mezcla de 0,5% a 99,5% de peso del copolímero aleatorio A1 con respecto al peso total de la mezcla y de 0,5% a 99,5% en peso del compuesto A2, en particular de copolímero aleatorio de éster borónico, con respecto al peso total de la mezcla;

30 - de 60% a 99,5% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un medio hidrófobo.

35 En una realización, la composición de la invención está en forma de una composición madre. Por "composición madre" se entiende una composición a partir de la cual un experto en la técnica puede preparar soluciones hijas tomando una cierta cantidad de solución madre complementada con la adición de una cantidad necesaria de diluyente (disolvente u otro) para obtener una concentración deseada. Por lo tanto, una composición hija se obtiene por dilución de una composición madre.

Un medio hidrófobo puede ser un disolvente, un aceite mineral, un aceite natural, un aceite sintético.

40 En una realización, la composición de la invención puede comprender además al menos un aditivo seleccionado entre el grupo formado por termoplásticos, elastómeros, elastómeros termoplásticos, polímeros termoendurecibles, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras, antioxidantes, aditivos para lubricantes, agentes de compatibilidad, agentes antiespumantes, aditivos dispersantes, promotores de adherencia y estabilizantes.

- Procedimiento de preparación de las nuevas composiciones de la invención.

Las nuevas composiciones de la invención se preparan por medios bien conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, es suficiente que el experto en la técnica:

45 - tome una cantidad deseada de una solución que comprende el copolímero aleatorio polidiol A1 como se define anteriormente;

- tome una cantidad deseada de una solución que comprende el compuesto A2 como se define anteriormente;

- mezcle las dos soluciones tomadas para obtener la composición de la invención.

El experto en la técnica también sabe cómo ajustar los diversos parámetros de la composición de la invención para obtener o bien una composición en donde el copolímero aleatorio polidiol A1 y el compuesto A2, en particular el

copolímero aleatorio de éster borónico, están asociados o bien una composición en donde el copolímero aleatorio polidiol A1 y el compuesto A2, en particular el copolímero aleatorio de éster borónico, están reticulados. Por ejemplo, el experto en la técnica sabe ajustar en particular:

- el porcentaje en moles de monómero M1 que lleva funciones diol en el copolímero aleatorio polidiol A1;
- 5 - el porcentaje en moles de monómero M3 que lleva funciones éster borónico en el copolímero aleatorio de éster borónico A2;
- la longitud media de las cadenas laterales del copolímero aleatorio polidiol A1;
- la longitud media de las cadenas laterales del copolímero aleatorio de éster borónico A2;
- la longitud del monómero M3 del copolímero aleatorio de éster borónico A2;
- 10 - la longitud del compuesto diéster borónico A2;
- el grado de polimerización medio en número de los copolímeros aleatorios polidiol A1 y los copolímeros aleatorios de éster borónico A2;
- el porcentaje en masa del copolímero aleatorio polidiol A1;
- el porcentaje en masa del compuesto diéster borónico A2;
- 15 - el porcentaje en masa del copolímero aleatorio de éster borónico A2;
- ...
- Uso de las nuevas composiciones de la invención.

Las composiciones de la invención se pueden utilizar en todas las soluciones cuya viscosidad varía en función de la temperatura. Las composiciones de la invención permiten espesar un fluido y controlar su viscosidad. Los copolímeros aleatorios polidioles A1, los compuestos A2 y las composiciones se pueden usar en campos tan variados como la recuperación mejorada de petróleo, la industria papelera, pinturas, aditivos alimentarios y formulaciones cosméticas o farmacéuticas.

Por ejemplo, las composiciones de la invención se pueden añadir a composiciones para lubricar piezas mecánicas. De hecho, las nuevas composiciones de la invención cuando se introducen en un aceite base tienen un comportamiento inverso con respecto a un cambio de temperatura en comparación con el comportamiento del aceite base y los aditivos reológicos de tipo polímero de la técnica anterior. A diferencia del aceite base que se fluidifica a medida que aumenta la temperatura, las composiciones de la presente invención tienen la ventaja de espesarse a medida que aumenta la temperatura. La formación de enlaces covalentes reversibles permite aumentar (de manera reversible) la masa en moles de los polímeros y por tanto limita la caída de la viscosidad del aceite base a altas temperaturas. Ventajosamente, así la viscosidad de la composición lubricante se controla y depende menos de las fluctuaciones de temperatura.

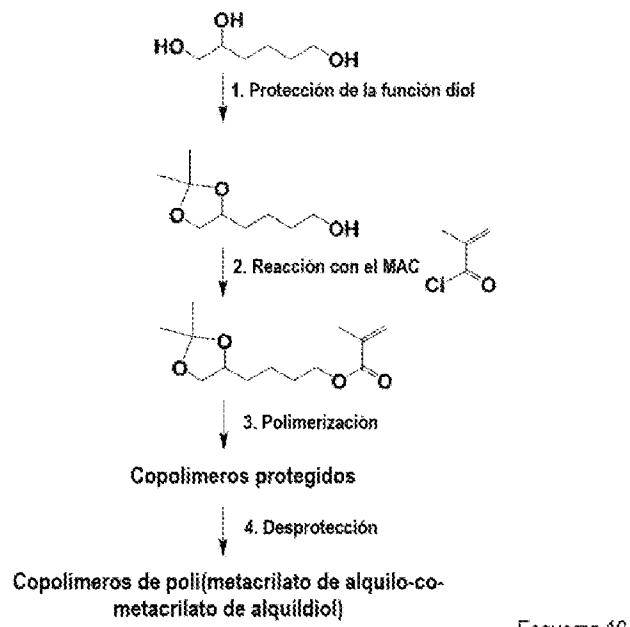
Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

1 Síntesis de copolímeros aleatorios A1 polimetacrilatos portadores de función diol

35 1.1: A partir de un monómero portador de una función diol protegida en forma cetal

En una realización, el copolímero aleatorio A1 de la invención se obtiene según el siguiente esquema de reacción 10:



Esquema 10

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

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

5 1^a etapa:

En un matraz de 1 L se introducen 42,1 g (314 mmol) de 1,2,6-hexanotriol (1,2,6-HexTri). Se añaden 5,88 g de tamices moleculares (4°A) seguido de 570 ml de acetona. A continuación, se añaden lentamente 5,01 g (26,3 mmol) de ácido para-toluenosulfónico (pTSA). El medio de reacción se deja con agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Despues se añaden 4,48 g (53,3 mmol) de NaHCO₃. El medio de reacción se deja con agitación durante 3 horas a temperatura ambiente antes de filtrarlo. Despues el filtrado se concentra al vacío mediante un rotavapor hasta obtener una suspensión de cristales blancos. A esta suspensión se le añaden entonces 500 ml de agua. La solución así obtenida se extrae con 4 x 300 ml de diclorometano. Las fases orgánicas se combinan y se secan sobre MgSO₄. A continuación, el disolvente se evapora completamente al vacío a 25°C mediante un rotavapor.

2^a etapa:

15 Despues, el producto así obtenido se introduce en un matraz de 1 L equipado con un embudo de adición. El material de vidrio utilizado se secó previamente durante la noche en una estufa regulada por termostato a 100°C. A continuación, se introducen en el matraz 500 ml de diclorometano anhídrido seguido de 36,8 g (364 mmol) de trietilamina. Se introduce en el embudo de adición una solución de 39,0 g (373 mmol) de cloruro de metacrililo (MAC) en 50 ml de diclorometano anhídrido. Luego se pone el matraz en un baño de hielo para bajar la temperatura del medio de reacción a aproximadamente 0°C. Se añade entonces gota a gota la solución de cloruro de metacrililo con agitación fuerte. Una vez completada la adición del cloruro de metacrililo, el medio de reacción se deja con agitación durante 1 hora a 0°C, luego durante 23 horas a temperatura ambiente. Despues se transfiere el medio de reacción a un matraz Erlenmeyer de 3 L y se añade 1 L de diclorometano. Despues, la fase orgánica se lava sucesivamente con 4 x 300 ml de agua, 6 x 300 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,5 M, 6 x 300 ml de una solución acuosa saturada de NaHCO₃ y nuevamente 4 x 300 ml de agua. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄, se filtra y luego se concentra al vacío utilizando un rotavapor para dar 64,9 g (rendimiento 85,3%) de monómero diol protegido en forma de un líquido amarillo claro cuyas características son las siguientes:

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

1.1.2 Síntesis de copolímeros de metacrilato según la invención que llevan funciones diol.

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

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

Más precisamente, la síntesis del copolímero se realiza según el siguiente protocolo:

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

15 Se obtiene así un copolímero que tiene una masa molar media en número (M_n) de 41.000 g/mol, un índice de polidispersidad (Ip) de 1,22 y un grado de polimerización medio en número (DP_n) de 167. Estos valores se obtienen respectivamente mediante cromatografía de exclusión por tamaño utilizando tetrahidrofurano como eluyente y una calibración de poliestireno y siguiendo la conversión de monómeros durante la copolimerización.

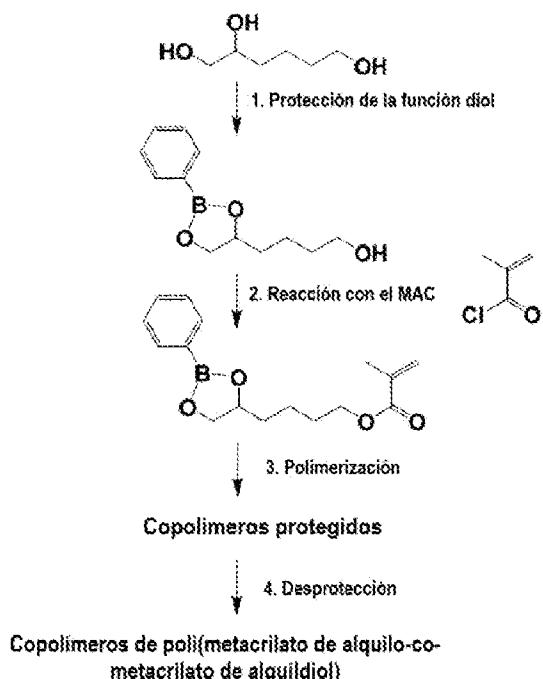
La desprotección del copolímero se realiza según el siguiente protocolo:

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

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

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

En otra realización, el copolímero aleatorio A1 de la invención se obtiene según el siguiente esquema de reacción 11:



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

1^a etapa:

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

10 2^a etapa:

El líquido amarillo claro así obtenido en la etapa anterior se introduce después en un matraz de 1 L equipado en la parte superior con un embudo de adición. El material de vidrio utilizado se había secado previamente durante una noche en una estufa regulada con termostato a 100°C. Después, se introducen en el matraz 90 ml de diclorometano anhídrido seguido de 6,92 g (68,4 mmol) de trietilamina. Se introduce en el embudo de adición una solución de 5,82 g (55,7 mmol) de cloruro de metacrililo (MAC) en 10 ml de diclorometano anhídrido. Luego se pone el matraz en un baño de hielo para bajar la temperatura del medio de reacción a aproximadamente 0°C. Después, se añade gota a gota la solución de cloruro de metacrililo con agitación fuerte. Una vez finalizada la adición del cloruro de metacrililo, el medio de reacción se deja con agitación durante 1 hora a 0°C y luego durante 17 horas a temperatura ambiente. Después se transfiere el medio de reacción a un matraz Erlenmeyer de 500 ml y se añaden 300 ml de diclorometano.

20 Después, la fase orgánica se lava sucesivamente con 4 x 100 ml de agua, 4 x 100 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,1 M, 4 x 100 ml de una solución acuosa saturada de NaHCO₃ y nuevamente 4 x 100 ml de agua. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄, se filtra y luego se concentra al vacío utilizando un rotavapor para dar 11,6 g (rendimiento de 89%) de monómero diol protegido en forma de un líquido de color amarillo claro cuyas características son las siguientes:

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

30 1.2.2 Síntesis de copolímeros de metacrilato según la invención que llevan funciones diol.

La síntesis de copolímeros de metacrilato que llevan funciones diol según la invención se realiza en dos etapas (etapas 3 y 4 del esquema 11):

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

35 - Desprotección del copolímero.

Los siguientes procedimientos describen la síntesis de un copolímero de poli(metacrilato de alquilo-co-metacrilato de alquildiol) que contiene aproximadamente 10% en moles de unidades de monómero diol, y que tiene una longitud media de las cadenas de alquilo colgantes de 13,8 átomos de carbono.

La síntesis del polímero se realiza según el siguiente protocolo:

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

50 Se obtiene así un copolímero que tiene una masa molar media en número (M_n) de 70.400 g/mol, un índice de polidispersidad (Ip) de 3,11 y un grado de polimerización medio en número (DP_n) de 228. Estos valores se obtienen respectivamente mediante cromatografía de exclusión por tamaño utilizando tetrahidrofurano como eluyente y una calibración de poliestireno y siguiendo la conversión de monómeros durante la copolimerización.

La desprotección del copolímero se realiza según el siguiente protocolo:

Se introducen 19 g de copolímero obtenido en la etapa anterior y que contiene aproximadamente 10% de función diol

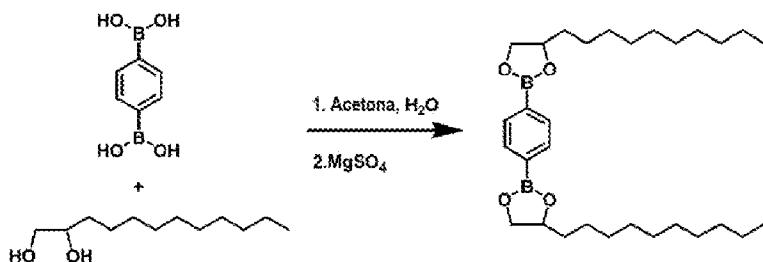
5 protegida en un matraz Erlenmeyer de 1 L. Se añaden 250 ml de diclorometano y 30 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico. El medio de reacción se agita durante 24 horas a temperatura ambiente antes de verterlo gota a gota en 1 L de solución acuosa de hidróxido de sodio (pH = 10) y luego se agita nuevamente durante 24 horas a temperatura ambiente. Durante todo este periodo de agitación, el medio de reacción está compuesto de dos fases. La fase orgánica se recupera usando un embudo de decantación y el polímero precipita en metanol frío. El polímero así obtenido se redissuelve en 100 ml de diclorometano con el fin de que precipite de nuevo en metanol frío. El polímero se recupera y se seca al vacío a 30°C durante la noche.

10 Se obtiene un copolímero de polí(metacrilato de alquilo-co-metacrilato de alquildiol) que contiene aproximadamente 10% en moles de unidades de monómero diol y que tiene una longitud media de las cadenas de alquilo colgantes de 13,8 átomos de carbono.

2. Síntesis de los compuestos A2 de la invención.

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

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



Esquema 12

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

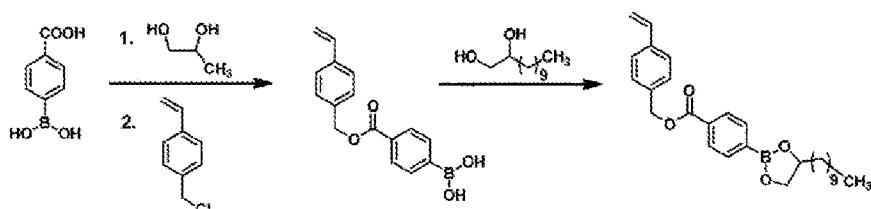
Las características son las siguientes:

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

2.2: Síntesis del copolímero de polí(metacrilato de alquilo-co-monómero de éster borónico)

30 2.2.1 Síntesis del monómero de éster borónico.

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



Esquema 13

El monómero se obtiene según el protocolo de dos etapas:

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

1^a etapa:

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

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

2^a etapa:

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

Las características son las siguientes:

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

En una variante de la síntesis, el monómero de ácido borónico obtenido durante la primera etapa puede protegerse con 1,2-propanodiol en lugar de 1,2-dodecanodiol, siguiendo el siguiente procedimiento:

El monómero de ácido borónico (3,5 g; 12,4 mmol) obtenido durante la primera etapa y 250 ml de acetona se introducen en un matraz Erlenmeyer de 500 L. Se agita el medio de reacción y se añaden gota a gota 1,8 ml (100 mmol) de agua hasta que el monómero de ácido borónico se disuelve completamente. El medio de reacción es entonces transparente y homogéneo. Se añade lentamente al medio de reacción 1,2-propanodiol (1,08 g; 14,2 mmol), seguido de un exceso de sulfato de magnesio con el fin de atrapar el agua introducida inicialmente así como el agua liberada por la condensación entre el monómero de ácido borónico y 1,2-propanodiol. Despues de 2 horas de agitación a temperatura ambiente, se filtra el medio de reacción. Luego se elimina el disolvente del filtrado mediante un rotavapor para dar una mezcla de monómero de éster borónico y 1,2-propanodiol en forma de un sólido amarillo claro.

Las características son las siguientes:

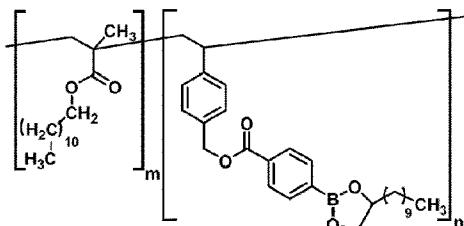
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): monómero de éster borónico: δ: 8,06 (doblete, J = 8 Hz, 2H), 7,87 (doblete, J = 8 Hz, 2H), 7,42 (doblete, J = 2 Hz, 4H), 6,72 (doblete de dobletes, J = 11 Hz y J = 18 Hz, 1H), 5,76 (doblete de dobletes, J = 1 Hz y J = 18 Hz, 1H), 5,35 (singlete, 2H), 5,26 (doblete de dobletes, J = 1 Hz y J = 11 Hz, 1H), 4,77-4,68 (multiplete, 1H), 4,48 (doblete de dobletes, J = 8 Hz y J = 9 Hz, 1H), 3,91 (doblete de dobletes, J = 8 Hz y J = 9 Hz, 1H), 1,42 (doblete, J = 6 Hz, 3H); 1,2-dodecanodiol: δ: 3,66-3,37 (multiplete, aproximadamente 0,26 H), 1,17 (doblete, J = 6 Hz, aproximadamente 0,39 H)

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

55 El copolímero aleatorio A2 de la invención se obtiene según el siguiente protocolo:

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

Se obtiene así un copolímero que tiene la siguiente estructura:



- 10 con $m = 0,96$ y $n = 0,04$.

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

3. Estudios reológicos de formulaciones de polímeros en solución en un aceite base del grupo III según clasificación API.

3.1 Aparatos y protocolos para medir la viscosidad.

- 20 Los estudios reológicos se llevaron a cabo utilizando un reómetro de esfuerzo controlado Couette MCR 501 de la empresa Anton Paar. Las mediciones se realizaron en formulaciones de polímeros en solución en un aceite base del grupo III utilizando una geometría cilíndrica de referencia DG 26.7. La viscosidad se midió en función de la velocidad de cizalladura para un intervalo de temperatura que varía de 10°C a 110°C. Para cada temperatura, se midió la viscosidad del sistema en función de la velocidad de cizalladura de 0,01 a 1000 s⁻¹. Se realizaron mediciones de viscosidad en función de la velocidad de cizalladura a T = 10°C, 20°C, 30°C, 50°C, 70°C, 90°C y 110°C (pasando de 10°C a 110°C) seguidas de nuevas mediciones a 10°C y/o 20°C con el fin de evaluar la reversibilidad de los sistemas. Luego se calculó una viscosidad media para cada temperatura utilizando los puntos de medición situados en la misma meseta.

La viscosidad relativa

$$30 \quad (\eta_{relativa} = \frac{\eta_{solución}}{\eta_{aceite\ base}})$$

también se eligió para representar la evolución de la viscosidad del sistema en función de la temperatura, ya que esta cantidad refleja directamente la compensación por la pérdida de viscosidad natural del aceite base del grupo III de los sistemas poliméricos estudiados.

3.2: Composiciones a base de copolímeros aleatorios polidioles A1 y compuestos A2 de diéster borónico.

- 35 Composiciones ensayadas

Copolímeros A1 :

Se ensayan cuatro copolímeros aleatorios de poli(metacrilato de alquilo-co-metacrilato de alquildiol) de la invención. Son los siguientes copolímeros:

40 - Copolímero A1-1: Este copolímero comprende 20% en moles de monómeros que tienen funciones diol. La longitud media de cadenas laterales es 13,8 átomos de carbono. Su masa molar media en número es 49.600 g/mol. Su índice de polidispersidad es 1,51. Su grado medio de polimerización en número (DP_n) es 167. La masa molar media en número y el índice de polidispersidad se miden mediante cromatografía de exclusión por tamaño usando una calibración de poliestireno.

- Copolímero A1-2: Este copolímero comprende 20% en moles de monómeros que tienen funciones diol. La longitud

media de cadenas laterales es 10,8 átomos de carbono. Su masa molar media en número es 59.700 g/mol. Su índice de polidispersidad es 1,6. Su grado de polimerización medio en número (DP_n) es 196. La masa molar media en número y el índice de polidispersidad se miden mediante cromatografía de exclusión por tamaño usando una calibración de poliestireno.

- 5 - Copolímero A1-3: Este copolímero comprende 10% en moles de monómeros que tienen funciones diol. La longitud media de cadenas laterales es 13,8 átomos de carbono. Su masa molar media en número es 47.800 g/mol. Su índice de polidispersidad es 1,3. Su grado de polimerización medio en número (DP_n) es 198. La masa molar media en número y el índice de polidispersidad se miden mediante cromatografía de exclusión por tamaño usando una calibración de poliestireno.
- 10 - Copolímero A1-4: Este copolímero comprende 10% en moles de monómeros que tienen funciones diol. La longitud media de cadenas laterales es 13,8 átomos de carbono. Su masa molar media en número es 97.100 g/mol. Su índice de polidispersidad es 3,11. Su grado de polimerización medio en número (DP_n) es 228. La masa molar media en número y el índice de polidispersidad se miden mediante cromatografía de exclusión por tamaño usando una calibración de poliestireno.
- 15 Los copolímeros A1-1, A1-2, A1-3 y A1-4 se obtienen según uno de los protocolos descritos en el apartado 1.

Compuesto A2:

El compuesto A2-1 es el diéster borónico obtenido según el protocolo descrito en el apartado 2.1.

Aceite base lubricante

- 20 El aceite base lubricante utilizado en las composiciones a ensayar es un aceite del grupo III de clasificación API, comercializado por SK con la denominación Yubase 4. Tiene las siguientes características:
- su viscosidad cinemática a 40°C medida según la norma ASTM D445 es 19,57 cSt;
 - su viscosidad cinemática medida a 100°C según la norma ASTM D445 es 4,23 cSt;
 - su índice de viscosidad medido según la norma ASTM D2270 es 122;
 - su volatilidad Noack en porcentaje en peso, medida según la norma DIN 51581, es 14,5;
- 25 - Su punto de inflamación (*flash point* en inglés) en grados Celsius medido según la norma ASTM D92 es 230°C;
- Su punto de fluidez (*pour point* en inglés) en grados Celsius medido según la norma ASTM D97 es -15°C.

La composición A (fuera de la invención) se utiliza como referencia.

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

Este polimetacrilato se utiliza como aditivo mejorando el índice de viscosidad.

- 35 Se introducen en un frasco 4,95 g de una formulación que tiene una concentración en masa de 42% de este polimetacrilato en un aceite base del grupo III y 44,6 g de aceite base del grupo III. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C hasta la completa disolución del polimetacrilato.

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

La composición B-1 (fuera de la invención) se obtiene de la siguiente manera:

- Se introducen en un frasco 4,14 g de copolímero polidiol A1-1 y 37,2 g de aceite base del grupo III. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C hasta la completa disolución del polidiol.
- 40 Se obtiene una solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-1.

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

- Se introducen en un frasco 8 g de la solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-1 en el aceite base del grupo III preparada previamente. A esta solución se le añaden 55,8 mg de diéster borónico A2-1. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C hasta la completa disolución del diéster borónico.
- 45 Se obtiene una solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-1 y 20% en moles de diéster borónico A2-1 con

respecto a las funciones diol del copolímero polidiol A1-1.

La composición D-1 (según la invención) se obtiene de la siguiente manera:

Se introducen en un frasco 8 g de la solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-1 en el aceite base del grupo III preparada previamente. A esta solución se le añaden 223 mg de diéster borónico A2-1. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C hasta la completa disolución del diéster borónico.

5 Se obtiene una solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-1 y 80% en moles de diéster borónico A2-1 con respecto a las funciones diol del copolímero polidiol A1-1.

La composición B-2 (fuera de la invención) se obtiene de la siguiente manera:

10 Se introducen en un frasco 6,52 g de copolímero polidiol A1-2 y 58,7 g de aceite base del grupo III. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C hasta la completa disolución del polidiol.

Se obtiene una solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-2.

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

15 Se introducen en un frasco 8 g de la solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-2 en el aceite base del grupo III preparada previamente. A esta solución se le añaden 65,4 mg de diéster borónico A2-1. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90°C hasta la completa disolución del diéster borónico.

Se obtiene una solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-2 y 20% en moles de diéster borónico A2-1 con respecto a las funciones diol del copolímero polidiol A1-2.

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

20 Se introducen en un frasco 8 g de la solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-2 en el aceite base del grupo III preparada previamente. A esta solución se le añaden 262 mg de diéster borónico A2-1. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C hasta la completa disolución del diéster borónico.

Se obtiene una solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-2 y 80% en moles de diéster borónico A2-1 con respecto a las funciones diol del copolímero polidiol A1-2.

La composición B-3 (fuera de la invención) se obtiene de la siguiente manera:

25 Se introducen en un frasco 7,24 g de copolímero polidiol A1-3 y 65,2 g de aceite base del grupo III. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C hasta la completa disolución del polidiol.

Se obtiene una solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-3.

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

30 Se introducen en un frasco 8 g de la solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-3 en el aceite base del grupo III preparada previamente. A esta solución se le añaden 28,2 mg de diéster borónico A2-1. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90°C hasta la completa disolución del diéster borónico.

Se obtiene una solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-3 y 20% en moles de diéster borónico A2-1 con respecto a las funciones diol del copolímero polidiol A1-3.

La composición B-4 (fuera de la invención) se obtiene de la siguiente manera:

35 Se introducen en un frasco 4,99 g de copolímero polidiol A1-4 y 44,4 g de aceite base del grupo III. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C hasta la completa disolución del polidiol.

Se obtiene una solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-4.

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

40 Se introducen en un frasco 6,01 g de la solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-4 en el aceite base del grupo III preparada previamente. A esta solución se le añaden 18,6 mg de diéster borónico A2-1. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C hasta la completa disolución del diéster borónico.

Se obtiene una solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-4 y 20% en moles de diéster borónico A2-1 con respecto a las funciones diol del copolímero polidiol A1-4.

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

Se introducen en un frasco 6,03 g de la solución al 10% en peso de copolímero polidiol A1-4 en el aceite base del grupo III preparada previamente. A esta solución se le añaden 74,7 mg de diéster borónico A2-1. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C hasta la completa disolución del diéster borónico.

5 Se obtiene una solución al 10% en peso de copolímero polidiol A1-4 y 80% en moles de diéster borónico A2-1 con respecto a las funciones diol del copolímero polidiol A1-4.

Resultados obtenidos en reología

El comportamiento reológico de la composición C1-1 se estudió para un intervalo de temperatura de 10°C a 110°C. Los resultados se presentan en la figura 5. La viscosidad dinámica de la composición C1-1 varía a velocidades de cizalladura bajas y para temperaturas inferiores a 50°C. La composición C1-1 se deforma bajo esfuerzo de cizalladura para temperaturas inferiores a 50°C.

10 Para temperaturas superiores a 50°C, la viscosidad dinámica de la composición C1-1 varía muy poco o no varía a velocidades de cizalladura bajas. La composición C1-1 ya no se deforma bajo esfuerzo de cizalladura a estas temperaturas.

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

- La influencia de L_c (longitud media de la cadena lateral colgante)

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

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

- La influencia del porcentaje en moles de monómero diol (% diol)

25 Los copolímeros polidioles A1-1 y A1-3 tienen la misma longitud media de las cadenas de alquilo (L_c), masas molares comparables pero un porcentaje diferente de monómero diol M1 por cadena principal (20% y 10% respectivamente).

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

30 - La influencia de las masas molares y los grados de polimerización (DP_n)

Los polidioles A1-3 y A1-4 tienen el mismo porcentaje de monómero diol M1 por cadena, la misma longitud media de las cadenas de alquilo (L_c) pero masas molares (47.800 g/mol y 97.100 g/mol respectivamente) y grados de polimerización medios en número (DP_n de 198 y 228 respectivamente) significativamente diferentes.

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

3.2: Composiciones a base de copolímeros aleatorios polidioles A1 y compuestos A2 polímeros de éster borónico.

Composiciones ensayadas

Copolímeros A1:

40 Se ensaya un copolímero aleatorio poli(metacrilato de alquilo-co-metacrilato de alquildiol) de la invención. Es el siguiente copolímero:

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

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

Compuesto A2:

El compuesto A2-2 es el polímero de éster borónico obtenido según el protocolo descrito en el apartado 2.2. Este copolímero comprende 4% en moles de monómeros que tienen funciones éster borónico. La longitud media de cadenas laterales es superior a 12 átomos de carbono. Su masa molar media en número es 37.200 g/mol. Su índice de polidispersidad es 1,24. Su grado de polimerización medio en número (DP_n) es 166. La masa molar media en número y el índice de polidispersidad se miden mediante cromatografía de exclusión por tamaño usando una calibración de poliestireno.

Aceite base lubricante

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

La composición A (fuera de la invención) se utiliza como referencia, es la misma que la composición A utilizada en el apartado 3.1.

La composición B (fuera de la invención) se obtiene de la siguiente manera:

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

15 La composición C (según la invención) se obtiene de la siguiente manera:

Se introducen en un frasco 4 g de la solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-1 en el aceite base del grupo III preparada previamente. A esta solución se añaden 76,8 mg de polímero de éster borónico A2-2 y 4 g de aceite base del grupo III. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C hasta la completa disolución del polímero de éster borónico.

20 Se obtiene una solución al 5% en masa de copolímero polidiol A1-1 y 1% en masa de polímero de éster borónico A2-2 con respecto a la masa total de la composición.

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

25 Se introducen en un frasco 6 g de la composición anterior C (es decir una composición que contiene 5% en masa de copolímero polidiol A1-1 y 1% en masa de polímero de éster borónico A2-2 con respecto a la masa total de la composición). A esta solución se añaden 61,9 mg de polímero de éster borónico A2-2. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C hasta la completa disolución del polímero de éster borónico.

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

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

30 Se introducen en un frasco 3 g de la solución al 10% en masa de copolímero polidiol A1-1 en el aceite base del grupo III preparada previamente. A esta solución se añaden 176 mg de polímero de éster borónico A2-2 y 3 g de aceite base del grupo III. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C hasta la completa disolución del polímero de éster borónico.

35 Se obtiene una solución al 5% en masa de copolímero polidiol A1-1 y al 3% en masa de polímero de éster borónico A2-2 con respecto a la masa total de la composición.

Resultados obtenidos en reología

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

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

45 Se estudió la viscosidad relativa de las composiciones A, B, C, D y E. La evolución de la viscosidad relativa de estas composiciones se ilustra en la figura 8. Esta figura indica que los sistemas polidioles/poli(ésteres borónicos) permiten compensar de forma muy significativa la caída de la viscosidad natural del aceite base en función de la temperatura. Además, el efecto obtenido se puede regular variando las concentraciones en masa de los diferentes polímeros en solución en el aceite base III.

4 Síntesis de copolímeros aleatorios A1 poli(estireno-metacrilato de alquildiol)

La síntesis de copolímeros de estireno-metacrilato que llevan funciones diol según la invención se realiza en dos etapas:

- 5 - Copolimerización del monómero de estireno con un monómero de metacrilato portador de una función diol protegida en forma de cetal;
- Desprotección de las funciones diol del copolímero.

Los siguientes procedimientos describen la síntesis de un copolímero poli(estireno-co-metacrilato de alquildiol) que contiene aproximadamente 10% en moles de unidades de monómero diol.

Más precisamente, la síntesis del copolímero se realiza según el siguiente protocolo:

- 10 Se introducen 3,03 g (12,50 mmol) de monómero metacrilato de hexildiol portador de una función diol protegida en forma de cetal obtenido según el protocolo descrito en el apartado 1.1.1, 11,6 g (111,7 mmol) de estireno y 50,8 mg de benzoditioato de 2-fenilo y 2-propilo (0,187 mmol) en solución en 0,89 g de anisol en un tubo Schlenk de 100 ml. Luego se agita el medio de reacción y después se desgasifica durante 30 minutos burbujeando nitrógeno antes de llevarlo a 120°C durante 30 horas. Luego se pone el tubo Schlenk en un baño de agua fría para detener la polimerización y después se añaden 20 ml de tetrahidrofurano al medio de reacción. El polímero se aísla por precipitación en metanol a temperatura ambiente, filtración y secado al vacío a 30°C durante 17 horas.

15 Se obtiene así un copolímero que tiene una masa molar media en número (Mn) de 39.600 g/mol de equivalente de poliestireno, un índice de polidispersidad (Ip) de 1,47 y un grado de polimerización medio en número de 541 (89% en moles de estireno). Estos valores se obtienen respectivamente mediante cromatografía de exclusión por tamaño 20 utilizando tetrahidrofurano como eluyente y una calibración de poliestireno, y mediante seguimiento por RMN de la conversión de monómeros durante la polimerización.

La desprotección del copolímero se realiza según el siguiente protocolo:

- 25 Se introducen 9,72 g de copolímero obtenido en la etapa anterior y que contiene aproximadamente 10% de funciones diol protegidas, en un matraz de 500 ml que contiene 280 ml de dioxano con el fin de solubilizar el polímero. Se añaden 36 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico (1 mol/L). El medio se vuelve entonces completamente opaco. Despues de 24 horas de agitación a 25°C, el medio se vuelve de nuevo transparente. Luego se añaden al medio 1,5 ml de ácido clorhídrico (36% en masa) antes de dejarlo con agitación a 25°C durante 24 horas. Una vez completada la desprotección, el medio vuelve a ser perfectamente transparente. El polímero se aísla mediante dos precipitaciones sucesivas en metanol a temperatura ambiente, filtración y secado al vacío a 30°C durante 17 horas.

30 Se obtiene un copolímero de poli(estireno-co-metacrilato de alquildiol) que tiene una masa molar media en número (Mn) de 43.800 g/mol de equivalente de poliestireno, un índice de polidispersidad (Ip) de 1,34.

5 Síntesis de copolímeros aleatorios A2 Poli(estireno-estireno éster fenilborónico)

La síntesis de otro compuesto A2, copolímero de estireno-estireno éster fenilborónico, se realiza según el siguiente protocolo:

- 35 Se introducen 1,00 g de una mezcla de monómero de éster borónico y 1,2-propanodiol previamente preparada según el apartado 2.2.1 (que contiene 3,06 mmol de monómero de éster borónico), 8,59 g (82,5 mmol) de estireno y 33,5 mg de benzoditioato de 2-fenilo y 2-propilo (0,123 mmol) en solución en 0,59 g de anisol en un tubo Schlenk de 30 ml. Luego se agita el medio de reacción y después se desgasifica durante 30 minutos burbujeando nitrógeno antes de llevarlo a 120°C durante un período de 24 horas. El tubo Schlenk se pone en un baño de agua fría para detener la polimerización y luego se añaden 15 ml de tetrahidrofurano al medio de reacción. El polímero se aísla por precipitación en hexano a temperatura ambiente, filtración y secado al vacío a 30°C durante 17 horas.

40 Se obtiene así un copolímero que tiene una masa molar media en número (Mn) de 35.200 g/mol, un índice de polidispersidad (Ip) de 1,31 y un grado de polimerización medio en número de 528 (96% en moles de estireno). Estos valores se obtienen respectivamente mediante cromatografía de exclusión por tamaño utilizando tetrahidrofurano como eluyente y una calibración de poliestireno, y mediante seguimiento por RMN de la conversión de monómeros durante la polimerización.

6. Estudios reológicos de las formulaciones de polímeros en solución en tetralina.

6.1 Aparatos y protocolos para medir la viscosidad.

45 Los estudios reológicos se llevaron a cabo utilizando un reómetro Couette MCR 302 de esfuerzo controlado de la empresa Anton Paar.

Las mediciones de reología se realizaron utilizando una geometría cilíndrica de referencia DG 26.7. La viscosidad se midió en función de la velocidad de cizalladura para un intervalo de temperatura que varía de 50°C a 100°C. Para cada temperatura, se midió la viscosidad del sistema en función de la velocidad de cizalladura de 0,1 a 200 s⁻¹ para el estudio de tetralina sola y de 1 a 500 s⁻¹ para las composiciones A y B. Se llevaron a cabo mediciones de viscosidad en función de la velocidad de cizalladura a T = 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C y 100°C (pasando de 50°C a 100°C). Luego se calculó una viscosidad media para cada temperatura utilizando los puntos de medición ubicados en la misma meseta.

5 La viscosidad relativa

$$(\eta)_{relativa} = \frac{\eta_{solución}}{\eta_{aceite\ base}})$$

10 se eligió para representar la evolución de la viscosidad del sistema en función de la temperatura, ya que esta cantidad refleja directamente la compensación de los sistemas poliméricos estudiados por la pérdida de viscosidad natural de la tetralina.

6.2. Composiciones en tetralina

Tetralina

15 La 1,2,3,4-tetrahidronaftalina, también llamada tetralina, utilizada en las composiciones que se van a ensayar es un disolvente hidrocarbonado apolar poco volátil. Tiene las siguientes características según las indicaciones dadas por el proveedor:

- Su densidad es 0,966;
- Su punto de fusión es -36°C;
- 20 - Su punto de ebullición está entre 206 y 207°C;
- Su punto de inflamación es 77°C.

Copolímero A1-5

Este copolímero comprende 10% en moles de monómeros que tienen funciones diol y 90% en moles de monómeros de estireno. Su masa molar media en número es 43.800 g/mol. Su índice de polidispersidad es 1,34. La masa molar media en número y el índice de polidispersidad se miden mediante cromatografía de exclusión por tamaño usando una calibración de poliestireno.

25 Este copolímero se obtiene según el procedimiento descrito en el punto 4.

Copolímero A2-3

Este copolímero comprende 4% en moles de monómeros que tienen funciones éster borónico y 96% en moles de monómeros de estireno. Su masa molar media en número es 35.200 g/mol. Su índice de polidispersidad es 1,31. La masa molar media en número y el índice de polidispersidad se miden mediante cromatografía de exclusión por tamaño usando una calibración de poliestireno.

30 Este copolímero se obtiene según el procedimiento descrito en el apartado 5.

Solución madre B-5

35 Se introducen 1,00 g de copolímero polidiol A1-5 y 19,00 g de tetralina en un frasco. La solución así obtenida se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 4 horas hasta la completa disolución del polidiol A1-5.

Se obtiene una solución que contiene 5% en masa de copolímero polidiol A1-5.

Solución madre C-5

40 Se introducen 1,00 g de copolímero de polí(éster borónico) A2-3 y 19,00 g de tetralina en un frasco. La solución así obtenida se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 4 horas hasta que se disuelva completamente el polí(éster borónico) A2-3.

Se obtiene una solución que contiene 5% en masa de copolímero de polí(éster borónico) A2-3.

La composición F

5 Se introducen 0,1 ml de la solución madre C-5 que contiene 5% en masa de copolímero de poli(éster borónico) A2-3 en tetralina preparada previamente en un frasco, al que se le añaden 0,9 ml de tetralina. La solución se deja agitando durante 2 minutos en un baño de aceite calentado a 90°C. Después se añaden a esta solución 4 ml de solución madre B-5 que contiene 5% en masa de copolímero polidiol A1-5, dejando el matraz en el baño y con agitación. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 90°C durante una hora.

10 Se obtiene una solución que contiene 4% en masa de copolímero polidiol A1-5 y 0,1% en masa de copolímero de poli(éster borónico) A2-3.

La composición G

15 Se introducen 0,3 ml de la solución madre C-5 que contiene 5% en masa de copolímero de poli(éster borónico) A2-3 en tetralina preparada previamente, en un frasco al que se añaden 1,7 ml de tetralina. La solución se deja agitando durante 2 minutos en un baño de aceite calentado a 50°C. Después se añaden a esta solución 3 ml de solución madre B-5 que contiene 5% en masa de copolímero polidiol A1-5, dejando el matraz en el baño con agitación. La solución así obtenida se mantiene con agitación a 50°C durante una hora.

20 Se obtiene una solución que contiene 3% en masa de copolímero polidiol A1-5 y 0,3% en masa de copolímero de poli(éster borónico) A2-3.

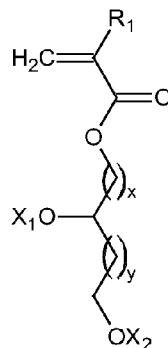
6.3. Resultados de reología

El comportamiento reológico de las composiciones F y G se estudió para un intervalo de temperatura de 50 a 100°C. Los resultados se representan en la figura 10. Se observa que el copolímero poli(estireno-metacrilatos de alquildiol) A1-5 y el copolímero poli(estireno-estireno éster fenilborónico) A2-3 permiten compensar la disminución de la viscosidad de la tetralina cuando la temperatura aumenta.

REIVINDICACIONES

1. Composición que resulta de la mezcla de al menos:

- o un copolímero aleatorio A1 que resulta de la copolimerización:
 - de al menos un primer monómero M1 de fórmula general (I):

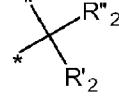


(I)

5

en donde:

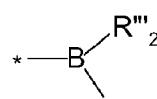
- R_1 se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
- x es un número entero que va de 2 a 18;
- y es un número entero igual a 0 o 1;
- X_1 y X_2 , iguales o diferentes, se seleccionan entre el grupo formado por hidrógeno, tetrahidropiranilo, metiloximetilo, ter-butilo, bencilo, trimetilsililo y t-butildimetilsililo;
- o bien
- X_1 y X_2 forman con los átomos de oxígeno un puente de la siguiente fórmula



15

en donde:

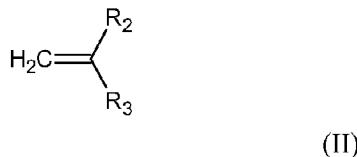
- los asteriscos (*) representan los enlaces con los átomos de oxígeno,
- R'_2 y R''_2 , iguales o diferentes, se seleccionan entre el grupo formado por hidrógeno y un alquilo C₁-C₁₁, preferiblemente metilo;
- o bien
- X_1 y X_2 forman con los átomos de oxígeno un éster borónico de la siguiente fórmula



en donde:

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

25



en donde:

- R_2 se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃,

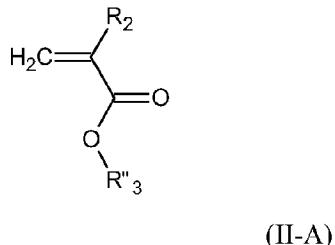
5 - R_3 se selecciona entre el grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un arilo C₆-C₁₈ sustituido con un grupo R'₃, -C(O)-O-R'₃; -O'R₃, -S-R'₃ y -C(O)-N(H)-R'₃ con R'₃ un grupo alquilo C₁-C₃₀; y

- o un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones éster borónico,

siendo capaces el copolímero aleatorio A1 y el compuesto A2 de asociarse e intercambiar enlaces químicos de forma termorreversible.

10 2. Composición según la reivindicación 1, en donde el copolímero aleatorio A1 resulta de la copolimerización de al menos un monómero M1 con al menos dos monómeros M2 que tienen grupos R₃ diferentes.

3. Composición según la reivindicación 2, en donde uno de los monómeros M2 tiene la fórmula general (II-A):

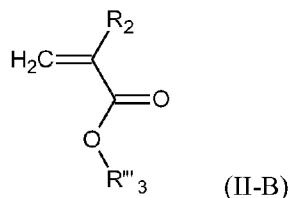


en donde:

- R₂ se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃,

15 - R''₃ es un grupo alquilo C₁-C₁₄,

y el otro monómero M2 tiene la fórmula general (II-B):



en donde:

- R₂ se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃,

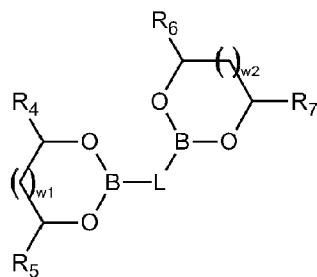
20 - R'''₃ es un grupo alquilo C₁₅-C₃₀.

4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las cadenas laterales del copolímero aleatorio A1 tienen una longitud media que va de 8 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 15 átomos de carbono.

25 5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el copolímero aleatorio A1 tiene un porcentaje en moles del monómero M1 de fórmula (I) en dicho copolímero que va de 1 a 30%, preferiblemente de 5 a 25%, más preferiblemente que va de 9 a 21%.

6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el copolímero aleatorio A1 tiene un grado de polimerización medio en número que va de 100 a 2000, preferiblemente de 150 a 1000 y/o un índice de polidispersidad (Ip) que va de 1,05 a 3,75; preferiblemente que va de 1,10 a 3,45.

7. Composición según la reivindicación 1, en donde el compuesto A2 es un compuesto de fórmula (III):



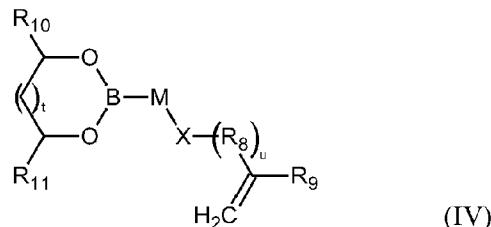
III

en donde :

- w_1 y w_2 , iguales o diferentes son números enteros seleccionados entre 0 y 1;5 - R_4 , R_5 , R_6 y R_7 , iguales o diferentes se seleccionan entre el grupo formado por hidrógeno y un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 14 átomos de carbono;- L es un grupo de unión divalente y seleccionado entre el grupo formado por un arilo C_6-C_{18} , un aralquilo C_6-C_{18} y una cadena hidrocarbonada C_2-C_{24} .

10 8. Composición según la reivindicación 1, en donde el compuesto A2 es un copolímero aleatorio que resulta de la copolimerización.

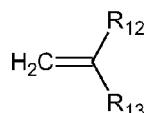
- de al menos un monómero M3 de fórmula (IV):



en donde:

- t es un número entero igual a 0 o 1;15 - u es un número entero igual a 0 o 1;- M y R_8 son grupos de unión divalentes, iguales o diferentes, seleccionados entre el grupo formado por un arilo C_6-C_{18} , un aralquilo C_7-C_{24} y un alquilo C_2-C_{24} , preferiblemente un arilo C_6-C_{18} ,- X es una función seleccionada entre el grupo formado por $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-C(O)-N(H)-$, $-N(H)-C(O)-$, $-S-$, $-N(H)-$, $-N(R'_4)-$ y $-O-$ con R'_4 una cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 15 átomos de carbono;20 - R_9 se selecciona entre el grupo formado por $-H$, $-CH_3$ y $-CH_2-CH_3$;- R_{10} y R_{11} iguales o diferentes se seleccionan entre el grupo formado por hidrógeno y un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 14 átomos de carbono;

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



(V)

25

en donde:

- R_{12} se selecciona entre el grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃,
 - R_{13} se selecciona entre el grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un arilo C₆-C₁₈ sustituido con un grupo R'₁₃, -C(O)-O-R'₁₃; -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ y -C(O)-N(H)-R'₁₃ con R'₁₃ un grupo alquilo C₁-C₂₅.
- 5 9. Composición según la reivindicación 8, en donde la cadena formada por la secuencia de los grupos R₁₀, M, X y (R₈)_u con u igual a 0 o 1 del monómero de fórmula general (IV) tiene un número total de átomos de carbono que va de 8 a 38, preferiblemente de 10 a 26.
- 10 10. Composición según una de las reivindicaciones 8 a 9, en donde las cadenas laterales del copolímero A2 tienen una longitud media superior o igual a 8 átomos de carbono, preferiblemente que va de 11 a 16 átomos de carbono.
- 10 11. Composición según una de las reivindicaciones 8 a 10, en donde el copolímero A2 tiene un porcentaje en moles de monómero de fórmula (IV) en dicho copolímero que va de 0,25 a 20%, preferiblemente de 1 a 10%.
12. Composición según una de las reivindicaciones 8 a 11, en donde el copolímero A2 tiene un grado de polimerización medio en número que va de 50 a 1500, preferiblemente de 80 a 800 y/o un índice de polidispersidad (Ip) que va de 1,04 a 3,54; preferiblemente que va de 1,10 a 3,10.
- 15 13. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el contenido en copolímero A1 va de 0,1% a 50% en peso con respecto al peso total de la composición y/o el contenido en compuesto A2 va de 0,1% a 50% en peso con respecto al peso total de la composición.
14. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la relación en masa entre el copolímero A1 y el compuesto A2 (relación A1/A2) va de 0,005 a 200, preferiblemente de 0,05 a 20, incluso más preferiblemente de 0,1 a 10.
- 20 15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende además al menos un aditivo seleccionado del grupo formado por polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras, antioxidantes, aditivos para lubricantes, agentes de compatibilidad, agentes antiespumantes, aditivos dispersantes, promotores de adherencia y estabilizantes.

ES 2 959 486 T3

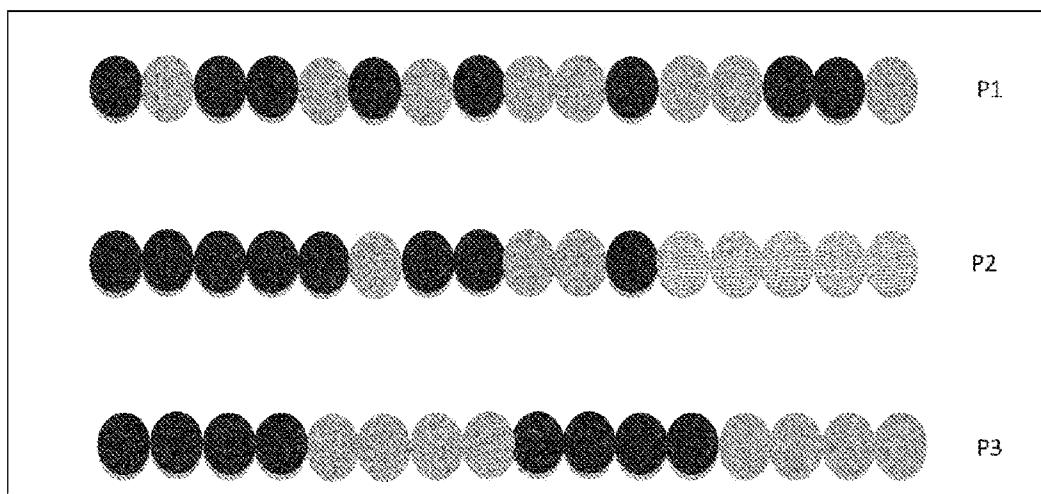


Figura 1

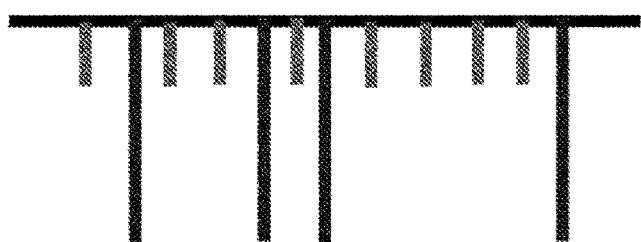


Figura 2

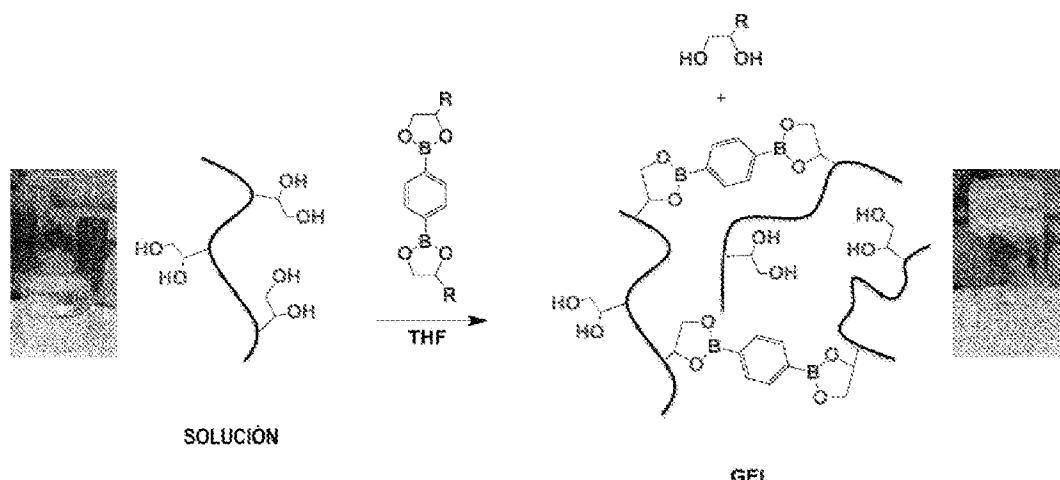


Figura 3

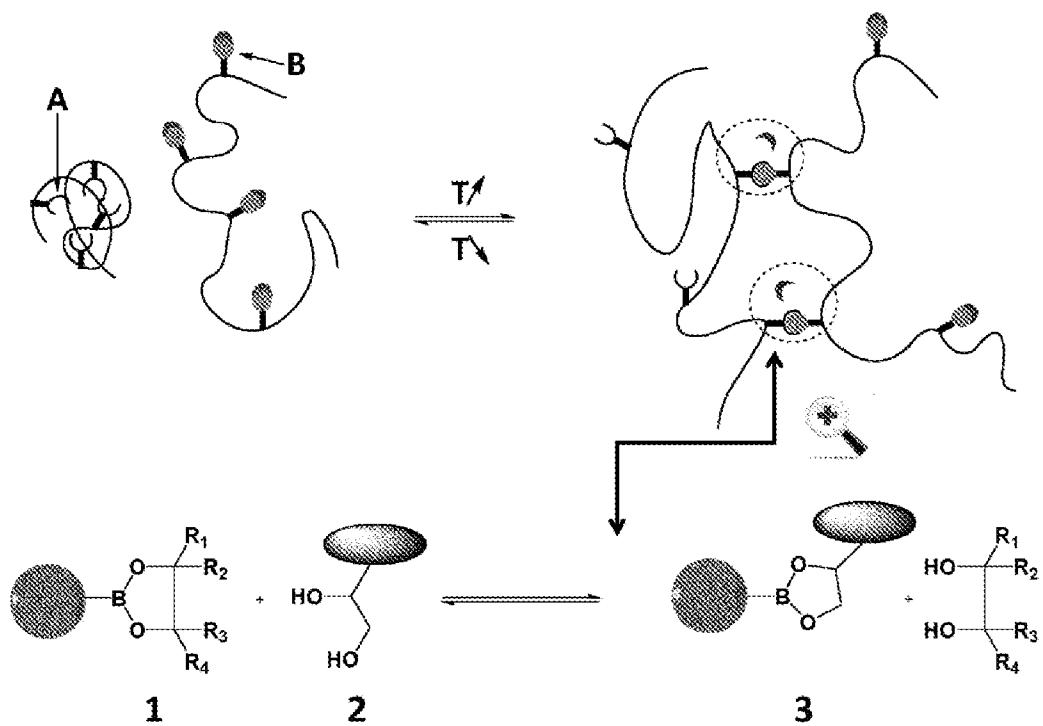


Figura 4

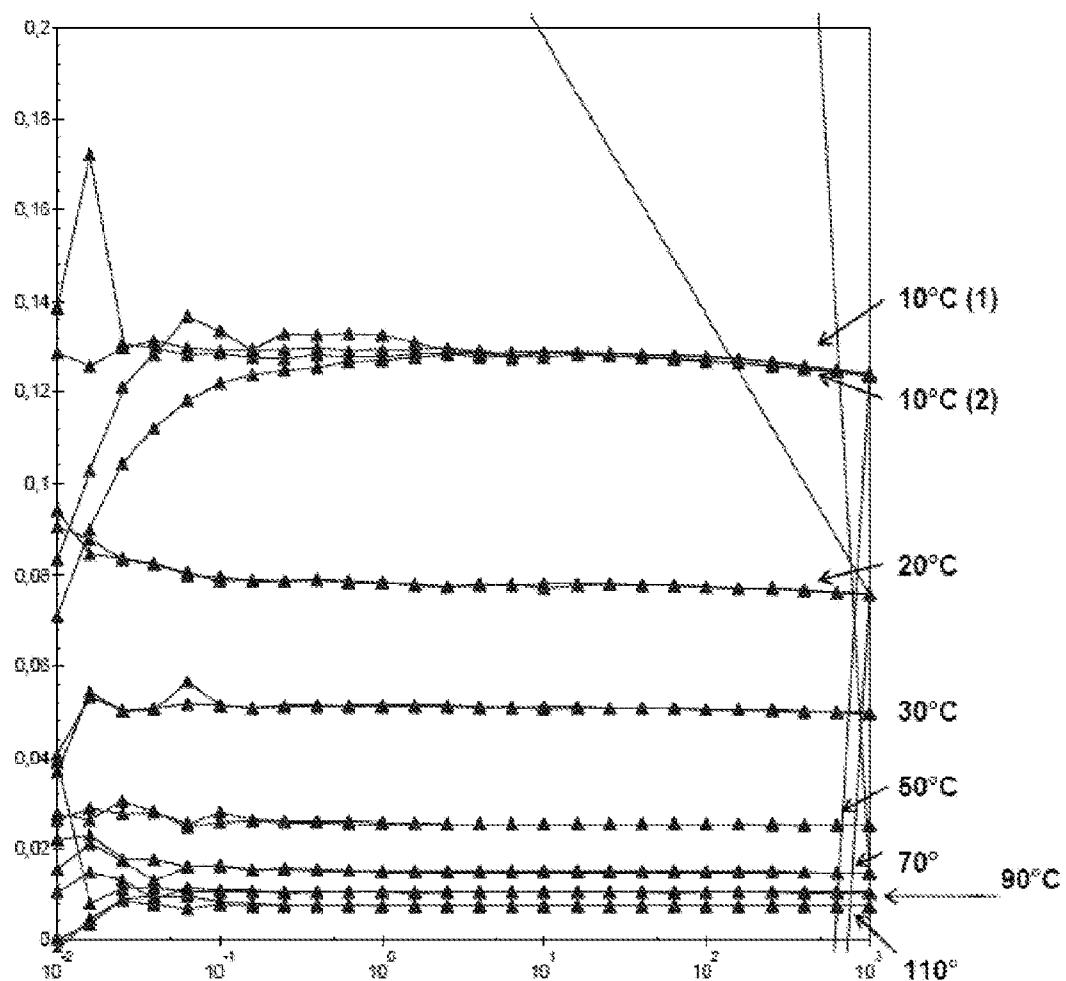


Figura 5

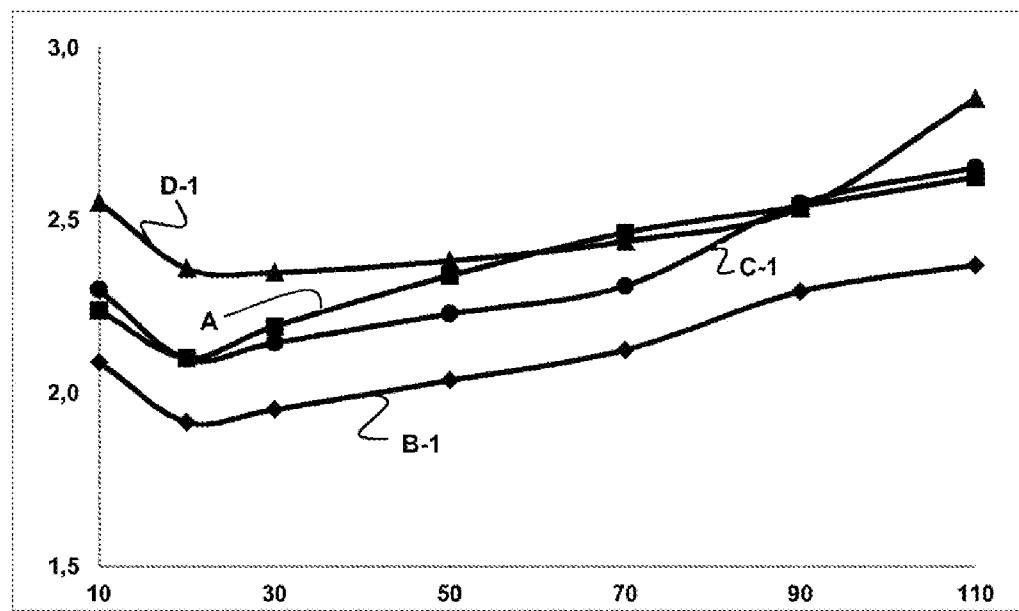


Figura 6A

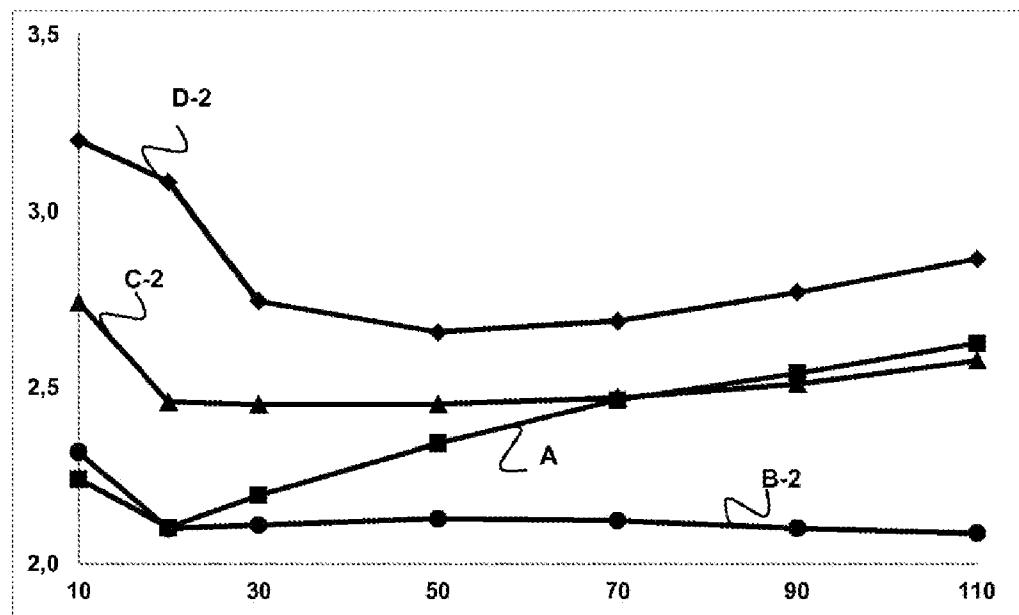


Figura 6B

ES 2 959 486 T3

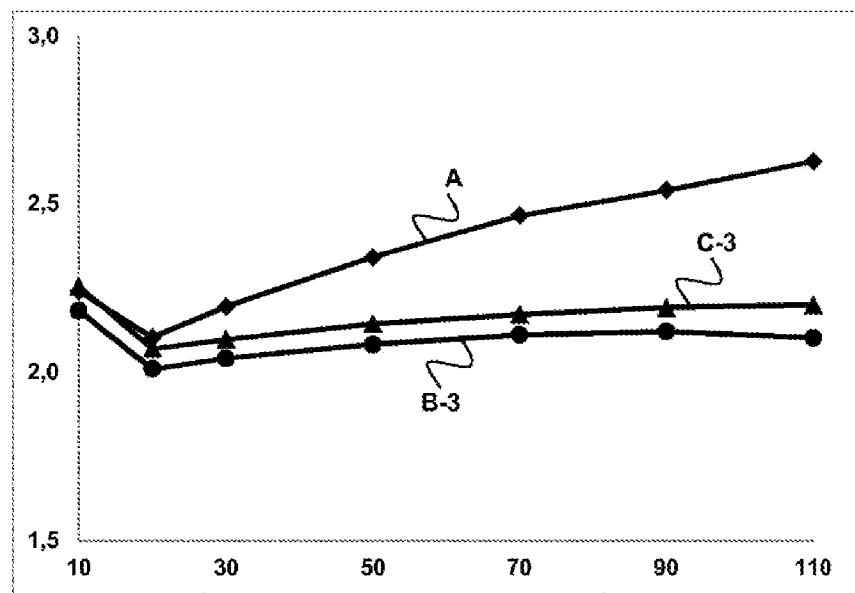


Figura 6C

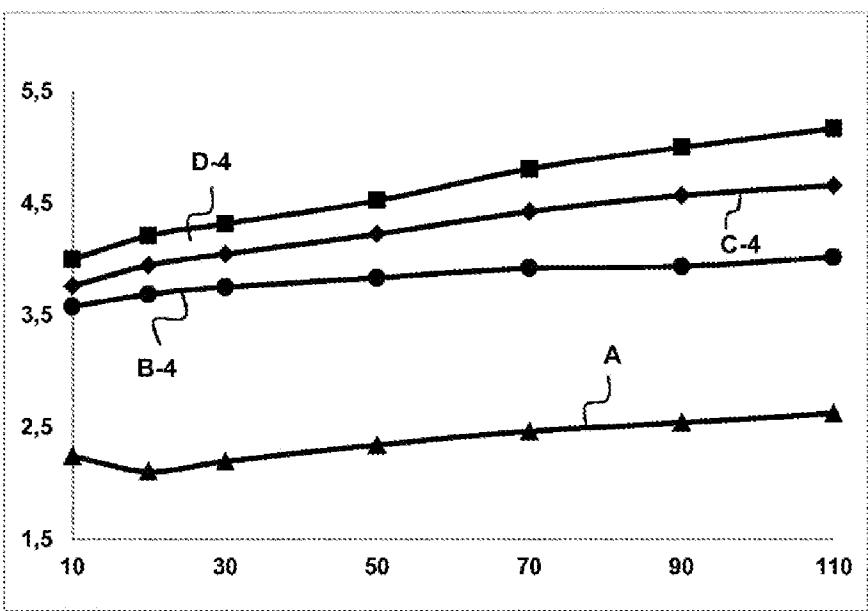


Figura 6D

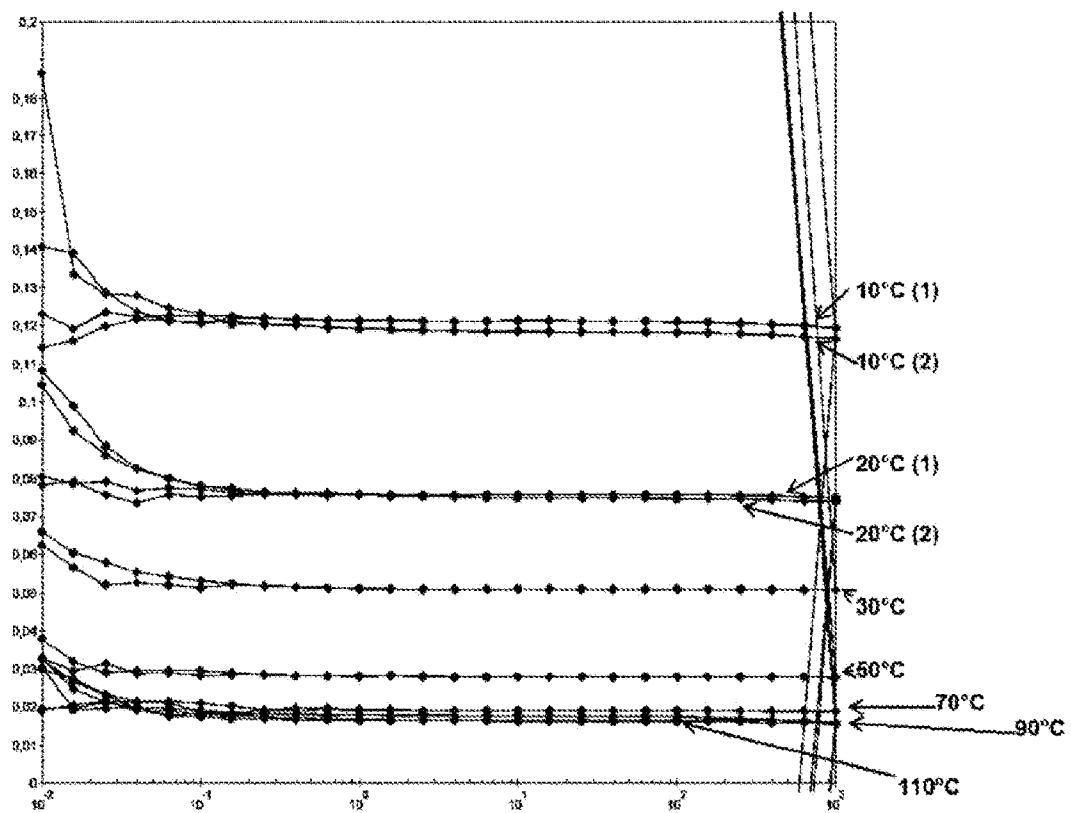


Figura 7

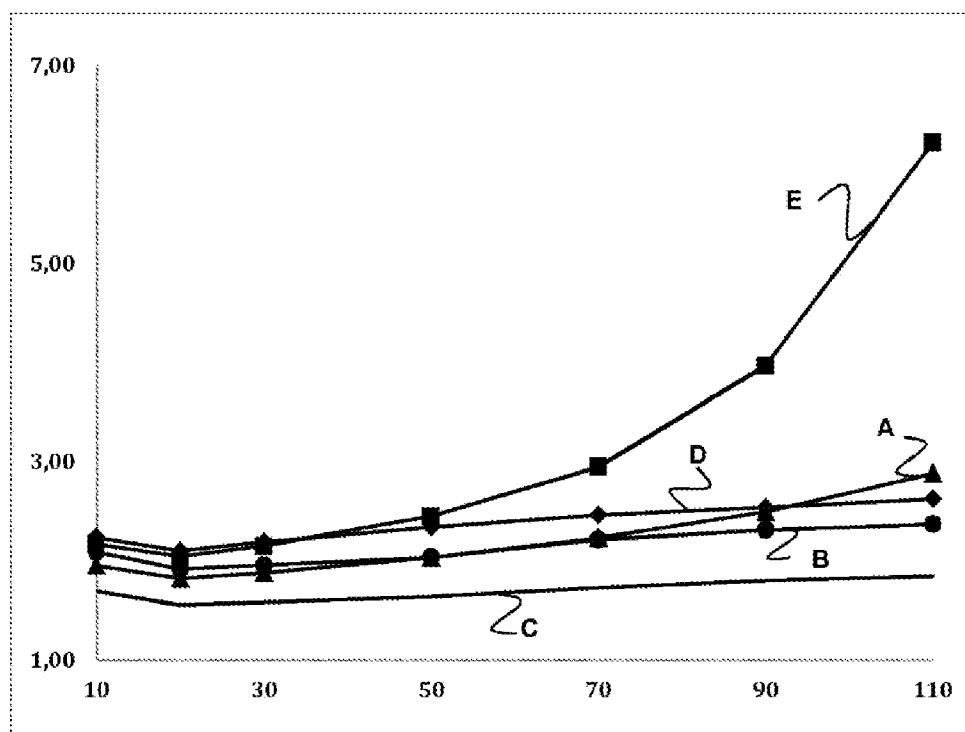


Figura 8

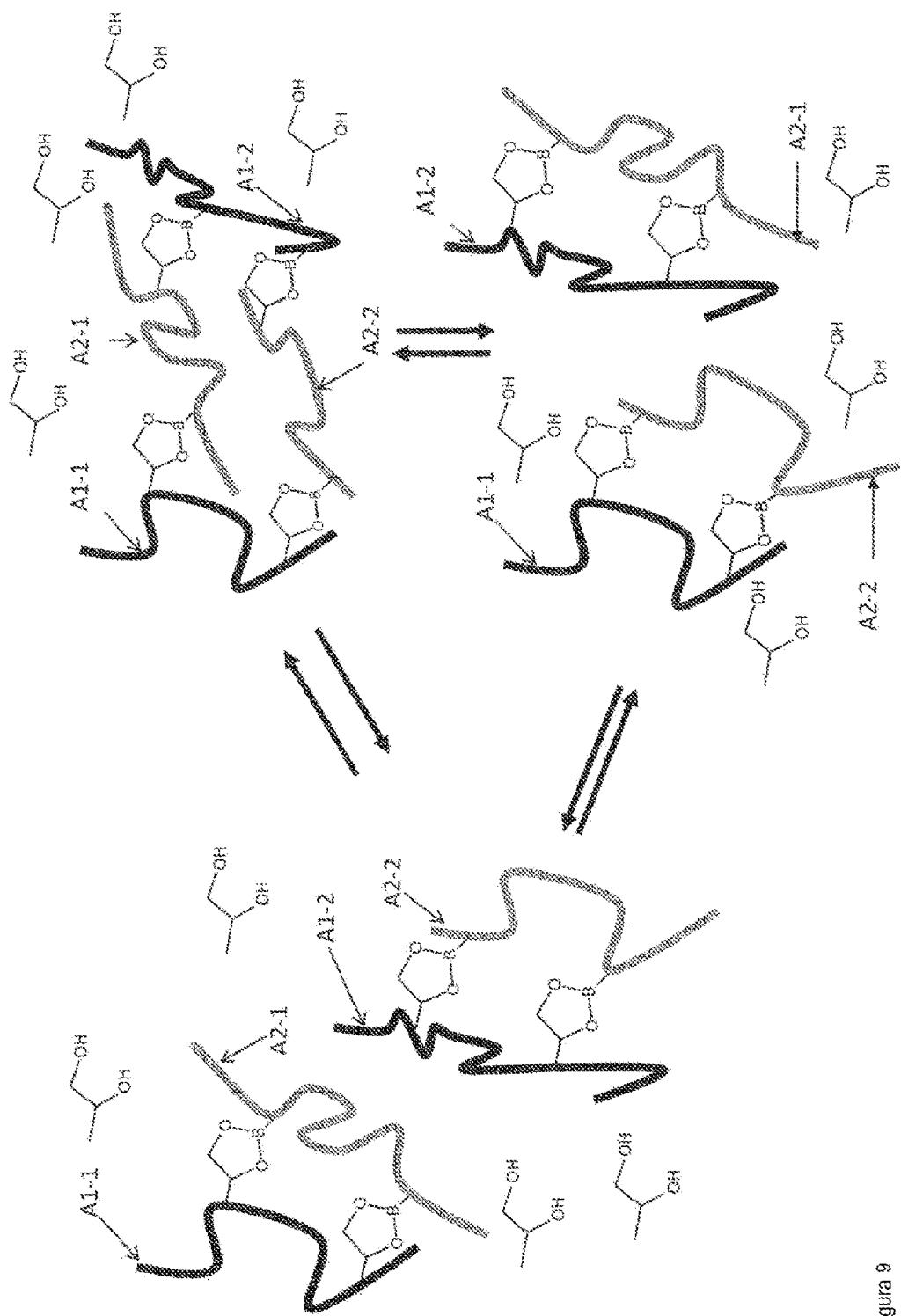


Figura 9

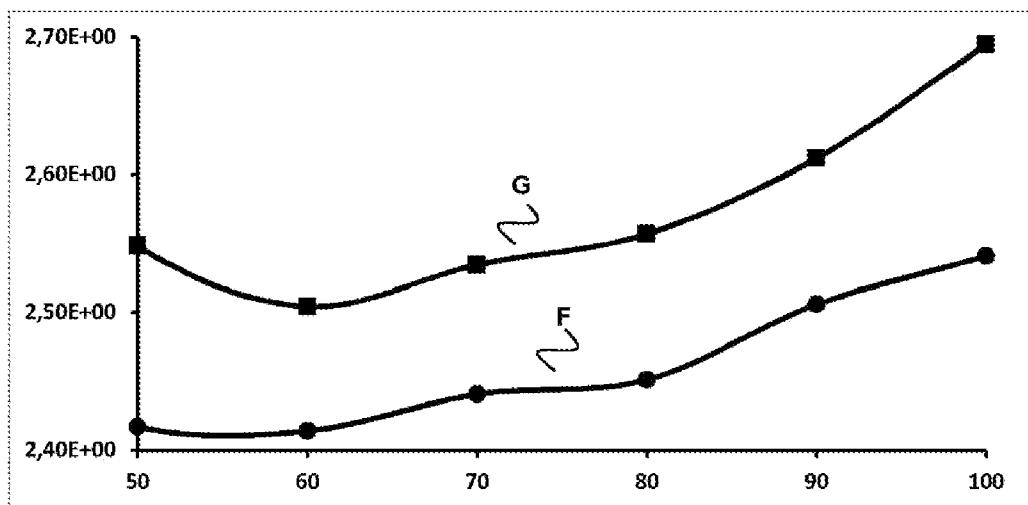


Figura 10