

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 558**

51 Int. Cl.:

C08L 101/02 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C08F 290/00 (2006.01)

C08F 265/00 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)

C10L 1/198 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2014** **E 19197396 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024** **EP 3611228**

54 Título: **Polímeros asociativos y composiciones, métodos y sistemas relacionados**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201361799670 P

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

27.01.2025

73 Titular/es:

CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY
(100.00%)

1200 East California Boulevard, M/S 201-85
Pasadena, CA 91125, US

72 Inventor/es:

KORNFIELD, JULIA A.;
WEI, MING-HSIN;
JONES, SIMON y
SAROHIA, VIRENDRA

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 994 558 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros asociativos y composiciones, métodos y sistemas relacionados

Campo

5 La presente divulgación se refiere a un método que implica polímeros asociativos adecuados para ser utilizados en relación con el control de propiedades físicas y/o químicas de composiciones no polares.

Antecedentes

10 El documento US 2010/287822 A1 describe materiales poliméricos de control de neblina, métodos para formar materiales poliméricos de control de neblina y métodos para utilizar tales materiales para el control de neblina. Los aditivos poliméricos de control de neblina están formados por moléculas compuestas predominantemente por monómeros que confieren alta solubilidad en combustible e incluyen grupos asociativos que se atraen entre sí de manera donante-aceptor.

15 En la técnica se conocen varias composiciones no polares para las que se desea controlar las propiedades físicas y/o químicas relacionadas. Por ejemplo, en composiciones de hidrocarburos que se pueden utilizar para la combustión y la producción de energía, puede ser deseable controlar propiedades tales como la neblina, la resistencia y la combustión.

También en composiciones de hidrocarburos líquidos no polares adecuadas para su uso como tinta, pesticida o combustible, puede ser deseable el control de propiedades tales como la dispersión de la neblina y las gotas.

Sin embargo, a pesar del desarrollo de varios enfoques, el control de esas propiedades sigue siendo un desafío.

Sumario

20 La invención se establece en el conjunto de reivindicaciones adjunto y se refiere a un método para controlar en una composición no polar una propiedad física y/o química seleccionada entre control de neblina, reducción de la resistencia, eficiencia de combustible, lubricación potenciada y conversión de un líquido en un gel.

25 En el presente documento se proporcionan polímeros asociativos que en varias realizaciones se pueden utilizar como aditivos en una composición no polar, y composiciones, métodos y sistemas relacionados. En particular, los polímeros asociativos descritos en el presente documento en varias realizaciones permiten el control de propiedades físicas y/o químicas, tales como la reducción de la resistencia, el control de la neblina, la lubricación, la eficiencia del combustible, las emisiones de combustión, la dispersión y/o las propiedades viscoelásticas de la composición.

30 Se describe un polímero asociativo lineal o ramificado, que comprende una cadena principal de polímero lineal, ramificada o hiperramificada que tiene al menos dos extremos y grupos funcionales presentes en dos o más extremos de los al menos dos extremos de la cadena principal. En el polímero asociativo, la cadena principal lineal o ramificada es sustancialmente soluble en una composición no polar, y los grupos funcionales son capaces de experimentar una interacción asociativa con otro con una constante de asociación (k) de $0.1 < \log_{10} k < 18$, de modo que la fuerza de cada interacción asociativa es menor que la de un enlace covalente entre átomos y, en particular, átomos de la cadena principal. En algunas realizaciones, el polímero asociativo lineal o ramificado tiene un peso molecular promedio ponderado total, M_w , igual o inferior a aproximadamente 2,000,000 g/mol, y/o un M_w igual o superior a aproximadamente 100,000 g/mol.

40 También se describe una composición no polar modificada, comprendiendo la composición no polar modificada una composición de hospedador que tiene una constante dieléctrica igual o menor que aproximadamente 5 y al menos un polímero asociativo descrito en el presente documento soluble en la composición de hospedador. En particular, en la composición no polar modificada, el al menos un polímero asociativo descrito en el presente documento puede estar comprendido en la composición no polar de hospedador en una concentración de aproximadamente $0.1c^*$ a aproximadamente $10c^{**}$ con respecto a una concentración de superposición c^* para el al menos un polímero asociativo con respecto a la composición de hospedador.

45 Se describe un método para controlar una propiedad física y/o química en una composición no polar. El método comprende proporcionar una composición de hospedador que tiene una constante dieléctrica igual o menor que aproximadamente 5; proporcionar al menos un polímero asociativo descrito en el presente documento soluble en la composición de hospedador; determinar una concentración de superposición c^* para el al menos un polímero asociativo con respecto a la composición de hospedador; determinar una concentración c de el al menos un polímero asociativo en la composición de hospedador, siendo la concentración c seleccionada entre aproximadamente $0.1c^*$ y aproximadamente $10c^*$ dependiendo de la propiedad física y/o química que se va a controlar; y combinar la composición de hospedador y el al menos un polímero asociativo descrito en el presente documento a la concentración c seleccionada.

5 Se describe un método para proporcionar un polímero asociativo. El método comprende proporcionar una cadena principal de polímero lineal, ramificada o hiperramificada sustancialmente soluble en una composición no polar y que tiene al menos dos extremos; y unir en dos o más extremos de los al menos dos extremos de la cadena principal lineal, ramificada o hiperramificada un grupo funcional capaz de experimentar una interacción asociativa con otro con una constante de asociación (k) en el intervalo desde $0.1 < \log_{10} k < 18$, de modo que la fuerza de cada interacción asociativa sea menor que la de un enlace covalente entre átomos de la cadena principal.

10 Se describe un sistema para controlar una propiedad física y/o química en una composición no polar, comprendiendo el sistema al menos dos entre al menos un polímero asociativo descrito en el presente documento y al menos una composición de hospedador que tiene una constante dieléctrica igual o menor que 5.

15 Los polímeros asociativos y las composiciones, métodos y sistemas de materiales relacionados descritos en el presente documento se pueden utilizar en relación con aplicaciones en las que se desea controlar las propiedades físicas y/o químicas de composiciones no polares. Las aplicaciones de ejemplo comprenden combustibles, tintas, pinturas, fluidos de corte, lubricantes, pesticidas y herbicidas, así como sangre sintética, auxiliares de procesamiento de adhesivos, productos de cuidado personal (por ejemplo, aceites de masaje u otras composiciones no acuosas) y aplicaciones adicionales que son identificables por un experto. Las aplicaciones adicionales comprenden procedimientos industriales en los que se desea reducir la resistencia al flujo, controlar la neblina, lubricar y/o controlar las propiedades viscoelásticas de una composición no polar y, en particular, una composición no polar líquida.

20

Los detalles de una o más realizaciones de la divulgación se exponen en los dibujos adjuntos y en la descripción que figura a continuación. Otras características, objetos y ventajas resultarán evidentes a partir de la descripción y los dibujos, y de las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

25 Los dibujos adjuntos, que se incorporan y constituyen una parte de esta memoria descriptiva, ilustran una o más realizaciones de la presente divulgación y, junto con la descripción detallada y los ejemplos, sirven para explicar los principios e implementaciones de la divulgación.

30 La figura 1 muestra una ilustración esquemática de estructuras supramoleculares de polímeros asociativos según las realizaciones descritas en el presente documento. En particular, la figura 1A muestra esquemas de interacción donante/aceptor telequémico. La figura 1B muestra esquemas de interacciones autoasociativas telequémicas.

La figura 2 muestra una ilustración esquemática de la asociación de extremo a extremo en los polímeros asociativos descritos en el presente documento. La figura 2A describe una asociación donante-aceptor de ejemplo. La figura 2B describe una autoasociación de ejemplo.

35 La figura 3 muestra un polímero asociativo de ejemplo según una realización descrita en el presente documento. En la ilustración de la figura 3, x e y pueden seleccionarse independientemente entre cualquier número entero ≥ 1 . La suma de x e y puede estar entre 1,000 y 10,000.

La figura 4 muestra grupos funcionales de ejemplo e interacciones asociativas de ejemplo relacionadas según las realizaciones descritas en el presente documento.

40 La figura 5 muestra arquitecturas de ejemplo de polímeros asociativos descritos en el presente documento. En particular, en la ilustración de la figura 5, a , b , c , d , n y e son independientemente números enteros ≥ 1 .

La figura 6 muestra arquitecturas de bloques de ejemplo de polímeros asociativos descritos en el presente documento y de una unidad estructural de la cadena o cadena principal de ejemplo. En particular, en la ilustración de la figura 6, a , b , c , d , n , x e y son independientemente números enteros ≥ 1 .

45 La figura 7 muestra una representación esquemática de un método para proporcionar un polímero asociativo de la divulgación según las realizaciones descritas en el presente documento.

La figura 8 muestra una representación esquemática de una reacción adecuada para proporcionar un polímero asociativo de la divulgación utilizando agentes de transferencia de cadena según las realizaciones descritas en el presente documento.

50 La figura 9 muestra agentes de transferencia de cadena de ejemplo adecuados para ser utilizados en la reacción ilustrada en la figura 8 según las realizaciones descritas en el presente documento, y en particular, agentes de transferencia de cadena con olefinas internas basadas en dendrones de éter bencílico.

La figura 10 muestra una representación esquemática de un método de ejemplo para producir polímeros asociativos descritos en el presente documento utilizando agentes de transferencia de cadena según las realizaciones descritas en el presente documento.

5 La figura 11 muestra un diagrama que ilustra rastros por GPC de di-TE PB de 430 K (di-TE PB también denominado octa tBu éster PB en el presente documento) y el polímero resultante de su reacción de hidrólisis (en THF). En particular, la figura 11 muestra un diagrama que ilustra los rastros por GPC de un 1,4-PB telequérico con una longitud de cadena principal de 430,000 g/mol (M_w) y grupos terminales que tienen 4 grupos éster terc-butílico en cada uno (denominados grupos TE en lo que sigue; el polímero se denomina di-TE PB de 430 K en lo que sigue) y el polímero resultante de su reacción de hidrólisis (en THF). Los grupos terminales resultantes con 4 grupos ácidos y el polímero se denominan en lo que sigue grupos TA y di-TA PB de 430 K (di-TA PB también denominado octa ácido PB en el presente documento), respectivamente.

La figura 12 muestra un diagrama que ilustra la viscosidad en función de la tasa de cizallamiento de las soluciones Jet-A al 1 % en peso de di-TE PB de 430K y di-TA PB de 430K, en el presente documento también indicados como di-TE PB y (di-TA PB de 430K).

15 La figura 13 muestra un diagrama que ilustra los rastros por GPC del octa cloro PB de 430 K y el octa amina terciaria PB correspondiente. En particular, la figura 13 muestra un diagrama que ilustra los rastros por GPC del 1,4-PB telequérico con una longitud de cadena principal de 430,000 g/mol y grupos terminales con 4 grupos cloro en cada uno y el polímero terminado en amina terciaria correspondiente (los grupos terminales con 4 aminas terciarias se denominan grupos TB y el polímero correspondiente se denomina di-TB PB de 430 K en lo que sigue).

La figura 14 muestra un diagrama que ilustra la viscosidad en función de la tasa de cizallamiento de soluciones de Jet-A al 1 % en peso de di-TE PB de 430K, di-TA PB, di-TB PB y mezcla de di-TA PB/di-TB PB 1:1 p/p, también indicadas en el presente documento como di-TE PB de 430K, di-TA PB, di-TB PB y mezcla de di-TA PB/di-TB PB 1:1 p/p.

25 La figura 15 ilustra las propiedades de una composición de hidrocarburo de ejemplo según la divulgación. En particular, el Panel A muestra que la composición de ejemplo permanece estable durante meses a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ y el Panel B muestra que las operaciones de deshidratación se producen tan rápidamente y completamente en la composición (derecha) como en un hospedador sin tratar (izquierda).

30 La figura 16 muestra un diagrama que ilustra el radio de giro de un polímero de cadena principal de ejemplo (poliestireno) en función de su peso molecular promedio ponderado (M_w en g/mol) en un disolvente theta representativo (ciclohexano) y en un disolvente bueno representativo (tolueno). En particular, la figura 16 muestra una relación de ejemplo entre el radio de giro R_g de un polímero de cadena principal en función de su peso molecular promedio ponderado (M_w en g/mol).

35 La figura 17 muestra una representación esquemática de interacciones de ejemplo entre polímeros lineales convencionales de la divulgación, en una situación en la que la concentración de polímero es igual a la concentración de superposición c^* . Las líneas de puntos representan el radio de los polímeros individuales (funcionalidad no mostrada). En particular, el esquema de la figura 17 muestra una forma de ejemplo en la que las moléculas de polímero pueden impregnar toda la solución cuando se proporcionan a su concentración de superposición c^* .

40 Las figuras 18 y 19 muestran reacciones de síntesis de ejemplo para CTA de ejemplo adecuados para fabricar polímeros asociativos de acuerdo con las realizaciones descritas en el presente documento.

Las figuras 20 y 21 muestran enlaces covalentes de ejemplo que unen el nodo a la cadena y el nodo a FG según las realizaciones descritas en el presente documento.

45 La figura 22 muestra una ilustración esquemática del comportamiento de autoasociación de 1,4-PB telequéricos terminados en carboxilo según algunas realizaciones descritas en el presente documento.

La figura 23 muestra un gráfico de la viscosidad específica de soluciones al 1 % en peso de polímeros de prueba en 1-clorododecano (CDD) y tetralina (TL). La figura 23A muestra el efecto de la funcionalidad terminal $N = 1, 2, 4, 8$ para polímeros con $M_w \sim 220,000$ g/mol (Tabla 3.1). No hay datos disponibles para los grupos terminales octacarboxílicos ($N = 8$) debido a la insolubilidad del material tanto en CDD como en TL. La figura 23B muestra los resultados de $N = 4$ a $M_w = 76,230$ y $430,000$ g/mol. Los gráficos están en diferentes escalas.

55 La figura 24 muestra el efecto del número de grupos funcionales del extremo de la cadena (N) sobre la dependencia de la concentración de la viscosidad específica de soluciones de polímeros asociativos telequéricos con $M_w \sim 230,000$ g/mol. La figura 24A muestra el efecto en 1-clorododecano (CDD). La figura 24B muestra el efecto en tetralina (TL). Los gráficos están en diferentes escalas.

- La figura 25 muestra la dependencia de la concentración de la viscosidad específica de soluciones de 1,4-PB telequélidos con extremos de cadena no asociativos y asociativos ($N=4$) como una función de M_w : de izquierda a derecha, 76,000 g/mol, 230,000 g/mol y 430,000 g/mol. La concentración de superposición de la forma de éster terc-butílico de cada polímero se indica mediante las marcas en el eje de concentración, círculos y cuadrados para tetralina (TL) y triángulos para 1-clorododecano (CDD); para di-TE de 76K en CDD $c^*=1.4$ % en peso (fuera de escala). Las líneas continuas indican regresión lineal de 0,2 % en peso a $1,5c^*$ para di-TE; las líneas discontinuas corresponden a la línea continua desplazada verticalmente a la porción lineal de los datos de di-TA: rojo para TL y azul para CDD.
- La figura 26 muestra gráficos que representan el comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento de soluciones de CDD y soluciones de TL. La figura 26A muestra soluciones de CDD de di-TA 1,4-PB a tres concentraciones (0,4, 0,7 y 1,0 % en peso) en función de M_w : (a) 76,000 g/mol, (b) $M_w = 230,000$ g/mol y (c) 430,000 g/mol. La figura 26B muestra soluciones de TL de di-TA 1,4-PB a tres concentraciones (0,4, 0,7 y 1,0 % en peso) en función de M_w : (a) 76,000 g/mol, (b) $M_w = 230,000$ g/mol y (c) 430,000 g/mol.
- La figura 27 muestra espectros de 1H RMN (500 MHz) expandidos de soluciones de $CDCl_3$ de polímeros telequélidos que tienen una cadena principal de 1,4-PB de 10,000 g/mol con grupos terminales. La figura 27A muestra el espectro de THY (timina). La figura 27B muestra DAAP (diacetamidopiridina). La figura 27C muestra el espectro de una mezcla de los dos polímeros con una proporción de masa de 1:2, que representa una proporción estequiométrica de aproximadamente 1:2. La concentración de polímero en solución es de aproximadamente 1 % en peso.
- La figura 28 muestra espectros de 1H RMN (500 MHz) expandidos de soluciones de $CDCl_3$ de polímeros telequélidos. La figura 28A muestra el espectro de 1,4-PB de M_w 50,000 g/mol con grupos terminales CA (ácido ciánico). La figura 28B muestra el espectro de 1,4-PB de M_w 24,000 g/mol con grupos terminales HR (receptor de Hamilton). La figura 28C muestra una mezcla de los dos polímeros con una proporción de masa de 1:1,4, lo que representa una proporción estequiométrica de CA:HR de aproximadamente 1:2. La concentración de polímero en solución es de aproximadamente 1 % en peso.
- La figura 29 muestra espectros de 1H RMN (500 MHz) expandidos de soluciones de $CDCl_3$ de polímeros telequélidos. La figura 29A muestra el espectro de 1,4-PB de M_w 22,000 g/mol con grupos terminales TB. La figura 29B muestra el espectro de una mezcla de 1,4-PB de M_w 22,000 g/mol con grupos terminales TB y 1,4-PB de $M_w = 22,000$ g/mol con grupos terminales TA, dos polímeros con una proporción de masa de 1:1. La concentración de polímero en solución es de aproximadamente 1 % en peso.
- La figura 30 muestra espectros de 1H RMN (500 MHz) expandidos de soluciones de $CDCl_3$ de polímeros telequélidos. La figura 30A muestra el espectro de 1,4-PB de $M_w = 288,000$ g/mol con grupos terminales THY. La figura 30B muestra el espectro de 1,4-PB de $M_w = 219,000$ g/mol con grupos terminales DAAP. La figura 30C muestra el espectro de una mezcla de los dos polímeros con una proporción de masas de 1:2. La concentración de polímero en solución es de aproximadamente 1 % en peso.
- La figura 31 muestra espectros de 1H RMN (500 MHz) expandidos de soluciones de $CDCl_3$ de polímeros telequélidos. La figura 31A muestra el espectro de 1,4-PB de $M_w = 200,000$ g/mol con grupos terminales CA. La figura 31B muestra el espectro de 1,4-PB de $M_w = 240,000$ g/mol con grupos terminales HR. La figura 31C muestra el espectro de una mezcla de los dos polímeros con una proporción de masa de 1:2. La concentración de polímero en solución es de aproximadamente 1 % en peso.
- La figura 32 muestra espectros de 1H RMN (500 MHz) expandidos de soluciones de $CDCl_3$ de polímeros telequélidos. La figura 32A muestra el espectro de 1,4-PB de $M_w = 250,000$ g/mol con grupos terminales TB. La figura 32B muestra el espectro de una mezcla de 1,4-PB de $M_w = 250,000$ g/mol con grupos terminales TB y 1,4-PB de $M_w = 230,000$ g/mol con grupos terminales TA, dos polímeros con una proporción de masa de 1:1. La concentración de polímero en solución es de aproximadamente 1 % en peso.
- La figura 33 muestra un gráfico de viscosidad específica (25 °C) de soluciones de CDD al 1 % en peso de di-TE 1,4-PB de 230K, di-TA 1,4-PB de 230K, di-TB 1,4-PB de 250K y la mezcla 1:1 (p/p) de di-TA 1,4-PB de 230K y di-TB 1,4-PB de 250K a tasas de cizallamiento de 1-3000 s^{-1} .
- La figura 34 muestra un gráfico de viscosidad específica (25 °C) de soluciones de CDD al 1 % en peso de di-DE 1,4-PB de 230 K, di-DA 1,4-PB de 230 K, di-DB 1,4-PB de 250 K y la mezcla 1:1 (peso/peso) de di-DA 1,4-PB de 230 K y di-DB 1,4-PB de 250 K a tasas de cizallamiento de 1-3000 s^{-1} .
- La figura 35 muestra un gráfico de viscosidad específica (25 °C) de soluciones de Jet-A al 1 % en peso de di-TE 1,4-PB de 430K, di-TA 1,4-PB de 430K, di-TB 1,4-PB de 430K y la mezcla 1:1 (p/p) de di-TA 1,4-PB de 430K y di-TB 1,4-PB de 430K a tasas de cizallamiento de 1-3000 s^{-1} .
- La figura 36 muestra rastros por GPC-LS (THF, 35 °C) de di-TE 1,4-PB de 230K, di-TA 1,4-PB de 230K y el polímero resultante de la reducción de LAH de di-TA 1,4-PB de 230K.

La figura 37 muestra una ilustración esquemática de una síntesis de di-TE 1,4-PB mediante ROMP de dos etapas de COD como reacción de referencia para la influencia de la pureza de COD libre de VCH.

5 La figura 38 muestra un gráfico de las viscosidades de un polímero no asociativo en un hospedador apropiado a concentraciones variables utilizando un reómetro, en el que en c^* se observa una desviación de la linealidad en el gráfico de viscosidad frente a la concentración de polímero. Se realiza una regresión lineal sobre los datos de los regímenes tanto diluidos como concentrados, y el cruce de los dos ajustes lineales representa la concentración de superposición, c^* .

10 La figura 39 muestra una imagen de una configuración experimental para probar los polímeros asociativos descritos en el presente documento en el control de la reducción de la resistencia en composiciones (véase, por ejemplo, el ejemplo 13).

La figura 40 muestra un gráfico de una relación de ejemplo entre c^* y M_w que se puede generalizar para usarse para seleccionar un M_w deseado de una cadena principal en un polímero asociativo como se describe en el presente documento basándose en la concentración deseada del polímero asociativo en relación con c^* .

15 La figura 41 muestra una ilustración esquemática de una síntesis en dos etapas de 1,4-PB telequímicos terminados en éster terc-butílico. Etapa (a): 50-100 equiv de COD, 1/30 equiv de catalizador de Grubbs de segunda generación, diclorometano anhidro (DCM), 40 °C, 30-60 min. Etapa (b): 1000-2000 equiv de COD para un M_w diana de <300,000 g/mol, diclorometano anhidro (DCM), 40 °C, 16 h; 10000 equiv de COD para un M_w diana de >400,000 g/mol, diclorometano anhidro (DCM), 40 °C, <10 min.

20 La figura 42 muestra una ilustración esquemática de la hidrólisis de TFA de grupos terminales de polímero de éster terc-butílico.

La figura 43 muestra gráficos de viscosidad específica (25 °C) de 1 % en peso de 1-clorododecano (CDD) y soluciones de dodecano de di-THY 1,4-PB de 288K, di-DAAP 1,4-PB de 219K y una mezcla 1:2 (p/p) de di-THY 1,4-PB de 288K y di-DAAP 1,4-PB de 219K.

25 La figura 44 muestra un gráfico de viscosidad específica (25 °C) de 1 % en peso de 1-clorododecano (CDD) y soluciones Jet-A de di-HR 1,4-PB de 240K, di-CA 1,4-PB de 200K y mezclas 1:2 y 2:1 (p/p) de di-HR 1,4-PB de 240K y di-CA 1,4-PB de 200K.

La figura 45 muestra una ilustración esquemática de una síntesis de di-DB y di-TB 1,4-PB a través de una reacción de funcionalización en el extremo posterior a la polimerización en dos etapas.

30 La figura 46 muestra una representación esquemática de una síntesis de agentes de transferencia de cadena (CTA) terminados en éster terc-butílico bis-dendrítico. La figura 46A muestra una síntesis de un CTA con solo un éster terc-butílico en cada lado (compuesto 3). La figura 46B muestra una síntesis de un CTA con solo un éster terc-butílico en cada lado (compuesto 10), siendo las condiciones: (a) 2,2 eq. de 2 o 2', K_2CO_3 , N,N-dimetilformamida (DMF), 80 °C, 5 h; (b) 4 eq. de $LiAlH_4$, THF, R.T., durante la noche; (c) 6 eq. de 2 o 2', 6 eq. de PPh_3 , 6 eq. de DIAD, THF, 0 °C luego 40 °C, durante la noche; (d) 8 eq. de $LiAlH_4$, THF, R.T., durante la noche; (e) 12 eq. de 3, 12 eq. de PPh_3 , 12 eq. de DIAD, THF, 0 °C luego 40 °C, durante la noche.

Descripción detallada

Se describen polímeros asociativos y materiales, composiciones, métodos y sistemas relacionados que, en varias realizaciones, permiten controlar las propiedades físicas y/o químicas de una composición no polar.

40 "Propiedades químicas y/o físicas" en el sentido de la presente divulgación comprenden propiedades que son mensurables cuyo valor describe un estado de un sistema físico y cualquier cualidad que pueda establecerse únicamente cambiando la identidad química de una sustancia.

45 El término "composiciones no polares" en el sentido de la presente divulgación indica composiciones que tienen una constante dieléctrica igual o inferior a 5 que pueden comprender composiciones de naturaleza química variable. En particular, una composición no polar puede comprender composiciones de hidrocarburos, composiciones de fluorocarbonos o composiciones de silicona. Una composición de hidrocarburos es una composición en la que el componente mayoritario está formado por uno o más hidrocarburos. Una composición de fluorocarbonos es una composición en la que el componente mayoritario está formado por uno o más fluorocarbonos. Una composición de silicona es una composición en la que el componente mayoritario está formado por una o más siliconas.

50 En las realizaciones descritas en el presente documento, se proporcionan polímeros asociativos que se pueden agregar a una composición no polar para controlar al menos una propiedad física y/o química de la composición como se ilustra en la presente divulgación. En particular, las propiedades químicas y/o físicas que se pueden controlar mediante los polímeros asociativos descritos en el presente documento incluyen la reducción de la

resistencia, el control de la neblina, la lubricación, la eficiencia del combustible y/o las propiedades viscoelásticas de una composición no polar.

5 En particular, el término "reducción de la resistencia" como se utiliza en el presente documento se refiere a la reducción de la resistencia al flujo en flujo turbulento de un fluido en un conducto (por ejemplo, un tubo) o tubería, lo que permite que el fluido fluya de manera más eficiente. Un experto se daría cuenta de que la reducción de la resistencia se puede describir en términos que incluyen, por ejemplo, una reducción en el factor de fricción a un número de Reynolds alto, una reducción en la caída de presión requerida para lograr un caudal volumétrico dado o una reducción en la resistencia hidráulica. En particular, la reducción de la resistencia se puede medir mediante métodos identificables para un experto, por ejemplo, la medición del caudal de un fluido a través de un conducto y/o mediante la medición del cambio en la presión de un fluido que fluye a través de un conducto.

10 En particular, el término "control de neblina" como se utiliza en el presente documento se refiere al control de las propiedades de una neblina de fluido. En particular, las propiedades que se pueden controlar pueden incluir los tamaños y/o la distribución de tamaños de las gotitas de fluido que comprenden la neblina de fluido. En algunas realizaciones, el control de los tamaños y/o la distribución de tamaños de las gotitas puede controlar la inflamabilidad de la neblina de un fluido (por ejemplo, para reducir la propagación de una llama a través de la neblina de combustible en caso de accidente). En otras realizaciones, el control de los tamaños y/o la distribución de tamaños de las gotitas puede aumentar la deposición de un fluido sobre una superficie prevista (por ejemplo, para reducir el pesticida desperdiciado por convección fuera del campo al que se está aplicando). En particular, el control de la neblina se puede medir mediante técnicas identificables para un experto, tales como la medición de los tamaños y la distribución de tamaños de las gotitas cuando un fluido se convierte en una neblina.

15 En particular, el término "lubricación" como se utiliza en el presente documento se refiere a la reducción del desgaste y/o inhibición del movimiento entre dos superficies separadas por una composición no polar como se describe en el presente documento. En particular, en algunas realizaciones, las propiedades de lubricación de una composición no polar se pueden controlar para mejorar la resistencia al desgaste y/o el movimiento de las superficies una con respecto a la otra cuando la composición no polar se introduce como lubricante entre las dos superficies (por ejemplo, mejorando la resistencia al desgaste y/o el movimiento de los cojinetes de bolas en una estructura de cojinetes de bolas, o mejorando la resistencia al desgaste y/o el movimiento de un pistón en un motor). En particular, la lubricación de un fluido se puede medir mediante técnicas identificables para un experto, tales como mediciones reológicas (por ejemplo, midiendo el coeficiente de fricción cuando dos superficies con el fluido entre ellas se deslizan una sobre la otra).

20 En particular, el término "eficiencia de combustible" como se utiliza en el presente documento, se refiere a la eficiencia térmica con la que la energía potencial de un combustible se convierte en energía cinética y/o trabajo en la transformación química sufrida por el combustible (por ejemplo, la combustión del combustible en un motor). En particular, la eficiencia de combustible se puede medir mediante técnicas identificables para un experto, tales como la medición de la cantidad de trabajo realizado por la transformación química del combustible (por ejemplo, la medición del número de millas de recorrido que un motor puede proporcionar al quemar un volumen dado de combustible).

25 En particular, el término "propiedades viscoelásticas" como se utiliza en el presente documento se refiere a la manera en que una composición no polar reacciona a tensiones externas tales como la deformación, en la que el fluido no polar exhibe una combinación de respuesta viscosa (por ejemplo, producción de una deformación permanente de la composición no polar una vez que ha sido distorsionada por la tensión aplicada) y respuesta elástica (deformación de la composición no polar durante la aplicación de la tensión, y retorno a la forma original tras la eliminación de la tensión). En particular, las propiedades viscoelásticas se pueden medir mediante métodos identificables para un experto, tales como mediciones reológicas (por ejemplo, medición de los módulos de almacenamiento y pérdida de la composición no polar).

30 En el polímero asociativo, la cadena principal lineal o ramificada es sustancialmente soluble en la composición no polar. El término "sustancialmente soluble" como se utiliza en el presente documento con referencia a un polímero y una composición no polar indica la capacidad de la cadena principal del polímero para disolverse en el líquido no polar. De acuerdo con lo anterior, la cadena principal de los polímeros asociativos como se describe en el presente documento puede ser sustancialmente soluble en una composición no polar cuando la cadena principal del polímero y la composición no polar tienen parámetros de solubilidad de Hildebrand similares (δ) que es la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}}$$

35

en la que ΔH_v , es igual al calor de vaporización, R es la constante de gas ideal, T es la temperatura y V_m es el volumen molar. En particular, se pueden encontrar parámetros de solubilidad similares entre un polímero y una composición no polar cuando el valor absoluto de la diferencia entre sus parámetros de solubilidad es menor que aproximadamente $1 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ (véanse también las tablas 3-5 en el presente documento). Un experto se dará cuenta de que la capacidad de la cadena principal para disolverse en la composición no polar se puede verificar, por ejemplo, colocando una cantidad del homopolímero o copolímero que se utilizará como la cadena principal del polímero asociativo en un líquido hospedador como se describe en el presente documento, y observando si se disuelve o no en condiciones apropiadas de temperatura y agitación que sean identificables para un experto.

En algunas realizaciones, la cadena principal de polímeros asociativos como se describe en el presente documento puede ser sustancialmente soluble en una composición no polar cuando la diferencia en los parámetros de solubilidad da lugar a un parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ) de aproximadamente 0.5 o menos. En particular, χ puede determinarse mediante la siguiente relación empírica:

$$\chi = \chi_s + \chi_H \approx 0.34 + \frac{v_0}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

en la que χ_s es la parte entrópica de la interacción entre el polímero asociativo y la composición no polar (generalmente se le asigna un valor empírico de 0.34, como sería evidente para un experto), χ_H es la parte entálpica de la interacción, v_0 es el volumen molar de la composición no polar, δ_1 es el parámetro de solubilidad del polímero y δ_2 es el parámetro de solubilidad del hospedador. Un experto puede identificar parámetros de solubilidad empíricos de ejemplo adicionales (véase, por ejemplo, [Ref 1] y otras referencias disponibles conocidas o identificables por un experto en la técnica). En el ejemplo 12 se informa de una determinación de ejemplo de la solubilidad de la cadena principal de un polímero asociativo según la divulgación con una composición no polar de ejemplo. De manera similar, un experto puede determinar si otras cadenas principales de polímeros asociativos serían sustancialmente solubles en otras composiciones no polares aplicando los mismos cálculos utilizando los parámetros de solubilidad particulares para la composición no polar particular.

En las realizaciones descritas en el presente documento, los polímeros asociativos son polímeros que tienen una cadena principal no polar y grupos funcionales presentados en los extremos de la cadena principal no polar y, en particular, en dos o más extremos de la cadena principal no polar.

En el polímero asociativo, los grupos funcionales capaces de asociarse entre sí y/o con grupos funcionales correspondientes en otros polímeros asociativos que se van a agregar a una misma composición no polar pueden asociarse con una constante de asociación (k) desde $0.1 < \log_{10} k < 18$, de modo que la fuerza de cada interacción asociativa es menor que la de un enlace covalente entre átomos de la cadena principal.

El término "grupo funcional" como se utiliza en el presente documento indica grupos específicos de átomos dentro de una estructura molecular que son responsables de las reacciones físicas y/o químicas características de esa estructura y en particular de las interacciones asociativas físicas y/o químicas de esa estructura. Como se utiliza en el presente documento, el término "grupo funcional correspondiente" o "grupo funcional complementario" se refiere a un grupo funcional que puede reaccionar, y en particular asociarse física o químicamente, con otro grupo funcional. De este modo, los grupos funcionales que pueden reaccionar, y en particular asociarse física o químicamente, entre sí pueden denominarse grupos funcionales correspondientes. En algunas realizaciones, los grupos funcionales terminales descritos en el presente documento de polímeros que se van a agregar a una misma composición no polar son grupos funcionales correspondientes en el sentido de la presente divulgación.

En particular, los grupos funcionales de ejemplo pueden incluir grupos tales como ácidos carboxílicos, aminas y alcoholes, y también moléculas tales como, por ejemplo, diacetamidopiridina, timina, el receptor de Hamilton (véase, por ejemplo, [Ref 2]), ácido cianúrico y otros identificables para un experto. En particular, algunos de los grupos funcionales de ejemplo pueden formar pares de grupos funcionales complementarios, por ejemplo, ácidos carboxílicos con otros ácidos carboxílicos, ácidos carboxílicos con aminas, alcoholes con aminas, alcoholes con ácidos carboxílicos, diacetamidopiridina con timina, el receptor de Hamilton con ácido cianúrico y otros identificables para un experto (véase, por ejemplo, la figura 4).

En particular, en algunas realizaciones, los grupos funcionales como se describe en el presente documento pueden sintetizarse mediante la instalación de otros grupos funcionales sobre la cadena principal de los polímeros asociativos en una pluralidad de extremos apropiados como se describe en el presente documento y transformarse según métodos identificables para un experto (véase, por ejemplo, [Ref 3]). En particular, en algunas de esas realizaciones, la instalación puede realizarse en al menos dos extremos de los polímeros asociativos. Más particularmente, la instalación en un extremo del polímero puede realizarse mediante la instalación del grupo funcional en el monómero terminal de la cadena principal del polímero, o en un monómero interno dentro de un intervalo de aproximadamente 1 a 100 monómeros a partir del monómero terminal.

En particular, en algunas realizaciones, los al menos dos extremos de los polímeros asociativos descritos en el presente documento identifican al menos dos posiciones en la cadena principal del polímero lineal ramificada o hiperramificada del polímero asociativo que están separadas por un espacio interno que tiene una longitud de al menos 2,000 enlaces de la cadena principal, o un espacio interno entre grupos funcionales con una masa molar promedio en peso no menor que 100,000 g/mol. En las realizaciones descritas en el presente documento, la instalación se realiza de modo que los grupos funcionales se presenten en el polímero.

Los términos “presente” y “presentado” como se utilizan en el presente documento con referencia a un compuesto o grupo funcional indican la unión realizada para mantener la reactividad química del compuesto o grupo funcional como se une. El término “unir” o “unido” como se utiliza en el presente documento, se refiere a conectar o unir mediante un enlace, unión, fuerza o atadura para mantener juntos dos o más componentes, lo que abarca la unión directa o indirecta donde, por ejemplo, una primera molécula está directamente unida a una segunda molécula o material, o una o más moléculas intermedias están dispuestas entre la primera molécula y la segunda molécula o material.

En particular, los grupos presentados “en un extremo” de la cadena principal del polímero pueden comprender grupos unidos al monómero terminal de un polímero o a un monómero menor que 100 monómeros de un monómero terminal del polímero.

En diversas realizaciones, los grupos funcionales terminales de los polímeros asociativos descritos en el presente documento pueden asociarse en una asociación donante/aceptor y/o en una asociación entre sí (Figura 1 y Figura 2). En la asociación donante/aceptor, el donante y el aceptor pueden ser estequiométricos (por ejemplo, cantidades iguales de grupos funcionales donante y aceptor) o no estequiométricos (por ejemplo, más grupos donantes que grupos aceptores o viceversa).

En diversas realizaciones, los polímeros autoasociativos, la cadena principal puede ser lineal o ramificada y, tras la asociación de los grupos funcionales terminales, el polímero autoasociativo puede formar diversas arquitecturas supramoleculares (véase el ejemplo 1). En particular, en algunas realizaciones, la longitud de la cadena principal puede ser tal que la cadena principal tenga un peso molecular promedio ponderado de 250,000 g/mol y más para cadenas individuales.

Más particularmente, en diversas realizaciones, la cadena principal puede ser un polímero o copolímero lineal, ramificado o hiperramificado no polar (por ejemplo, polidienos sustituidos o no sustituidos tales como poli(butadieno) (PB) y poli(isopreno), y poliolefinas sustituidas o no sustituidas tales como poliisobutileno (PIB) y copolímeros de etileno-buteno, poli(norborneno), poli(octeno), poliestireno (PS), poli(siloxanos), poli(acrilatos con cadenas laterales de alquilo, poliésteres y/o poliuretanos) que proporcionan un número de unidades repetidas flexibles entre grupos terminales funcionales asociativos. En algunas realizaciones, la masa molar promedio en peso (M_w) del polímero asociativo puede ser igual o menor que aproximadamente 2,000,000 g/mol y en particular puede estar entre aproximadamente 100,000 g/mol y aproximadamente 1,000,000 g/mol.

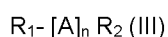
En particular, en algunas realizaciones, la cadena principal y los grupos funcionales terminales pueden seleccionarse para que tengan una proporción de átomos de carbono a heteroátomos mayor que aproximadamente 1000:1 en los polímeros asociativos. Por ejemplo, en algunas realizaciones, un experto en la técnica puede garantizar que el contenido de heteroátomos sea tan bajo (por ejemplo, mayor que 10,000:1) que no afecte a la quema (por ejemplo, las emisiones producidas por la quema de una composición de combustible que contiene algunos polímeros asociativos). En algunas realizaciones, el polímero asociativo puede comprender grupos funcionales dentro de la cadena principal, como se muestra esquemáticamente en la figura 6 y, por lo tanto, en una ubicación no limitada a los grupos funcionales en uno o más extremos de la cadena principal del polímero, manteniendo al mismo tiempo una proporción de átomos de carbono a heteroátomos mayor que aproximadamente 1000:1.

En las realizaciones particulares, los polímeros asociativos descritos en el presente documento pueden tener la unidad estructural de fórmula $[[\text{FG-cadena}]-[\text{nodo}]]$ (I) y opcionalmente la unidad estructural de fórmula $[[\text{nodo}]-[\text{cadena}]]$ (II).

en la que:

FG es un grupo funcional, que puede comprender una o más unidades estructurales asociativas de modo que el grupo funcional sea capaz de experimentar una interacción asociativa entre sí con una constante de asociación (k) en un intervalo desde $0.1 < \log_{10} k < 18$, de modo que la fuerza de cada interacción asociativa sea menor que la de un enlace covalente entre átomos de la cadena principal:

La cadena es un polímero no polar sustancialmente soluble en una composición no polar, teniendo el polímero la fórmula:



en la que:

A es una unidad estructural química y en particular una unidad estructural orgánica;

R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de cualquier grupo orgánico o basado en carbono; y

n es un número entero ≥ 1 ;

5 nodo es una unidad estructural unida covalentemente que une uno de los R_1 y R_2 de al menos una primera cadena con uno de los R_1 y R_2 ; de al menos una segunda cadena:

y en la que

el FG, la cadena y el nodo de diferentes unidades estructurales del polímero pueden ser iguales o diferentes.

10 En algunas realizaciones descritas en el presente documento, FG indica un grupo funcional que es capaz de experimentar una interacción asociativa con otro grupo funcional adecuado, por lo que la constante de asociación (k) para una interacción entre grupos funcionales que se asocian está en el intervalo $0.1 < \log_{10} k < 18$, y en particular en el intervalo $4 < \log_{10} k < 14$, de modo que la fuerza de cada interacción individual es menor que la de un enlace covalente entre átomos de la cadena principal. En particular, en algunas realizaciones, el FG se puede elegir para que tenga una constante de asociación que sea adecuada para una concentración dada del polímero asociativo en la composición no polar relativa a c^* , como se describe en el

15 presente documento. Por ejemplo, un experto se dará cuenta de que si la concentración del polímero asociativo es alta (por ejemplo, mayor que $3c^*$), puede ser adecuado un valor $\log_{10}k$ inferior (por ejemplo, aproximadamente 4 a aproximadamente 6), al igual que un valor $\log_{10}k$ superior (por ejemplo, aproximadamente 6 a aproximadamente 14). Además, un experto también se dará cuenta de que si la concentración de polímero asociativo es baja (por ejemplo, menor que $0.5c^*$) puede ser adecuado un valor $\log_{10}k$ más alto (por ejemplo, aproximadamente 6 a aproximadamente 14).

20

Los FG de ejemplo comprenden aquellos que pueden asociarse a través de enlaces de hidrógeno homonucleares (por ejemplo, ácidos carboxílicos, alcoholes), emparejamiento donante-aceptor de enlaces de hidrógeno heteronucleares (por ejemplo, ácidos carboxílicos-aminas), emparejamiento ácido-base de tipo Lewis (por ejemplo, ligando donante de par de electrones centrales de metal de transición tales como paladio (II) y piridina, o hierro y ácido tetraacético, u otros identificables para un experto como unidades estructurales que participan en interacciones metal-ligando o interacciones metal-quelato), interacciones electrostáticas entre especies cargadas (por ejemplo, tetraalquilamonio-tetraalquilborato), interacciones pi-ácido/pi-base o cuadrupolo (por ejemplo, areno-perfluoroareno), formación de complejos de transferencia de carga (por ejemplo, carbazol-nitroareno) y combinaciones de estas interacciones (por ejemplo, proteínas, biotina-avidina).

25 Puede haber más de un tipo de FG presente en una estructura de polímero determinada.

30

En algunas realizaciones, FG puede seleccionarse entre un grupo diacetamidopiridina, un grupo timina, un grupo receptor de Hamilton (véase, por ejemplo, [Ref 2]), un grupo de ácido cianúrico, un grupo de ácido carboxílico, un grupo de amina primaria, secundaria o terciaria, un grupo de alcohol primario, secundario y terciario, y otros identificables para un experto.

35 En la unidad estructural de las fórmulas (I) y (II) una cadena puede ser una cadena principal de polímero que es sustancialmente soluble en un hospedador líquido que tiene una constante dieléctrica igual o menor que 5. Tales cadenas pueden comprender, por ejemplo, polidienos tales como poli(butadieno), poli(isopreno), poliolefinas tales como poliisobutileno, polietileno, polipropileno y polímeros de otras alfa olefinas identificables por un experto, poli(estireno), poli(acrilonitrilo), poli(acetato de vinilo), poli(siloxanos), derivados sustituidos de los mismos y copolímeros de estos.

40

En la unidad estructural de las fórmulas (I) y (II), un nodo puede ser una unidad de conexión entre una o más y, en particular, dos o más unidades [FG-cadena] de modo que la estructura molecular total esté sustancialmente terminada por especies FG (por ejemplo, una pluralidad de los extremos de la cadena) tienen una FG menor que 100 unidades repetidas desde el extremo de la cadena). En algunas realizaciones, el polímero más simple de este tipo es un telequérico lineal: dos unidades [FG-cadena] con sus cadenas conectadas de extremo a extremo en un nodo: [FG-cadena]-nodo-[cadena-FG] o FG-cadena-FG. También se pueden utilizar estructuras poliméricas alternativas ramificadas, hiperramificadas, en estrella, en cepillo, parcialmente reticuladas u otras de múltiples brazos, siempre que los extremos y/u otras regiones de la cadena polimérica estén funcionalizadas según la presente divulgación. En particular, un experto comprenderá a partir de la lectura de la presente divulgación que el término "funcionalizado" según la presente divulgación puede entenderse como que los grupos funcionales pueden estar en el extremo de la cadena de polímero u otras estructuras de polímero, o en diferentes regiones dentro de la cadena de polímero (véanse, por ejemplo, las figuras 5-6).

45

50

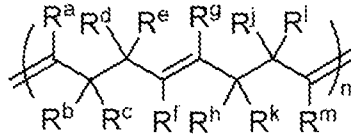
En particular, en determinados casos, los nodos pueden comprender una o más unidades FG de modo que algún grado de funcionalidad asociativa esté presente en la estructura interna del polímero. Un nodo está formado por cualquier grupo unido covalentemente, tal como un grupo orgánico, siloxano y adicional identificable por un experto. En particular, un nodo puede unir dos o más cadenas a través de enlaces

55

covalentes adecuados y, más particularmente, formar polímeros ramificados en los que un nodo puede unir de dos a 10 cadenas $-\text{[nodo]- [cadena]}-$ (II) (véase, por ejemplo, la figura 5). Puede estar presente más de un tipo de nodos en una estructura polimérica dada.

5 En particular, en algunas realizaciones, la cadena puede tener una fórmula $R_1[A]_n-R_2$ (III) en la que A es una unidad estructural química adecuada para usarse como monómero y n puede ser un número entero igual o mayor que 200 y, en particular, igual o mayor que 800. En algunas realizaciones, un A particular puede ser un dieno, olefina, estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, diclorodimetilsilano, tetrafluoroetileno, ácidos, ésteres, amidas, aminas, éteres de glicidilo, isocianatos y monómeros adicionales identificables por un experto. En particular, un experto se dará cuenta de que las unidades estructurales
10 particulares utilizadas como monómeros pueden dar lugar a cadenas principales de polímeros que son adecuadas para la combinación con tipos particulares de composiciones no polares. Por ejemplo, los monómeros de estireno, los monómeros de olefina y, en particular, los monómeros de dieno pueden formar polímeros para composiciones muy no polares (por ejemplo, composiciones con una constante dieléctrica de 1.5-2.5); las amidas, los ésteres, los epoxis y los uretanos pueden formar polímeros para composiciones no polares que tienen constantes dieléctricas algo mayores (por ejemplo, en el intervalo de 2.5-5); y los monómeros de fluorocarbono y los monómeros de silicona pueden formar polímeros para medios fluorados. Un experto entenderá que otros tipos de monómeros serían adecuados para otros tipos de composiciones no polares.

En algunas realizaciones, A en la fórmula (III) puede ser una unidad estructural de la fórmula (IV):

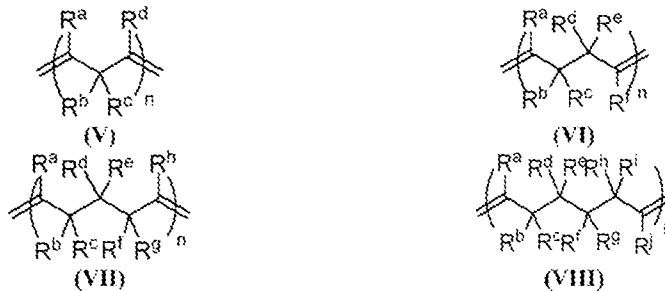


(IV)

20

en la que R^a-R^m se seleccionan independientemente entre hidrógeno, grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alquinilo, cicloalquinilo y arilo sustituidos o no sustituidos de C₁-C₁₂ y n está en el intervalo de 200-20,000 y, en particular, en el intervalo de 1000-10,000.

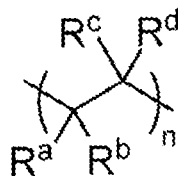
En algunas realizaciones, A en la fórmula (III) puede ser una unidad estructural de fórmula (V) - (VIII):



25

en la que R^a-R^j se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alquinilo, cicloalquinilo y arilo sustituidos o no sustituidos de C₁-C₁₂ y n es 1000-20,000.

En algunas realizaciones, A en la fórmula (III) puede ser una unidad estructural de la fórmula (IX):

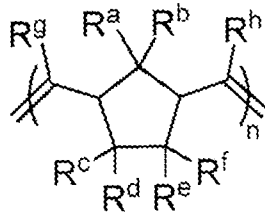


(IX)

30

en la que R^a - R^d se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alquino, cicloalquino y arilo sustituidos o no sustituidos de C_1 - C_{12} y n es 1000-40,000.

En algunas realizaciones, A en la fórmula (III) puede ser una unidad estructural de la fórmula (X):

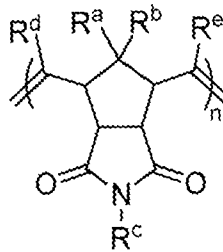


(X)

5

en la que R^a - R^h se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alquino, cicloalquino y arilo sustituidos o no sustituidos de C_1 - C_{12} y n es 1000-20,000.

En algunas realizaciones, A en la fórmula (III) puede ser una unidad estructural de fórmula (XI):



(XI)

10

en la que R^a - R^c se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alquino, cicloalquino y arilo sustituidos o no sustituidos de C_1 - C_{12} y n es 1000-20,000.

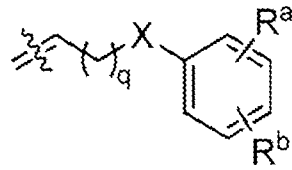
15 En las realizaciones de los nodos de fórmula (III), R_1 y R_2 pueden ser unidades estructurales químicas seleccionadas independientemente y capaces de formar un enlace covalente. En algunas realizaciones, un nodo puede comprender grupos funcionales tales como arenos, perfluoroarenos, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen nitrógeno y grupos que contienen fósforo y azufre, todos ellos identificables por un experto. En particular, los grupos funcionales adecuados para los nodos pueden comprender un ácido carboxílico, amina, triarilfosfina, azida, acetileno, sulfonil azida, tioácido y aldehído. En particular, por ejemplo, al formar enlaces covalentes entre el nodo y la cadena y posiblemente entre el nodo y el grupo funcional, se puede seleccionar una primera unidad estructural química y una segunda unidad estructural química correspondiente para que comprendan los siguientes socios de unión: grupo de ácido carboxílico y grupo de amina, sulfonil azida y tioácido, y aldehído y amina primaria. Un experto puede identificar unidades estructurales químicas adicionales tras la lectura de la presente divulgación. También se hace referencia a los nodos de ejemplo del ejemplo 11.

20

25

En algunas realizaciones, R_1 y/o R_2 pueden ser independientemente un grupo metino o metileno sustituido o no sustituido.

En algunas realizaciones en la que A es una unidad estructural de fórmula (IV)-(VIII), (X) o (XI), R_1 y/o R_2 pueden ser una unidad estructural de fórmula (XII):



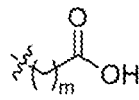
(XII)

en la que:

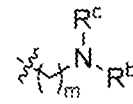
q es de 1 a 18;

X se selecciona del grupo que consiste en CH_2 , O y S; y

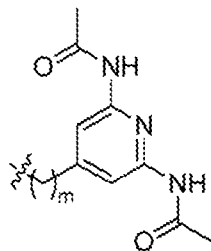
5 R^a y R^b son independientemente hidrógeno y/o una unidad estructural de fórmula XIII-XVIII:



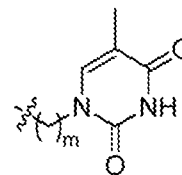
(XIII)



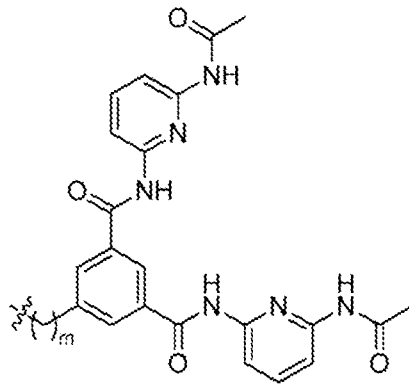
(XIV)



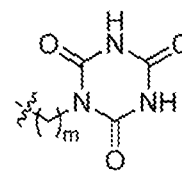
(XV)



(XVI)



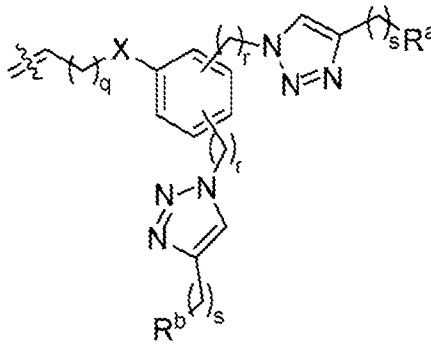
(XVII)



(XVIII)

siempre que al menos uno de R^a y/o R^b no sea hidrógeno.

En algunas realizaciones donde A es una unidad estructural de fórmula (IV)-(VIII), (X) o (XI), R_1 y/o R_2 pueden ser una unidad estructural de fórmula (XX):



(XX)

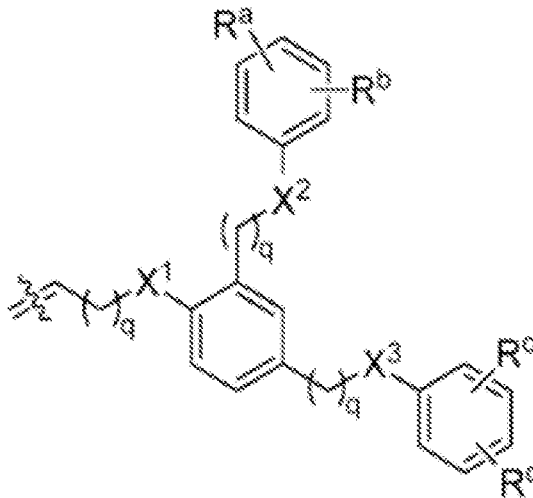
en la que:

q es de 1 a 18;

X se selecciona del grupo que consiste en CH₂, O y S; y

- 5 R^a y R^b son independientemente una unidad estructural de fórmula (XIII)-(XVIII) como se describe en el presente documento.

En algunas otras realizaciones en la que A es una unidad estructural de fórmula (IV)-(VIII), (X) o (XI), R₁ y/o R₂ pueden ser una unidad estructural de fórmula (XX):



(XX)

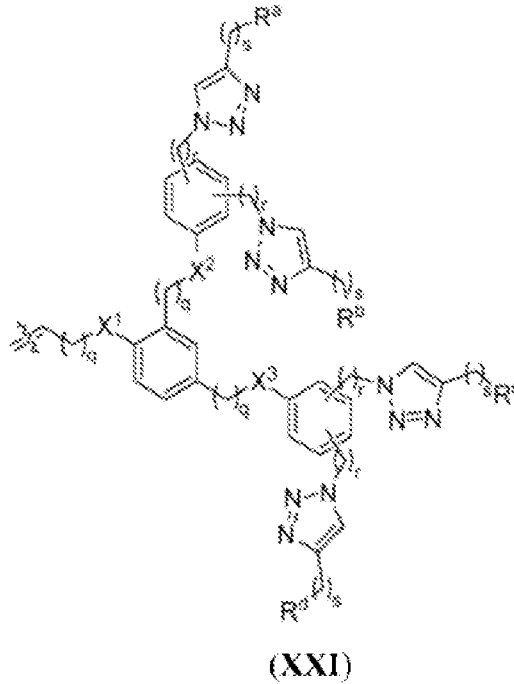
- 10 en la que:

q es de 1 a 18;

X¹, X² y X³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en CH₂, O y S; y

R^a-R^d son independientemente hidrógeno y/o una unidad estructural de fórmula (XIII) - (XVIII) como se describe en el presente documento; siempre que al menos uno de R^a, R^d, R^c y/o R^b no sea hidrógeno.

- 15 En algunas otras realizaciones en la que A es una unidad estructural de fórmula (IV)-(VIII), (X) o (XI), R₁ y/o R₂ pueden ser una unidad estructural de fórmula (XXI):



en la que:

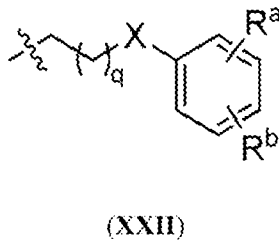
q, r y s son independientemente de 1 a 18;

X¹, X² y X³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en CH₂, O y S; y

- 5 R^a-R^d son independientemente hidrógeno y/o una unidad estructural de fórmula (XIII) - (XVIII) como se describe en el presente documento; siempre que al menos uno de R^a, R^b, R^c y/o R^d no sea hidrógeno.

- En algunas realizaciones, los nodos también pueden presentar grupos adicionales para la unión con FG que se pueden introducir en el nodo según algunas realizaciones. En algunas realizaciones, los nodos comprenden una unidad estructural orgánica, en algunas realizaciones, los nodos comprenden unidades estructurales no orgánicas tales como [-Si-O-] y unidades estructurales adicionales identificables por un experto.
- 10

En algunas realizaciones en la que A es una unidad estructural de fórmula (IX), R₁ y/o R₂ pueden ser una unidad estructural de fórmula (XXII):



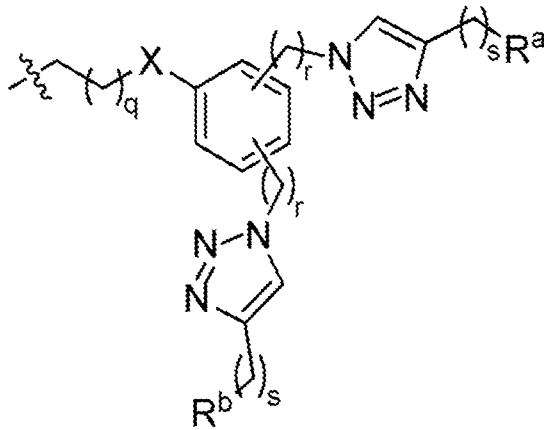
en la que:

- 15 q es de 1 a 18;

X se selecciona del grupo que consiste en CH₂, O y S; y

R^a y R^b son independientemente H y/o una unidad estructural de fórmula (XIII)-(XVIII) como se describe en el presente documento, siempre que al menos uno de R^a y/o R^b no sea H.

- 20 En algunas realizaciones en la que A es una unidad estructural de fórmula (IX), R₁ y/o R₂ pueden ser una unidad estructural de fórmula (XXIII):



(XXIII)

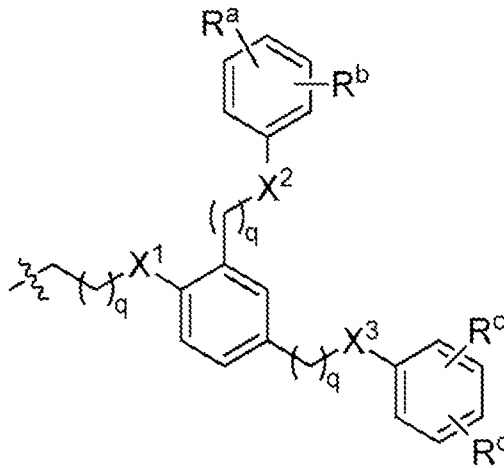
en la que:

q es de 1 a 18;

X se selecciona del grupo que consiste en CH₂, O y S; y

- 5 R^a y R^b son independientemente una unidad estructural de fórmula (XIII)-(XVIII) como se describe en el presente documento.

En algunas otras realizaciones en la que A es una unidad estructural de fórmula (IX), R₁ y/o R₂ pueden ser una unidad estructural de fórmula (XXIV):



(XXIV)

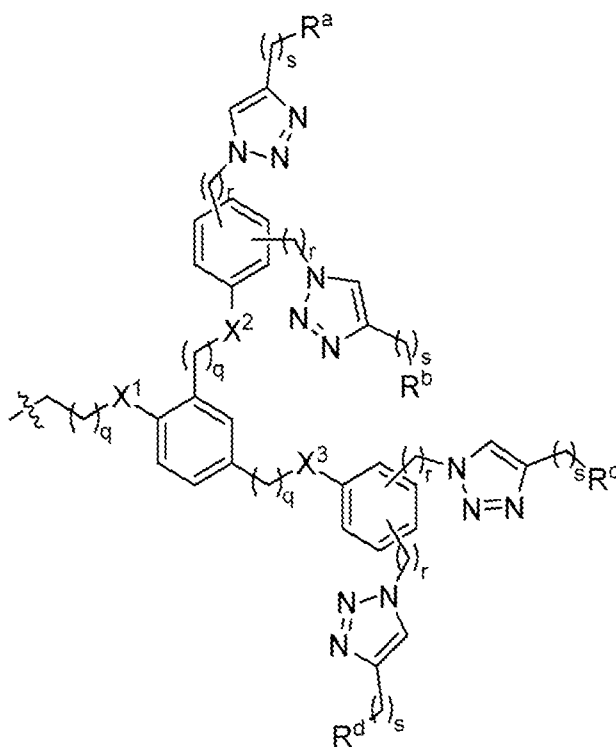
- 10 en la que:

q es de 1 a 18;

X¹, X² y X³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en CH₂, O y S; y

R^a-R^d son independientemente H y/o una unidad estructural de fórmula (XIII)-(XVIII) como se describe en el presente documento; siempre que al menos uno de R^a, R^b, R^c y/o R^d no sea H.

- 15 En algunas otras realizaciones en la que A es una unidad estructural de fórmula (IX), R₁ y/o R₂ pueden ser una unidad estructural de fórmula (XXV):



(XXV)

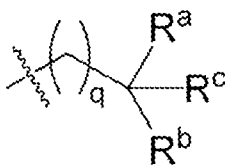
en la que:

q, r y s son independientemente de 1 a 18;

X¹, X² y X³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en CH₂, O y S; y

- 5 R^a y R^d son independientemente H y/o una unidad estructural de fórmula (XIII)-(XVIII) como se describe en el presente documento; siempre que al menos uno de R^a, R^b, R^c y/o R^d no sea H.

En algunas otras realizaciones en la que A es una unidad estructural de fórmula (IX), R₁ y/o R₂ pueden ser una unidad estructural de fórmula (XXVI):



(XXVI)

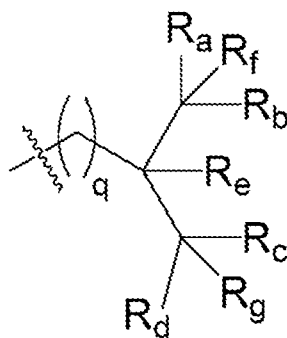
- 10 en la que:

q es 1-18;

R^a-R^b son independientemente H y/o una unidad estructural de fórmula (XIII)-(XVIII) como se describe en el presente documento; y

- 15 R^c es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂ sustituido o no sustituido; siempre que al menos uno de R^a, R^b y/o R^c no sea H.

En algunas otras realizaciones en la que A es una unidad estructural de fórmula (IX), R₁ y/o R₂ pueden ser una unidad estructural de fórmula (XXVII):



(XXVII)

en la que:

q es de 1 a 18;

5 R^a - R^d son independientemente H y/o una unidad estructural de fórmula (XIII)-(XVIII) como se describe en el presente documento; y

R^f - R^g son independientemente hidrógeno o alquilo C_1 - C_{12} sustituido o no sustituido; siempre que al menos uno de R^a , R^b , R^c y/o R^d no sea H.

10 En particular, en algunas realizaciones, los segmentos [cadena-nodo] tienen una masa molar promedio igual o mayor que 10,000 g/mol. En algunas realizaciones, el tramo de [cadena-nodo]_m entre los FG tiene una masa molar promedio de >50,000 g/mol (en particular, cuando se desea la dispersión en la composición de hospedador a pesar de los FG "disolvente-fóbico"). En algunas realizaciones, el tramo más grande de la molécula puede ser igual o menor que 500,000 g/mol (por ejemplo, cuando se desea resistencia a la degradación por cizallamiento). En algunas realizaciones, el tramo más grande de la molécula, expresado como peso molecular promedio ponderado, puede ser igual o menor que 1,000,000 g/mol.

15 En algunas realizaciones, los polímeros asociativos descritos en el presente documento pueden ser telequélcos.

20 En algunas realizaciones, los polímeros asociativos descritos en el presente documento tienen un peso molecular total de polímero M_w de < 2,000,000 g/mol y, en particular, puede estar entre 100,000 g/mol y 1,000,000 g/mol. En algunas realizaciones, el tramo más grande entre nodos es menor que 500,000 g/mol, en particular cuando los polímeros asociativos son polímeros ramificados. En algunas realizaciones, los polímeros asociativos descritos en el presente documento pueden tener una composición atómica con heteroátomos (es decir, distintos de C o H) presentes en menos de 1 heteroátomo por cada 1000 carbonos. En algunas realizaciones, los heteroátomos se colocan predominantemente en correspondencia con los grupos funcionales.

25 En algunas realizaciones, los polímeros asociativos descritos en el presente documento pueden tener un nivel significativo de insaturación (por ejemplo, con una proporción de H a C menor que 1.8), lo que puede mejorar el comportamiento del líquido a baja temperatura. Sin embargo, las cadenas completamente saturadas también pueden considerarse eficaces y están incluidas en el alcance de la presente divulgación.

30 En diversas realizaciones descritas en el presente documento, los polímeros asociativos de la divulgación pueden interactuar para formar estructuras supramoleculares después de interacciones del FG que tiene una constante de asociación (k) de $0.1 < \log_{10} k < 18$.

35 En particular, en las realizaciones de estructuras supramoleculares, las asociaciones de FG pueden deberse, por ejemplo, a una interacción no covalente reversible entre los polímeros asociativos que permite ensamblar un número discreto de subunidades moleculares o componentes, por lo general con una fuerza de interacción individual menor que la de un enlace covalente. Las interacciones de ejemplo incluyen, por ejemplo, enlaces de hidrógeno autoasociativos (enlaces H), enlaces H donante-aceptor, interacciones ácido-base de Brønsted o Lewis, interacciones electrostáticas, interacciones pi-ácido/pi-base o cuadrupolares, formación de complejos de transferencia de carga u otras interacciones supramoleculares.

40 En diversas realizaciones descritas en el presente documento, los polímeros asociativos de la divulgación se pueden utilizar en relación con una composición no polar para controlar las propiedades físicas y/o químicas de la composición. En particular, en algunas realizaciones, las composiciones no polares comprenden una composición de hospedador y al menos un polímero asociativo descrito en el presente documento.

Los términos "hospedador" y "composición de hospedador", como se utilizan en el presente documento, se refieren a un componente mayoritario en una composición no polar en la que se busca controlar las propiedades físicas y/o químicas. En particular, el hospedador o la composición de hospedador puede ser una sola sustancia, tal como un disolvente como hexano o benceno, o el hospedador o la composición de hospedador puede ser una sustancia que sea una mezcla, tal como gasolina, diésel, aceite de oliva o queroseno. El hospedador o la composición de hospedador también puede ser una mezcla, tal como una pintura o tinta.

En particular, en las composiciones no polares descritas en el presente documento, una gama de hospedadores puede tener una constante dieléctrica menor que 5, siendo los hospedadores que tienen una constante dieléctrica menor que 2.5 particularmente adecuados para las aplicaciones descritas en el presente documento, como comprenderá un experto tras la lectura de la divulgación. Las composiciones no polares con las constantes dieléctricas mencionadas anteriormente abarcan una amplia gama de líquidos que son relevantes para aplicaciones que comprenden combustibles (tales como gasolina, queroseno, combustible para aviones y combustibles adicionales identificables por un experto), alimentos y productos farmacéuticos (tales como aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de ricino y alimentos adicionales identificables por un experto), disolventes utilizados como fluidos de limpieza (tales como trementina, tolueno y disolventes adicionales identificables por un experto) y formulaciones adhesivas (tales como pineno y formulaciones adicionales identificables por un experto).

En las realizaciones de composición no polar de la presente divulgación, la constante dieléctrica de un hospedador dado variará con la temperatura, lo que puede ser tomado en cuenta por un experto.

En la siguiente tabla se ilustran composiciones no polares de ejemplo, y en particular líquidos hospedadores, con una constante dieléctrica menor a 5 (Tabla 1A). La tabla también proporciona hospedadores de ejemplo que pueden reconocerse como desfavorables para las composiciones no polares modificadas descritas en el presente documento (véase la tabla 1B).

Tabla 1A

Entrada	Fluido	Temperatura / °C	Constante dieléctrica ϵ
Hospedadores favorables de ejemplo			
1	Benceno	20	2.3
2	Disulfuro de carbono		2.64
3	Tetracloruro de carbono	20	2.23
4	Aceite de ricino	15.6	4.7
5	Cloroformo	20	4.8
6	Aceite de semilla de algodón		3.1
7	Cumeno	20	2.4
8	Decano	20	2
9	Dodecano	20	2
10	Éter	20	4.3
11	Refrigerante de flúor R-12	25	2
12	Refrigerante de flúor R-22	25	2
13	Furano	25	3
14	Gasolina	21.1	2
15	Heptano	20	1.9
16	Hexano	-90	2
17	Combustible para aviones	21.1	1.7
18	Queroseno	21.1	1.8
19	Ácido linoleico	0	2.6-2.9

ES 2 994 558 T3

20	Aceite de linaza		3.2–2.5
21	Naftaleno	20	2.5
22	Octano	20	2
23	Aceite de oliva	20	3.1
24	Ácido palmítico	71.1	2.3
25	Pentano	20	1.8
26	Fenol	10	4.3
27	Pineno	20	2.7
28	Estireno	25	2.4
29	Terpineno	21.1	2.7
30	Tolueno		2.0–2.4
31	Trementina (madera)	20	2.2
32	Vacío (por definición)		1
32.1	Ciclohexano		2.0
32.2	Metano líquido	-280	1.7
32.3	Butano líquido	-1	1.4
32.4	Petróleo pesado		3
32.5	Petróleo		2.1
32.6	Asfalto líquido		2.5–3.2

Tabla 1B

Entrada	Fluido	Temperatura / °C	Constante dieléctrica ϵ
Hospedadores favorables de ejemplo			
33	Acetona	25	20.7
34	Alcohol etílico (etanol)	25	24.3
35	Alcohol metílico (metanol)	20	35.1
36	Alcohol propílico	20	21.8
37	Amoniaco (agua)	20	15.5
38	Anilina	20	7.3
39	Cresol	17.2	10.6
40	Etilamina	21.1	6.3
41	Etilenglicol	20	37
42	Furfural	20	42
43	Glicerina		47.68
44	Glicerol	25	42.5
45	Hexanol	25	13.3

46	Hidracina	20	52
47	Piridina	20	12

En particular, en algunas realizaciones, las composiciones hospedadoras que tienen una constante dieléctrica igual o menor que aproximadamente 5 son pentano, hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, cloroformo y dietiléter. En algunas realizaciones, las composiciones hospedadoras que se pueden usar para aplicaciones de combustible también pueden tener una constante dieléctrica menor que 5, incluyendo gas de petróleo licuado, metano líquido, butano, gasolina, queroseno, combustible para aviones y combustible diésel.

En las realizaciones, las constantes dieléctricas de polímero descritas en el presente documento pueden proporcionar además una indicación de su compatibilidad con una composición no polar elegida que se encuentre en el intervalo indicado anteriormente. Se hace referencia, por ejemplo, a la lista de ejemplos proporcionada en la siguiente tabla (Tabla 2).

Tabla 2

Material plástico	Constante dieléctrica ϵ
Acetal	3.7 - 3.9
Acrílico	2.1 - 3.9
ABS*	2.9 - 3.4
Polibutadieno	aproximadamente 2
Policarbonato	2.9 - 3.8
Poliéster, TP	3.0 - 4.5
Polipropileno	2.3 - 2.9
Polisulfona	2.7 - 3.8
Polidimetilsiloxano (caucho de silicona)	3.0 - 3.2
Sulfuro de polifenileno	2.9 - 4.5
Poliacrilato	2.6 - 3.1
*ABS es Caucho de acrilonitrilo butadieno	

En particular, en algunas realizaciones, para un hospedador dado que se determina que tiene una constante dieléctrica dentro del umbral divulgado en el presente documento, se selecciona al menos un polímero asociativo descrito en el presente documento que es sustancialmente soluble en el hospedador de acuerdo con la presente divulgación.

En particular, un experto puede identificar polímeros asociativos apropiados para un hospedador dado en vista de la presente divulgación. Por ejemplo, la cadena principal sustancialmente soluble en la composición del hospedador se puede identificar mediante la comparación de los parámetros de solubilidad (δ) de la cadena principal del polímero y la composición del hospedador, así como mediante la determinación del parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ) a partir de los parámetros de solubilidad según los cálculos descritos en el presente documento. En una realización de ejemplo, uno o más pares de polímero-disolvente pueden tener cadenas principales de silicona para su uso en uno o más líquidos fluorocarbonados.

En particular, una referencia de ejemplo que proporciona parámetros de solubilidad es el sitio web www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/General_Information/polymer_solutions.Par.0001.File.tmp/polymer_solutions.pdf en el momento de la presentación de la presente divulgación (véanse la tablas 3-5). Más particularmente, un experto sabrá que Sigma-Aldrich y otras compañías químicas proporcionan tablas de ejemplo que muestran valores de ejemplo de parámetros de solubilidad para diversas composiciones y polímeros no polares. Un experto también puede consultar fuentes tales como el Polymer Handbook para encontrar valores de parámetros de solubilidad [Ref 1].

Tabla 3

Tabla II: Parámetros de solubilidad de los plastificantes y disolventes (orden alfabético)

Disolvente	δ (Cal/cm ³) ^{1/2}	Fuerza de entlace H	Disolvente	δ (Cal/cm ³) ^{1/2}	Fuerza de entlace H
Acetona	9.8	m	Sebacato de dioctilo	8.8	m
Acetonitrilo	11.9	p	1,4-dioxano	10.0	m
Acetato de amilo	8.5	m	Dipropilenglicol	10.0	s
Anilina	10.3	s	Dipropilenglicol		
Benceno	9.2	p	monometiléter	9.3	m
Acetato de butilo	8.3	m	Fitato de dipropilo	9.7	m
Alcohol butílico	11.4	s	Acetato de etilo	8.1	m
Sulfato de butilo	8.1	m	Etil amil cetona	8.2	m
Oxígeno de carbono	10.0	p	N-butilato de etilo	8.5	m
Tetracloruro de carbono	8.8	p	Carbonato de etileno	14.7	m
Clorobenceno	9.5	p	Cicloruro de etileno	8.8	p
Ciclohexano	9.3	p	Etilenglicol	14.8	s
Cresol	10.2	s	Disacetato de etilenglicol	10.0	m
Ciclohexanol	11.4	s	Éter dietílico de etilenglicol	8.3	m
Éter dietílico	7.3	m	Éter dietílico de etilenglicol	8.6	m
Fitato de dietilo	9.1	m	Éter monofénico de etilenglicol		
Éter dibencilo	8.4	m	(Butyl Cellulosolve®)	8.5	m
Fitato de dibutilo	9.3	m	Éter monofénico de etilenglicol		
Sebacato de dibutilo	9.2	m	(Cellulosolve®)	10.5	m
1,2-Diclorobenceno	10.0	p	Alcohol butílico	12.5	s
Carbonato de dietilo	8.8	m	Cicloro	15.5	s
Dietilenglicol	12.1	s	Hexano	7.3	p
Éter monofénico de dietilenglicol			Alcohol isopropílico	8.8	m
(Butyl Cellulosolve®)	9.5	m	Metanol	14.5	s
Éter monofénico de dietilenglicol			Metil amil cetona	8.5	m
(Carbitol®)	10.2	m	Cicloro de metileno	8.7	p
Éter dietílico	7.4	m	Metilato cetona	8.3	m
Cetona dietilica	8.8	m	Metil isobutil cetona	8.4	m
Fitato de dietilo	10.0	m	Acetato de propilo	8.8	m
Fitato de n.o. hecilo	8.8	m	1,2-propilencarbonato	13.3	m
Fitato de disodocilo	7.2	m	Propilenglicol	12.8	s
N,N-Dimetilacetamida	10.8	m	Éter metílico de propilenglicol	10.1	m
Éter dietílico	8.8	m	Pinolita	13.7	s
N,N-Dimetilformamida	12.1	m	1,1,2,2-Tetracloroetano	9.7	p
Fitato de dimetilo	10.7	m	Tetracloroetano		
Dimetilsiloxanos	4.3-5.9	p	(percloroetileno)	9.3	p
Sulfato de dimetilo	12.0	m	Tetrahidrofurano	9.1	m
Adipato de dietilo	8.7	m	Tolueno	8.9	p
Fitato de dioctilo	7.8	m	Agua	23.4	s

¹ 'Polymer handbook', Eds. Brandrup, J., et al., Immergut, E.H., Grulke, E.A., 4th Edition. John Wiley, New York, 1999, VII, 675-711. Abstract Catalog Number 241-267.3.

² Entlace H: p = deficiente; m = moderado; s = fuerte

Tabla 4

Parámetros de solubilidad (δ) para plastificantes y disolventes (secuencia de valores δ crecientes)

Disolvente	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	Fuerza de enlace H	Disolvente	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	Fuerza de enlace H
Dimetilsiloxanos	4.9-5.8	p	Éter monobutílico de di(etilenglicol)	9.5	m
Ftalato de disodocilo	7.2	m	(Butyl Carbitol®)		
Hexano	7.3	p	Clorobenceno	9.5	p
Éter dietílico	7.3	m	Cloruro de metileno	9.7	p
Éter dietílico	7.4	m	Ftalato de dipropilo	9.7	m
Ftalato de dioctilo	7.9	m	1,1,2,2-Tetracloroetano	9.7	p
Butirato de butilo	8.1	m	Dicloruro de etileno	9.8	p
Éter amil cetona	8.2	m	Acetona	9.9	m
Éter dietílico de etilenglicol	8.3	m	1,2-Diclorobenceno	10.0	p
Acetato de butilo	8.3	m	Ftalato de dietilo	10.0	m
Metil isobutil cetona	8.4	m	Diacetato de etilenglicol	10.0	m
Metil amil cetona	8.5	m	Di(propilenglicol)	10.0	s
Acetato de amilo	8.5	m	Disulfuro de carbono	10.0	p
N-butilato de etilo	8.5	m	1,4-Dioxano	10.0	m
Éter dimetílico de etilenglicol	8.6	m	Éter metílico de propilenglicol	10.1	m
Tetracloruro de carbono	8.6	p	Éter monoetilico de di(etilenglicol)	10.2	m
Sebacato de dioctilo	8.6	m	(Carbitol®)		
Ádipato de dioctilo	8.7	m	Cresol	10.2	s
Alcohol isopropílico	8.8	m	Anilina	10.3	s
Carbonato de dietilo	8.8	m	Éter monoetilico de etilenglicol	10.5	m
Acetato de propilo	8.8	m	(Cellosolve®)		
Dietil cetona	8.8	m	Piridina	10.7	s
Éter dimetílico	8.8	m	Ftalato de dimetilo	10.7	m
Tolueno	8.9	p	N,N-Dimetilacetamida	10.8	m
Ftalato de di-n-hexilo	8.9	m	Ciclohexanol	11.4	s
Acetato de etilo	9.1	m	Alcohol butílico	11.4	s
Ftalato de diamil	9.1	m	Acetonitrilo	11.8	p
Tetrahydrofurano	9.1	m	Sulfóxido de dimetilo	12.0	m
Sebacato de dibutilo	9.2	m	Di(etilenglicol)	12.1	s
Benceno	9.2	p	N,N-Dimetilformamida	12.1	m
Tetracloroetileno (percloroetileno)	9.3	p	Alcohol furfúrico	12.5	s
Di(propilenglicol)	9.3	m	Propilenglicol	12.6	s
Éter monometílico			1,2-Propilencarbonato	13.3	m
Cloroformo	9.3	p	Metanol	14.5	s
Ftalato de dibutilo	9.3	m	Étilenglicol	14.6	s
Metilcelosiona	9.3	m	Carbonato de etileno	14.7	m
Éter dibencilico	9.4	m	Glicerol	16.5	s
Éter monobutílico de etilenglicol (Butyl Cellosolve®)	9.5	m	Agua	23.4	s

Enlace H: p = deficiente; m = moderado; s = fuerte

Carbitol y Cellosolve son marcas registradas de Union Carbide Corp.

Tabla 5

Parámetros de solubilidad para homopolímeros⁵

Unidad de repetición (secuencia alfabética)	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	Unidad de repetición (secuencia de valores δ crecientes)	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
Acritonitrilo	12.5	Tetrafluoroetileno	6.2
Acrilato de butilo	9.0	Metacrilato de isobutilo	7.2
Metacrilato de butilo	8.8	Dimetilsiloxano	7.5
Celulosa	15.6	Óxido de propileno	7.5
Acetato de celulosa (Grupos Ac 56 %)	27.8	Isobutileno	7.8
Nitrato de celulosa (11.8 % de N)	14.8	Metacrilato de estearilo	7.8
Cloropteno	9.4	Etileno	8.0
Dimetilsiloxano	7.5	1,4-cis-isopreno	8.0
Acrilato de etilo	9.5	Metacrilato de isobutilo	8.1
Etileno	8.0	Isopreno, caucho natural	8.2
Tereftalato de etileno	10.7	Metacrilato de laurilo	8.2
Metacrilato de etilo	9.0	Acrilato de isobutilo	8.2
Formaldehído (Oximetileno)	9.9	Metacrilato de octilo	8.4
Hexametileno adipamida (Nailon 6/6)	13.6	Metacrilato de n-hexilo	8.6
Metacrilato de n-hexilo	8.6	Estireno	8.7
Acrilato de isobutilo	8.2	Metacrilato de propilo	8.8
1,4-cis-isopreno	8.0	Metacrilato de butilo	8.8
Isopreno, caucho natural	8.2	Metacrilato de etilo	9.0
Isobutileno	7.8	Acrilato de butilo	9.0
Metacrilato de isobutilo	8.1	Acrilato de propilo	9.0
Metacrilato de isobutilo	7.2	Propileno	9.3
Metacrilato de laurilo	8.2	Cloropreno	9.4
Metacritonitrilo	10.7	Tetrahidrofurano	9.4
Acrilato de metilo	10.0	Metacrilato de metilo	9.5
Metacrilato de metilo	9.5	Acrilato de etilo	9.5
Metacrilato de octilo	8.4	Cloruro de vinilo	9.5
Acrilato de propilo	9.0	Formaldehído (oximetileno)	9.9
Propileno	9.3	Acrilato de metilo	10.0
Propileno óxido	7.5	Acetato de vinilo	10.0
Metacrilato de propilo	8.8	Metacritonitrilo	10.7
Metacrilato de estearilo	7.8	Etileno tereftalato	10.7
Estireno	8.7	Cloruro de vinilideno	12.2
Tetrafluoroetileno	6.2	Acritonitrilo	12.5
Tetrahidrofurano	9.4	Alcohol vinílico	12.6
Acetato de vinilo	10.0	Hexametileno adipamida (Nailon 6/6)	13.6
Alcohol vinílico	12.6	Nitrato de celulosa (11.8 % de N)	14.8
Cloruro de vinilo	9.5	Celulosa	15.6
Cloruro de vinilideno	12.2	Acetato de celulosa (Grupos Ac 56 %)	27.8

⁵Los valores informados corresponden a homopolímeros de la unidad de repetición. Los valores δ informados varían con el método de determinación y las condiciones de prueba. En esta tabla se dan los valores promedio.

En particular, en algunas realizaciones, el polímero asociativo se puede seleccionar dependiendo de las propiedades físicas y/o químicas particulares de la composición no polar que se va a controlar. En particular, en algunas realizaciones, la propiedad química y/o física se puede controlar controlando la concentración de uno o más polímeros asociativos en la composición de hospedador en relación con la concentración de superposición c^* del uno o más polímeros asociativos en la concentración del hospedador. De acuerdo con lo anterior, uno o más polímeros asociativos pueden estar comprendidos en el hospedador en una concentración de un múltiplo fraccionario o entero de la concentración de superposición (c^*).

Los términos "concentración de superposición", o " c^* ", como se utilizan en el presente documento, se refieren a la concentración a la que las moléculas de una forma no asociativa del polímero asociativo (por ejemplo, obtenidas de fuentes bibliográficas sobre la cadena principal de interés o de métodos experimentales descritos en el presente documento que utilizan el polímero de interés modificado para inactivar los grupos funcionales para evitar la asociación, por ejemplo, esterificando ácidos carboxílicos) disueltos en el hospedador comienzan a superponerse entre sí, en lugar de separarse como lo estarían en una solución más diluida. En particular, la c^* para polímeros particulares en hospedadores particulares se puede identificar mediante métodos y cálculos identificables para un experto (véase, por ejemplo, [Ref 4] y ejemplo 23).

En particular, la longitud de la cadena de la cadena principal se puede elegir de manera que la cadena principal sea lo suficientemente larga para garantizar que una pequeña concentración del polímero será suficiente para producir un efecto deseado utilizando relaciones entre la longitud de la cadena y la c^* del polímero asociativo descrito en el presente documento. Por ejemplo, un polímero que sea eficaz en concentraciones menores que

5

En particular, para una cadena de polímero no asociativa, la concentración de superposición viene dada por:

10

$$c^* = \frac{3M_w}{4\pi(R_g^3)^{3/2} N_a}$$

en la que M_w es el peso molecular promedio ponderado, R_g es el radio de giro y N_a es la constante de Avogadro. La concentración de superposición representa una concentración igual a una molécula de polímero por volumen esférico de radio R_g , como se ilustra, por ejemplo, en el esquema de ejemplo de la figura 17. A lo largo de esta divulgación, se hace referencia a c^* cuando se describe la concentración de polímero asociativo requerida para lograr cada tipo de propiedad química o física deseada. Generalmente, los emparejamientos de polímero y hospedador representan buenas condiciones de disolvente (por ejemplo, un disolvente en el que las interacciones polímero-disolvente son termodinámicamente más favorables que las interacciones polímero-polímero; véase, por ejemplo, [Ref. 5]) para la cadena principal del polímero. En buenas condiciones de disolvente, R_g aumenta aproximadamente como la potencia 2/3 de M_w , por lo que la expresión para c^* anterior muestra que c^* disminuye a medida que M_w aumenta. Para una elección específica de cadena principal de polímero y líquido hospedador, c^* escala aproximadamente como $1/M_w$. Por ejemplo, duplicar la longitud de la cadena principal del polímero reduce aproximadamente a la mitad la concentración de polímero asociativo necesaria para lograr un efecto determinado.

15

20

25

30

En varias realizaciones de ejemplo, se encuentran disponibles muchos datos de polímeros que relacionan R_g con M_w para disolventes comúnmente utilizados [Ref. 6]. Cuando no se encuentran disponibles valores experimentales, se puede realizar una estimación indicativa utilizando un modelo de cadena teórico como se describe en el presente documento. Por ejemplo, la estimación de R_g utilizando el modelo de cadena ideal proporciona una estimación conservadora c^* de la concentración de polímero requerida para lograr un efecto deseado. Un experto se dará cuenta al leer la presente divulgación que la cadena principal del polímero está en condiciones de un buen disolvente cuando se disuelve en el hospedador, por lo que la c^* real del polímero en el hospedador puede ser menor que el valor de c^* estimado utilizando el modelo de cadena ideal.

Con el fin de seleccionar el grado de polimerización a utilizar para el tramo del polímero (que es la longitud de la cadena principal en el caso simple de una estructura telequímica lineal), se puede escribir una expresión equivalente que haga referencia a parámetros tabulados, incluyendo, por ejemplo, parámetros disponibles para muchos polímeros. En particular, se pueden utilizar valores tabulados de la relación característica, c_{∞} , y la longitud y masa equivalente de un "segmento de Kuhn" (b y M_0) para estimar la longitud de la cadena que conferirá un efecto deseado con una concentración seleccionada. Por ejemplo, para el control de la neblina, el polímero puede estar presente en su concentración de superposición. En aplicaciones en las que se desea que una concentración de polímero sea como máximo c_{max} , se puede utilizar una cadena que tenga suficientes segmentos de Kuhn, N , de modo que el polímero comience a superponerse cuando su concentración sea aproximadamente c_{max} o menos. Tal cadena se puede dar por:

35

40

$$N^{3/2} = \frac{9\sqrt{6}}{2\pi b^3 c_{max}}$$

donde N es el número de segmentos de Kuhn y corresponde a un polímero lineal (o tramo de un polímero ramificado) que tiene una masa molar NM_0 , donde M_0 es la masa por segmento de Kuhn. Por lo tanto, se puede sintetizar, por ejemplo, un polímero que tiene un tramo de masa molar NM_0 (y grupos funcionales, seleccionados con la orientación que se proporciona a continuación) e introducir el polímero sintetizado en una composición a una concentración c^* para proporcionar control de la neblina. Un experto en la técnica se dará cuenta de que, cuando se utilizan expresiones aproximadas para c^* , se espera que el control de la neblina mejore al aumentar o disminuir la concentración en relación con el valor estimado de c^* . En particular, en experimentos que examinan el grado de control de la neblina con polímero asociativo, pueden ser adecuadas concentraciones de polímero asociativo de $0.5c^*$ y $2c^*$. Se puede aplicar un razonamiento similar para otros efectos descritos en el presente documento, como comprenderá un experto en la técnica.

45

50

A continuación se indica una lista de parámetros tabulados de ejemplo (Tabla 6; [Ref 7], p. 53):

Tabla 6

Proporciones características, longitudes de Kuhn y masas molares de monómeros de Kuhn para polímeros comunes a 413 K

Polímero	Estructura	C_{cc}	b (Å)	ρ (g cm ⁻³)	M_0 (g mol ⁻¹)
1,4-Polisisopropileno (PI)	$-(CH_2CH=CHCH(CH_3))-$	4.6	8.2	0.830	113
1,4-Polibutadieno (PB)	$-(CH_2CH=CHCH_2)-$	5.3	9.8	0.826	105
Polipropileno (PP)	$-(CH_2CH_2(CH_3))-$	5.9	11	0.791	180
Poli(óxido de etileno) (PEO)	$-(CH_2CH_2O)-$	6.7	11	1.064	137
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	$-(OSi(CH_3)_2)-$	6.8	13	0.895	381
Poli(etileno) (PE)	$-(CH_2CH_2)-$	7.4	14	0.78	150
Poli(metilmetacrilato) (PMMA)	$-(CH_2C(CH_3)(COOCH_3))-$	9.0	17	1.13	655
Poliestireno atáctico (PS)	$-(CH_2CHC_6H_5)-$	9.5	18	0.969	720

Además, un experto también puede identificar la relación entre la longitud de la cadena y c^* mediante medición experimental, por ejemplo midiendo la viscosidad de cizallamiento de la composición de hospedador que incluye la forma no asociativa del polímero en función de la concentración del polímero.

- 5 En particular, la concentración de superposición de la cadena principal se puede determinar a partir de mediciones de viscosidad de cizallamiento convencionales de soluciones que contienen diversas concentraciones de la forma no asociativa del polímero. Alternativamente, se puede evaluar utilizando el peso molecular promedio ponderado del tramo más largo del polímero, que a menudo se caracteriza como parte de la síntesis y purificación de un polímero sintético.
- 10 En particular, c^* se puede determinar a una temperatura dada midiendo las viscosidades de un polímero no asociativo en un hospedador apropiado a concentraciones variables utilizando un reómetro en la que en c^* se observa una desviación de la linealidad en el gráfico de viscosidad frente a concentración de polímero. Se realiza una regresión lineal sobre los datos de regímenes tanto diluidos como concentrados, y el cruce de los dos ajustes lineales representa la concentración superpuesta, c^* (véase, por ejemplo, [Ref 7, 8] y la figura 38).
- 15 En particular, en algunas realizaciones, una manera de identificar una "concentración de superposición deseada" es considerar el tipo de efecto beneficioso que se necesita. Por ejemplo, para un efecto deseado de control de neblina, se puede utilizar una concentración de polímero que sea aproximadamente igual a la concentración de superposición. Por ejemplo, un intervalo de concentración adecuado para el control de neblina puede estar entre $0.5c^*$ y $2c^*$. En las realizaciones en las que un efecto deseado es potenciar la eficiencia del combustible, se puede utilizar una concentración de polímero en las composiciones no polares descritas en el presente documento que sea menor que c^* , y en particular puede estar entre $0.1c^*$ y $0.5c^*$. En las realizaciones en las que los efectos deseados son la reducción de la resistencia y la lubricación potenciada, una concentración de polímero puede ser una concentración inferior o aproximadamente igual a c^* , y en particular puede estar entre $0.05c^*$ y c^* . En las realizaciones en las que un efecto deseado es convertir un líquido en un gel, se puede proporcionar una concentración mayor que c^* y en particular una concentración desde $2c^*$ a $10c^*$.

La selección de uno o más polímeros asociativos específicos que pueden estar comprendidos dentro de la composición en una concentración relativa a la c^* seleccionada para controlar un conjunto de una o más propiedades químicas y/o físicas se puede realizar en vista de las características de los grupos funcionales, las estructuras de cadena y el peso molecular promedio ponderado de los polímeros asociativos descritos en el presente documento.

En algunas realizaciones, los grupos funcionales descritos en el presente documento en los extremos de la cadena principal del polímero asociativo se pueden seleccionar para garantizar que la asociación se produzca con el intervalo de concentraciones de polímero seleccionado. Junto con la selección de grupos funcionales, se selecciona la química de síntesis para que sea apropiada para la introducción de tales grupos.

Un experto se dará cuenta de que las características del hospedador que influyen en la selección de grupos funcionales incluyen, por ejemplo, su constante dieléctrica y si contiene o no especies próticas o especies que ofrecen un par solitario de electrones. Los líquidos no polares generalmente contienen moléculas formadas principalmente por átomos con electronegatividades similares, tales como el carbono y el hidrógeno (por ejemplo, los hidrocarburos que dominan los combustibles y muchos lubricantes). Los enlaces entre átomos con electronegatividades similares carecen de cargas parciales, lo que hace que las moléculas sean no polares. Una forma común de cuantificar esta polaridad es la constante dieléctrica. Un experto también se dará cuenta de que otra característica de los componentes en el líquido hospedador es si tienen o no enlaces O-H o N-H que puedan participar en la unión de hidrógeno. Un experto reconocería estos como moléculas próticas. Ejemplos de especies próticas que pueden estar presentes en líquidos hospedadores en los intervalos

divulgados de constantes dieléctricas incluyen, por ejemplo, amins secundarias con un contenido sustancial de hidrocarburos (por ejemplo, diisobutilamina, que tiene una constante dieléctrica de 2.7; dipropilamina, que tiene una constante dieléctrica de 2.9; metilbencilamina, que tiene una constante dieléctrica de 4.4), ácidos carboxílicos con un contenido sustancial de hidrocarburos (por ejemplo, ácido palmítico, que tiene una constante dieléctrica de 2.3; ácido linoleico, que tiene una constante dieléctrica de 2.6; ácido oleico, que tiene una constante dieléctrica de 2.5) y alcoholes con un contenido sustancial de hidrocarburos (por ejemplo, hexadecanol, que tiene una constante dieléctrica de 3.8). Además, un experto también se dará cuenta de que otras especies próticas (por ejemplo, especies próticas que en su estado puro pueden tener una constante dieléctrica mayor que 5, tal como anilina y fenol) pueden estar presentes como especies menores en un líquido hospedador que tiene una constante dieléctrica menor que 5.

Un experto se dará cuenta de que otra característica relevante de los componentes en el líquido hospedador es si presentan o no un par solitario de electrones que puedan participar en la formación de enlaces de hidrógeno. Los ejemplos de especies con pares solitarios que pueden estar presentes en líquidos hospedadores en los intervalos divulgados de constantes dieléctricas incluyen alquil-quinoxalinas (por ejemplo, 2,3-dimetilquinoxalina, que tiene una constante dieléctrica de 2.3), amins terciarias (por ejemplo, trietilamina, que tiene una constante dieléctrica de 2.4) y ésteres no conjugados (por ejemplo, isoamilvalerato, que tiene una constante dieléctrica de 3.6). Además, un experto también se dará cuenta de que otras especies de pares solitarios (que en su estado puro pueden tener una constante dieléctrica mayor que 5, tal como piridina y metiletilcetona) pueden estar presentes como especies menores en un líquido hospedador que tiene una constante dieléctrica menor que 5. Además, un experto se dará cuenta de que los componentes que se utilizan como aditivos cuando se formula el líquido hospedador también pueden estar presentes. Por ejemplo, los agentes quelantes de metales (por ejemplo, N,N-disalicilideno-1,2-propanodiamina) pueden estar presentes en un líquido hospedador que es un combustible. Un experto se dará cuenta de que la presencia de estos constituyentes influye en la selección de grupos funcionales dependiendo de la presencia de especies próticas o especies que ofrecen un par solitario de electrones como se describe en el presente documento.

Un experto también se dará cuenta de que la presencia de especies próticas puede, en algunas circunstancias, interferir con la asociación de FG mediada por enlaces de hidrógeno. El experto se dará cuenta de que una forma de superar la interferencia es aumentar el número de unidades estructurales de enlaces de hidrógeno en los extremos de la cadena. El experto también se dará cuenta de que otra forma de superar la interferencia es reducir la concentración de especies próticas en el hospedador. Un experto reconocería que estos dos enfoques se pueden utilizar juntos. Además, un experto también se dará cuenta de que, siendo todos los demás factores iguales, aumentar la constante dieléctrica del hospedador debilita la interacción (por ejemplo, enlaces de hidrógeno convencionales, enlaces de hidrógeno asistidos por carga, interacción de transferencia de carga, interacciones metal-ligando). Por ejemplo, aumentar el dieléctrico de 2.4 (tolueno) a 4.8 (cloroformo) disminuye la constante de asociación para el receptor de Hamilton y el ácido cianúrico en un orden de magnitud. De acuerdo con lo anterior, se espera que los FG que proporcionen una asociación más fuerte (por ejemplo, enlaces de hidrógeno asistidos por carga o una interacción metal-ligando) sean beneficiosos cuando la constante dieléctrica sea mayor que 2.5. Un experto en la técnica se daría cuenta de que la selección de FG que proporcionen una asociación fuerte se puede utilizar junto con el aumento del número de grupos asociativos en los extremos de la cadena y con la reducción de la concentración de componentes del hospedador que tienen constantes dieléctricas altas.

En particular, en algunas realizaciones, el valor de la concentración del polímero asociativo en relación con la concentración de superposición c^* puede estar determinado por la selección del par cadena-hospedador y puede ser insensible a la elección específica de FG. Un experto entenderá que la concentración de superposición puede variar con la temperatura, de una manera que es particular para un par cadena-hospedador específico. Por ejemplo, la selección de la cadena principal del polímero y del hospedador determina la calidad del disolvente; y, para una calidad de disolvente dada, el grado de polimerización se elige para ajustar c^* una vez que se selecciona el par cadena-hospedador. En este sentido, la selección de un mayor grado de polimerización proporciona un R_g mayor y, en consecuencia, un c^* reducido, como entenderá un experto.

En algunas realizaciones descritas en el presente documento, la estructura de la cadena entre los nodos (por ejemplo, la cadena es una poliolefina, polidieno u otra estructura identificable para un experto tras una lectura de la presente divulgación) se puede elegir de manera que interactúe favorablemente con el hospedador, el estado de la cadena principal se puede estimar utilizando un buen disolvente (por ejemplo, un disolvente en el que las interacciones polímero-disolvente son termodinámicamente más favorables que las interacciones polímero-polímero; véase, por ejemplo, [Ref 5]) escalando para su volumen impregnado. En la mayor parte del intervalo de masa molar de interés, la aproximación de cadena ideal (por ejemplo, aproximación de la cadena de polímero como un paseo aleatorio y descuidando cualquier tipo de interacciones entre monómeros; véase por ejemplo [Ref 7]) también puede ser útil: proporciona un límite inferior en R_g que está usualmente dentro de un factor de 2 de las dimensiones de cadena de un buen disolvente, como se muestra en la figura 16 para el caso de poliestireno para un buen disolvente tal como tolueno, y un disolvente theta (por ejemplo, un disolvente en el cual las interacciones polímero-disolvente son aproximadamente tan favorables termodinámicamente como las interacciones polímero-polímero; véase por ejemplo [Ref 5]) tal como ciclohexano. En particular, el

valor del radio de giro puede usarse para estimar la concentración en la cual las moléculas de polímero comenzarían a superponerse entre sí: la concentración de superposición c^* corresponde al valor que da aproximadamente una molécula de polímero por R_g^3 .

5 Factores adicionales relacionados con las aplicaciones de las composiciones resultantes (por ejemplo, distribución a través de una tubería, almacenamiento durante un determinado período de tiempo y otros factores identificables por un experto), también se pueden tener en cuenta en la selección del polímero asociativo específico o combinación del mismo y/o en la selección de la concentración relacionada en la composición de hospedador con respecto a c^* dentro de un intervalo asociado al control de una o más propiedades químicas y/o físicas.

10 En las realizaciones en las que se desea una baja concentración de polímero, se puede obtener una reducción en la concentración del polímero asociativo con respecto a c^* seleccionando un polímero con un alto grado de polimerización. En algunas de esas realizaciones, el grado de polimerización del polímero es lo suficientemente bajo como para que los polímeros no se degraden durante la manipulación necesaria. Por ejemplo, en las realizaciones en las que las composiciones no polares son combustible u otro líquido y el líquido está destinado a viajar a través de un sistema de distribución, puede ser deseable la minimización de la degradación del polímero al pasar a través de bombas y filtros, y/o la minimización de la degradación durante el flujo turbulento en tuberías o mangueras de transporte. En este sentido, en las realizaciones de ejemplo en las que los polímeros comprenden cadenas lineales, mantener la masa molar promedio en peso por debajo de 1,000,000 g/mol puede proporcionar una estabilidad adecuada con respecto a la degradación por cizallamiento. En las realizaciones de ejemplo en las que el polímero comprende moléculas ligeramente ramificadas, que tienen segmentos nodo-cadena-nodo que son individualmente mayores que 10,000 g/mol, el tramo más largo de la molécula se puede mantener por debajo del umbral de degradación por cizallamiento (normalmente menos de 1,000,000 g/mol).

25 En las realizaciones en las que se desea la conversión de líquido a gel, una solución o gel que tiene una constante dieléctrica menor que 5 y comprende un polímero que tiene una masa molar promedio en peso entre 100,000 g/mol y 1,000,000 g/mol, puede comprender el polímero en una concentración que está entre $0.1 c^*$ y $10 c^*$. La concentración específica se puede determinar basándose en la longitud medida y la composición de la cadena principal del polímero, y las moléculas de polímero se asocian manifiestamente entre sí como se evidencia por la viscosidad de cizallamiento que se potencia de manera anómala en relación con un polímero no asociativo de la misma masa molar y la estructura de la cadena principal o por dispersión de luz que muestra estructuras que son mucho más grandes que un polímero no asociativo de la misma masa molar y la estructura de la cadena principal. Las últimas mediciones se pueden realizar, por ejemplo, retirando el polímero de la composición y reconstituyéndolo en un disolvente que tenga una constante dieléctrica cercana a la de la composición (más o menos 20 %) a una concentración de c^* basada en la masa molar promedio en peso determinada por GPC equipada con dispersión de luz.

35 En las realizaciones en las que la composición comprende combustibles líquidos, tales como gasolinas, combustibles diésel, queroseno y combustibles para aviones, tales composiciones pueden comprender polímeros con una masa molar entre 100,000 g/mol y 1,000,000 g/mol que tienen cadenas principales que, como polímeros a granel, tienen una constante dieléctrica menor que 3 y están presentes en la composición en una concentración que está entre $0.1c^*$ y $10c^*$, con base en la masa molar promediada en peso medida y la composición de la cadena principal del polímero, y las moléculas de polímero se asocian manifiestamente entre sí como se evidencia por la viscosidad de cizallamiento que se potencia en relación con un polímero no asociativo de la misma masa molar y estructura de la cadena principal o por dispersión de luz que muestra estructuras que son mucho más grandes que un polímero no asociativo de la misma masa molar y estructura de la cadena principal. Las últimas mediciones se pueden realizar, por ejemplo, eliminando el polímero de la composición y reconstituyéndolo en tolueno a una concentración de c^* basada en la masa molar promedio en peso determinada por GPC equipada con dispersión de luz. En varios ejemplos de la presente divulgación, el tolueno se indica como un hospedador de referencia porque tiene una constante dieléctrica de aproximadamente 2.2, que se encuentra en el intervalo superior de diversos combustibles y, por lo tanto, proporciona un diagnóstico conservador de asociación. Es decir, un polímero que forma asociaciones intermoleculares en tolueno formará asociaciones intermoleculares en gasolina, diésel, queroseno y combustible para aviones, entre otros.

55 En algunas realizaciones, el polímero para mejorar la eficiencia del combustible puede ser eficaz a 10000 ppm o menos con un peso molecular promedio ponderado inferior a 1,000,000 g/mol, posiblemente después de más de 10 pasos del combustible a través de una bomba de combustible. En algunas realizaciones, los polímeros asociativos pueden permanecer disueltos de manera uniforme durante al menos 2 semanas o incluso meses incluso a -30°C .

60 En algunas realizaciones, con cadenas con un peso molecular promedio ponderado de 400,000 g/mol, se espera que el comportamiento de las gotas de la composición no polar que comprende los polímeros asociativos descritos en el presente documento coincida con el de 4,200,000 g/mol (promedio en peso) de

poliisobutileno, un material estándar comúnmente utilizado para lograr un efecto de control de neblina utilizando un polímero de alto peso molecular, en comparación con la misma concentración de 0.3 %.

En algunas realizaciones, si para una aplicación particular se desea mantener baja la concentración de polímero, esto se puede lograr incrementando la longitud de la cadena de polímero entre grupos asociativos. La razón de esto es que los polímeros tienden a adoptar conformaciones compactas en grupos aislados cuando la concentración está muy por debajo de su concentración de superposición; incrementar la longitud del polímero entre grupos asociativos disminuye la concentración de superposición, permitiendo de esta manera que se logren las propiedades deseadas con una concentración menor de polímero.

En algunas realizaciones, si para una aplicación particular se desea que el aditivo polimérico sobreviva al paso a través de bombas y flujo turbulento en tuberías, esto se puede lograr manteniendo la longitud del polímero por debajo del umbral en el que se produce la escisión de la cadena en flujos intensos. Para una serie de polímeros, la bibliografía proporciona valores de la longitud de la cadena por encima de la cual se produce la escisión de la cadena (por ejemplo, poliisobutileno). Para cualquier elección de estructura de la cadena principal del polímero, la longitud umbral (o equivalentemente, el grado de polimerización o masa molar) por encima de la cual se produce la escisión de la cadena al pasar a través de bombas o flujo turbulento en tuberías se puede determinar como lo entenderá un experto,

En algunas realizaciones, con el fin de crear aditivos que proporcionen efectos valiosos a una baja concentración de polímero, puede ser deseable el uso de segmentos de cadena que tengan una masa molar entre 100,000 g/mol y 500,000 g/mol entre el FG y el nodo. Este intervalo de estructuras puede asociarse a bajas concentraciones para proporcionar las propiedades deseadas. Por ejemplo, en el contexto de los combustibles, los polímeros resultantes pueden inhibir la formación de neblina para reducir el riesgo de incendios posteriores a un choque; pueden controlar la atomización para aumentar la eficiencia del combustible y/o reducir las emisiones; pueden conferir una reducción de la resistencia que reduce los costes de bombeo y mejora el rendimiento a través de las tuberías existentes; y mejoran la lubricación. En particular, los polímeros de la presente divulgación pueden sobrevivir a un cizallamiento prolongado, grave con poca degradación; los polímeros no interfieren con el filtrado del combustible; los polímeros no interfieren con la deshidratación del combustible.

Según la indicación anterior y la indicación adicional proporcionada en la divulgación, en algunas realizaciones, un experto en la técnica puede identificar si un hospedador de interés (por ejemplo, un aceite lubricante particular) es adecuado o no para la aplicación de los polímeros asociativos basándose en la constante dieléctrica del hospedador, y el experto puede identificar estructuras monoméricas adecuadas utilizando el conocimiento de la constante dieléctrica o el parámetro de solubilidad del polímero resultante, y de este modo seleccionar el grado de polimerización (por ejemplo, sintetizando una cadena principal de polímero de un peso molecular promedio ponderado particular) para lograr una c^* deseada.

En algunas realizaciones descritas en el presente documento, una vez que se determina la idoneidad de un hospedador potencial, así como la selección del monómero y la selección del grado de polimerización, se pueden seleccionar grupos funcionales que sean capaces de asociarse según la constante de asociación indicada. En particular, en algunas realizaciones cuando el hospedador tiene una constante dieléctrica relativamente baja (por ejemplo, $\epsilon < 2$) y poca o ninguna participación en enlaces de hidrógeno, hay muchos grupos asociativos que son eficaces, como comprenderá un experto. Por lo tanto, se pueden aplicar consideraciones secundarias para limitar la selección (tal como el coste, la sensibilidad a las especies iónicas, la naturaleza de los productos de combustión y otras consideraciones identificables para un experto). Por ejemplo, en algunos casos, al aumentar la constante dieléctrica del hospedador, muchas de las interacciones útiles (enlace de hidrógeno, transferencia de carga, ácido-base y otras identificables para un experto) se vuelven progresivamente más débiles. Por lo tanto, se pueden requerir grupos de grupos funcionales para conferir una asociación adecuada. En consecuencia, para disolventes que tienen una constante dieléctrica mayor que 2.5, se pueden utilizar FG dendriméricos que incluyen múltiples grupos asociativos (se muestran ejemplos de FG que presentan cada uno cuatro u ocho copias de un grupo asociativo elegido).

Por ejemplo, si la reducción de la resistencia (por ejemplo, la resistencia al flujo de una composición no polar a través de un conducto tal como una tubería o una línea de combustible en un vehículo) es la propiedad que se busca controlar, un experto puede identificar el parámetro de solubilidad del fluido, y luego puede identificar cadenas principales de polímeros que son sustancialmente solubles en el fluido (por ejemplo, comparando los parámetros de solubilidad y/o utilizando los parámetros de solubilidad para determinar el parámetro de interacción de Flory-Huggins como se describe en el presente documento). La selección de polímeros particulares para la cadena principal del polímero asociativo adecuados para ser incluidos en una concentración relativa a c^* por debajo de c^* se puede refinar aún más en función, por ejemplo, del coste de los polímeros, o la facilidad y/o el gasto de la química de polimerización, como sería identificable para un experto.

En particular, para la reducción de la resistencia, un experto se daría cuenta de que es deseable minimizar la cantidad de polímero utilizado por dos razones: para minimizar el coste y para evitar un aumento indebido de la viscosidad de cizallamiento de la mezcla. De acuerdo con lo anterior, la longitud (expresada como el peso

molecular promediado ponderado) de la cadena principal del polímero asociativo puede estar cerca del umbral impuesto por la degradación por cizallamiento, que un experto entendería que está en el intervalo de aproximadamente 500,000 g/mol para polímeros de hidrocarburos tales como poliisobutileno, polibutadieno, poliolefinas y otros identificables para un experto.

- 5 En particular, un experto puede verificar que la longitud de cadena seleccionada resiste la degradación por cizallamiento realizando análisis conocidos por el experto. Por ejemplo, la viscosidad de una composición no polar que comprende los polímeros asociativos descritos en el presente documento se puede medir antes y después de la recirculación a través de un conducto (por ejemplo, utilizando una bomba de combustible para recircular una muestra de la composición no polar) y determinar si existe una diferencia en la viscosidad entre
10 los dos puntos de tiempo (por ejemplo, si la viscosidad disminuye después de la recirculación, se puede considerar que el polímero asociativo ha sufrido una degradación por cizallamiento).

- Como otro ejemplo, si el control de la neblina es la propiedad de la composición no polar que se desea controlar, la selección de la cadena principal del polímero entre los posibles polímeros que se incluirán en una concentración relativa a c^* entre $0.5c^*$ y $2c^*$ puede basarse en la solubilidad de la composición no polar como se describe en el presente documento (por ejemplo, parámetros de solubilidad y/o parámetro de interacción de Flory-Huggins), con la consideración adicional de que el polímero asociativo tiene un efecto insignificante en el valor calorífico de la composición no polar en la que se desea el control de la neblina, como sería identificable para un experto (por ejemplo, utilizando el método calorimétrico ASTM D240-09). Los grupos funcionales descritos en el presente documento en los extremos de la cadena principal del polímero asociativo pueden elegirse para garantizar que la asociación se produzca en la concentración deseada de modo que el contenido de heteroátomos sea tan bajo como para no afectar a la combustión. Por ejemplo, la asociación se puede medir utilizando técnicas de titulación identificables para un experto (véase, por ejemplo, [Ref. 9]). Utilizando los métodos de titulación, el experto puede identificar una concentración a la que los polímeros asociativos particulares (con un número determinado de grupos terminales que contienen heteroátomos) se asocian; si la concentración es adecuada basándose en consideraciones de c^* (por ejemplo, la concentración particular del polímero asociativo en relación con c^* para controlar una propiedad particular, tal como el control de la neblina), el experto puede medir entonces el valor calorífico utilizando la norma ASTM D240-09. Si la concentración no es adecuada, el número de grupos terminales se puede cambiar de acuerdo con lo anterior (por ejemplo, aumentando el número para una mayor asociación a una concentración dada, o disminuyendo el número para una menor asociación), se puede volver a realizar la titulación y se puede volver a medir el valor calorífico.
15
20
25
30

En diversas realizaciones, los polímeros asociativos descritos en el presente documento se pueden fabricar con métodos en los que se proporciona un polímero de la cadena principal que luego se funcionaliza con FG adecuados.

- 35 En algunas realizaciones, en las que la cadena principal tiene una unidad estructural de fórmula $-\text{[nodo]-[cadena]}-$ (II), en la que

la cadena es un polímero no polar sustancialmente soluble en una composición no polar, teniendo el polímero la fórmula



en la que

- 40 A es una unidad estructural orgánica;

R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de cualquier grupo orgánico o basado en carbono; y

n es un número entero ≥ 1 ; y

el nodo es una unidad estructural química que une covalentemente uno de los R_1 y R_2 de al menos una primera cadena con uno de los R_1 y R_2 de al menos una segunda cadena;

- 45 y en la que la cadena y el nodo de diferentes unidades estructurales del polímero pueden ser iguales o diferentes y el polímero presenta dos o más grupos terminales R_1 y R_2

el método puede comprender: proporcionar el polímero que tiene la unidad estructural de fórmula $-\text{[nodo]-[cadena]}-$ (II) y unir los grupos funcionales FG descritos en el presente documento a los grupos terminales R_1 y R_2 del polímero.

- 50 En algunas realizaciones, se puede proporcionar un polímero asociativo mediante la formación de una cadena de polímero a través de un método de polimerización de un monómero adecuado, tal como los descritos en "Polymer Handbook", 4th edition; Brandrup, J.; Immergut, Edmund H.; Grulke, Eric A.; Abe, Akihiro; Bloch, Daniel R. (eds.), J. Wiley and Sons (Nueva York), 1999) de modo que se genere la arquitectura deseada (lineal, ramificada, en estrella y otras arquitecturas identificables para un experto) y las cadenas de polímero

individuales se terminen sustancialmente mediante grupos químicos que sean susceptibles de funcionalización. Los grupos terminales ya pueden estar funcionalizados por FG o formados por precursores que se convierten en FG (por ejemplo, mediante desprotección o grupos funcionales que sean adecuados para la unión covalente de FG). Este prepolímero puede entonces reaccionar con una molécula que contiene el FG deseado, de modo que los FG se introducen en la cadena de polímero a través de transformaciones químicas comúnmente descritas como interconversiones de grupos funcionales. De este modo, en algunas realizaciones, la composición de polímero deseada puede lograrse en un procedimiento de dos etapas, en el que después de la primera etapa, la reacción del monómero da un polímero que no incluye sustancialmente el FG o los FG deseados, que se introducen en la segunda etapa. Por ejemplo, el prepolímero puede sintetizarse como sustancialmente terminado con grupos funcionales conocidos en la técnica como "grupos salientes", tales como haluro, triflato o tosilato, y el FG o los FG deseados se introducen en la cadena de polímero a través de una reacción de sustitución nucleofílica.

En algunas realizaciones, los monómeros adecuados comprenden dienos, olefinas, estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, diclorodimetilsilano, tetrafluoroetileno, ácidos, ésteres, amidas, aminas, éteres de glicidilo, isocianatos y mezclas de estos.

Los polímeros de asociación descritos en el presente documento pueden sintetizarse mediante métodos conocidos por un experto. Por ejemplo, la cadena principal puede sintetizarse mediante la química de polimerización por metátesis por apertura de anillo (ROMP) y funcionalizarse en los extremos de la cadena principal utilizando agentes de transferencia de cadena apropiados (véase, por ejemplo, la sección de ejemplos en el presente documento y [Ref 10]). Además, la polimerización aniónica, la polimerización por radicales de transferencia de átomos (ATRP), la polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) y otras técnicas de polimerización identificables por un experto (incluida una descripción general alternativa de las técnicas de metátesis) pueden utilizarse para sintetizar varios tipos de cadenas principales (por ejemplo, arquitecturas de bloques, de estrella, ramificadas y otras) e introducir muchos tipos diferentes de grupos funcionales en los extremos de la cadena de polímero (o en otro lugar si se desea) (véase, por ejemplo, [Ref 11, 12]).

En determinadas realizaciones, un polímero asociativo de acuerdo con la presente divulgación se puede proporcionar mediante la formación de una cadena de polímero de manera que se genere la arquitectura deseada, y las cadenas de polímero individuales se terminen sustancialmente por el FG deseado, in situ. De este modo, en algunas realizaciones, la composición de polímero deseada se puede lograr en un procedimiento de una sola etapa, y la reacción del monómero proporciona un polímero que incluye el FG o los FG deseados. En otras realizaciones más, los FG deseados se pueden introducir en la cadena de polímero en una forma tal que la función última de tales FG se enmascare mediante una sustitución química (por ejemplo, los FG presentan uno o más "grupos protectores"), y la funcionalidad deseada de los FG se puede habilitar entonces, por ejemplo, mediante la eliminación de dicho "grupo protector" mediante transformación química en etapas posteriores. Sin embargo, en algunas realizaciones, la composición de polímero deseada todavía se puede lograr en un procedimiento de una sola etapa, y el polímero tal como se sintetiza incluye el FG o los FG deseados en forma protegida. En algunas de esas realizaciones, los monómeros adecuados incluyen olefinas cíclicas y α,ω -dienes acíclicos.

Los métodos adecuados de polimerización de acuerdo con algunas realizaciones descritas en el presente documento comprenden la polimerización por metátesis por apertura de anillo (ROMP) y la polimerización por metátesis de dienos acíclicos (ADMET), en presencia de un agente de transferencia de cadena (CTA) adecuado que consiste por lo general en el FG dispuesto adecuadamente alrededor de una funcionalidad olefínica reactiva (por ejemplo, un doble enlace cis). El FG o los FG pueden estar en su forma funcional última en este CTA, o pueden estar en forma "protegida" de modo que el desenmascaramiento de la forma funcional última se puede lograr mediante la eliminación de este "grupo protector" mediante una transformación química.

Los "grupos protectores" adecuados de acuerdo con algunas realizaciones descritas en el presente documento comprenden los descritos en "Greene's Protective Groups in Organic Synthesis, 4th edition"; Wuts P. G. M. and Green, T. W., J. Wiley and Sons (Nueva York), 2006.

Por ejemplo, en algunas realizaciones en las que la cadena principal del polímero se fabrica mediante una polimerización ROMP (por ejemplo, utilizando ciclooctadieno para sintetizar una cadena principal de unidades repetidas $=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), los extremos de la cadena principal del polímero se pueden funcionalizar con agentes de transferencia de cadena apropiados para proporcionar extremos funcionalizados de la cadena principal que se pueden transformar adicionalmente para proporcionar grupos funcionales capaces de ser grupos funcionales correspondientes, como se muestra, por ejemplo, en los ejemplos 1-3, en los que se instalan grupos funcionales de ácido carboxílico. Un experto se dará cuenta al leer la presente divulgación de que se pueden realizar reacciones análogas para sintetizar otras cadenas principales, como poli(acetato de vinilo) (por ejemplo, polimerización RAFT como se muestra, por ejemplo, en [Ref 13]; o polimerización por radicales libres de acetato de vinilo utilizando un iniciador de radicales libres que comprende grupos FG como se muestra, por ejemplo, en [Ref 14]).

En particular, como se ejemplifica en el ejemplo 3, se pueden utilizar agentes de transferencia de cadena para unir unidades estructurales sustituidas con grupos cloro, que luego se pueden desplazar con grupos azida (por ejemplo, utilizando azida de trimetilsililo (TMS) mediante métodos identificables para un experto). Una unidad estructural que comprende grupos alquino unidos se puede hacer reaccionar luego con los grupos azida mediante reacciones tales como la cicloadición de Huisgen azida-alquino (por ejemplo, reacción de clic) para unir la unidad estructural y, de este modo, unir el FG a la cadena principal (véase, por ejemplo, el ejemplo 3).

En otras realizaciones más, se puede proporcionar un polímero asociativo de acuerdo con la presente divulgación mediante metátesis aplicada a un poli(dieno) de alto peso molecular ($M_w > 5,000,000$ g/mol), tal como poli(butadieno), en presencia de un CTA adecuado y un catalizador de metátesis para dar un poli(dieno) más corto sustancialmente terminado por FG, con la proporción dieno:CTA elegida para proporcionar el peso molecular deseado para el producto polímero telequérico. En métodos particulares de estas realizaciones particulares, el poli(dieno) de alto peso molecular de partida puede ser lineal y sustancialmente libre de grupos 1,2-vinilo en la cadena principal del polímero.

En métodos de ejemplo para fabricar un polímero de la presente divulgación, el polímero puede fabricarse mediante ROMP en un procedimiento continuo. En particular, los métodos de estas realizaciones particulares del procedimiento continuo pueden utilizar reacciones en serie (Figura 10). En relación con las composiciones que se utilizan como combustibles líquidos, la producción continua de los polímeros asociativos descritos en el presente documento puede realizarse cerca o dentro de una refinería petroquímica e incorporarse a un producto de forma continua.

En métodos de ejemplo para fabricar un polímero de la presente divulgación, el polímero se puede fabricar mediante polimerización por metátesis por apertura de anillo (ROMP) para obtener polímeros telequéricos funcionales finales deseados de un peso molecular promedio ponderado de 100,000 a 1,000,000 g/mol.

En métodos de ejemplo para fabricar un polímero de la presente divulgación, el polímero se puede fabricar mediante métodos de polimerización y/o funcionalización relacionados para fabricar telequéricos funcionales de peso molecular de 100,000 a 1,000,000 g/mol.

En diversas realizaciones, los polímeros asociativos descritos en el presente documento se pueden utilizar en métodos y sistemas para controlar las propiedades físicas y/o químicas de una composición no polar descrita en el presente documento.

En particular, en algunas realizaciones, en las que los polímeros asociativos descritos en el presente documento son resistentes a la degradación por cizallamiento (por ejemplo, la escisión de la cadena al pasar a través de bombas, durante un flujo turbulento prolongado en tuberías, tubos o mangueras, durante el paso a través de filtros), el polímero asociativo de la presente divulgación se puede introducir en etapas tempranas en la preparación de composiciones hospedador no polares. En muchas aplicaciones, la composición de hospedador puede ser en sí misma una mezcla.

En particular, en las realizaciones de ejemplo en las que se proporciona una composición no polar modificada que comprende polímeros asociativos descritos en el presente documento en relación con la producción de tintas o pinturas que pueden comprender un líquido portador, pigmentos, estabilizadores y otros componentes, el polímero asociativo se puede agregar al líquido portador antes de la incorporación de los componentes restantes, con la posibilidad de que un depósito central de líquido portador pueda alimentar líneas de producción para diversos colores o grados de tinta o pintura. En algunas de estas realizaciones, la eficacia del polímero se puede conservar después del bombeo, filtrado, mezclado y otras etapas de procesamiento.

De manera similar, en las realizaciones de ejemplo en las que se proporciona una composición no polar modificada que comprende polímeros asociativos descritos en el presente documento en relación con aplicaciones de lubricantes, los polímeros asociativos descritos en el presente documento se pueden incorporar al aceite base que posteriormente se combina con diversos paquetes de aditivos. En concentraciones de hasta c^* , se espera que los polímeros asociativos sobrevivan y no interfieran con procedimientos que incluyen, pero no se limitan a, operaciones de filtrado, deshidratación, bombeo y mezcla.

En las realizaciones de ejemplo en las que se proporciona una composición no polar modificada que comprende polímeros asociativos descritos en el presente documento en relación con aplicaciones de combustible (por ejemplo, uso como agentes reductores de resistencia, potenciadores de la eficiencia del combustible, agentes reductores de emisiones o agentes de control de neblina), la capacidad de incorporar el polímero asociativo descrito en el presente documento en cualquier punto a lo largo del sistema de distribución permite, por ejemplo, la incorporación en la refinería; o en la línea de admisión de un tanque de almacenamiento; o en la línea de admisión de un buque cisterna, vagones cisterna, tanque de un camión cisterna; o en la línea de admisión a un sitio de uso principal, tal como un aeropuerto o un depósito militar; o en la línea de transferencia desde un tanque de almacenamiento a un vehículo; o como una solución agregada al tanque de un vehículo en el momento de cargar combustible.

En las realizaciones de ejemplo en las que se proporciona una composición no polar modificada que comprende polímeros asociativos descritos en el presente documento en relación con agentes reductores de la resistencia en el transporte de productos petroquímicos (especialmente petróleo crudo) a través de tuberías muy largas, los polímeros presentes resisten la degradación por cizallamiento al pasar a través de bombas; por lo tanto, se requieren menos estaciones de inyección. En algunos casos, la introducción del polímero asociativo en una única ubicación antes de la entrada de la tubería proporcionará una reducción de la resistencia a lo largo de toda la longitud de la tubería.

En algunas realizaciones descritas en el presente documento, los polímeros asociativos no son agentes interfaciales, de modo que tales polímeros se pueden agregar antes de las operaciones de deshidratación (incluidas, pero no limitadas a, la manipulación de combustible) y las operaciones de desespumado (incluidas, pero no limitadas a, la producción de pinturas y tintas); en concentraciones de hasta c^* , los polímeros asociativos no interfieren con estas etapas de procesamiento esenciales y las etapas de procesamiento tienen un efecto mínimo sobre los polímeros asociativos.

En algunas realizaciones, los polímeros asociativos descritos en el presente documento se pueden utilizar como un aditivo de combustible con una o más de las siguientes características: i) efectivos en bajas concentraciones (viscosidad aceptable), ii) introducidos en la refinería; iii) resistentes a la degradación no intencional; iv) solubles en un amplio intervalo de temperaturas (-50 °C a 50 °C); v) permiten la deshidratación y el filtrado, vi) permiten la optimización en la cámara de combustión del motor; vii) combustión limpia, y viii) asequibles.

Como se divulga en el presente documento, los polímeros asociativos y la composición no polar descritos en el presente documento se pueden proporcionar como parte de sistemas para controlar las propiedades físicas y/o químicas descritas en el presente documento, incluido cualquiera de los métodos descritos en el presente documento. Los sistemas se pueden proporcionar en forma de kits de partes.

En un kit de partes, polímeros (por ejemplo, polímeros de cadena principal, polímeros asociativos o precursores de los mismos), composiciones y otros reactivos para realizar los métodos pueden estar comprendidos en el kit de forma independiente. Uno o más polímeros, precursores, composiciones y otros reactivos pueden incluirse en una o más composiciones solos o en mezclas identificables por un experto. Cada uno de los uno o más polímeros, precursores, composiciones y otros reactivos puede estar en una composición solo o junto con un vehículo adecuado.

Los reactivos adicionales pueden incluir moléculas adecuadas para potenciar las reacciones (por ejemplo, asociación de uno o más polímeros asociativos descritos en el presente documento con una composición de hospedador relacionada) según cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento y/o moléculas estándares y/o equipos para facilitar o regular la reacción (por ejemplo, introducción del polímero asociativo en el hospedador).

En particular, los componentes del kit pueden proporcionarse con instrucciones adecuadas y otros reactivos necesarios para llevar a cabo los métodos descritos en el presente documento. El kit puede contener las composiciones en recipientes separados. También pueden incluirse en el kit instrucciones, por ejemplo, instrucciones escritas o en audio, en papel o en soporte electrónico, tales como cintas o CD-ROM, para llevar a cabo reacciones según las realizaciones descritas en el presente documento (por ejemplo, introducción de polímero asociativo en una composición de hospedador). El kit también puede contener, dependiendo del método particular utilizado, otros reactivos y materiales envasados.

Otras ventajas y características de la presente divulgación se harán más evidentes en lo que sigue a partir de la siguiente divulgación detallada a modo de ilustración únicamente con referencia a una sección experimental.

Ejemplos

Los polímeros asociativos, materiales, composiciones y sistemas de métodos descritos en el presente documento se ilustran además en los siguientes ejemplos, que se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden ser limitantes.

En particular, los siguientes ejemplos ilustran polímeros asociativos del ejemplo y métodos y sistemas relacionados. Un experto en la técnica apreciará la aplicabilidad y las modificaciones necesarias para adaptar las características descritas en detalle en la presente sección a polímeros asociativos, composiciones, métodos y sistemas adicionales según las realizaciones de la presente divulgación.

Ejemplo 1: Polímero asociativo de ejemplo y arquitecturas

Los polímeros asociativos del ejemplo y las arquitecturas de ejemplo relacionadas se ilustran en las figuras 3 a 6.

En particular, en la ilustración de la figura 3 se ilustra una cadena principal de polímero lineal de 1,4-polibutadieno en la que los grupos terminales representan <1 % en peso del polímero y contienen <0.2 % en peso de heteroátomos. Cuando se agregan al combustible, los polímeros de este tipo se queman de forma limpia y mantienen el contenido calórico del combustible.

- 5 La ilustración de la figura 4 proporciona grupos funcionales de ejemplo que se pueden utilizar con la cadena principal de la figura 3 u otras cadenas principales, como comprenderá un experto. La ilustración de las figuras 5 y 6 muestra arquitecturas ramificadas de ejemplo (Figura 5) y arquitecturas de polímeros en bloque de ejemplo (Figura 6) que se pueden crear con la cadena principal de y/u otras cadenas principales, como comprenderá un experto. Cuando el polímero asociativo se agrega a una composición de hospedador, los FG
10 forman asociaciones físicas según su naturaleza (por ejemplo, entre sí, donante-aceptor, por pares o multidentada). La ilustración de las figuras 1 y 2 muestra tipos de ejemplo de estructuras supramoleculares formadas de este modo.

Ejemplo 2: Métodos para elaborar polímeros asociativos y arquitecturas relacionadas

- 15 En las figuras 7 a 10 se proporciona una ilustración esquemática de reacciones y métodos de ejemplo adecuados para fabricar polímeros asociativos descritos en el presente documento.

En particular, la figura 7 muestra un esquema de un método de ejemplo para proporcionar un polímero asociativo descrito en el presente documento ilustrado haciendo referencia específica a realizaciones en la que una composición no polar correspondiente es un combustible.

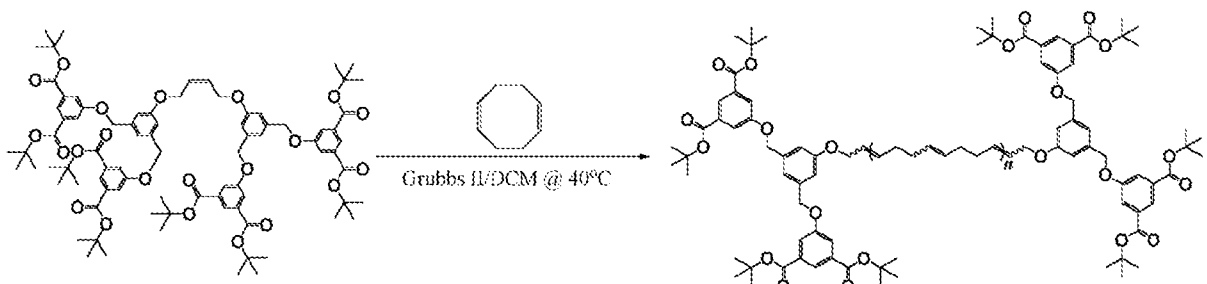
- 20 Las figuras 8 y 9 muestran una reacción ROMP + agente de transferencia de cadena (CTA) de ejemplo (figura 8) y agentes de transferencia de cadena de ejemplo (figura 9). Esta reacción de ejemplo permite en varios casos un control preciso del número de grupos asociativos. Un experto apreciará que puede ser sencillo sintetizar y purificar a gran escala polímeros asociativos compatibles con composiciones no polares, con la cadena principal y los grupos asociativos elegidos para una aplicación particular como se describe en la memoria descriptiva (véase, por ejemplo, [Ref 10-12]).

- 25 La figura 10 muestra un esquema de un método de ejemplo para sintetizar un polímero asociativo utilizando CTA.

Ejemplo 3: Síntesis de di-TE PB de alto peso molecular mediante ROMP

- 30 Se cargan 6.7 mg de éster octafuncional de tercbutilo CTA en un matraz Schlenk de 50 ml (cargado con una barra de agitación magnética). Posteriormente, el matraz se sella con un septo. A continuación, el contenido se desoxigena mediante 5 veces de aspiración al vacío/llenado con argón. Se agregan 0.5 ml de DCM desoxigenado para disolver el CTA. Se inyectan 0.13 ml de solución de DCM de 1 mg/ml de catalizador Grubbs II en el matraz y, a continuación, se inyectan inmediatamente 0.03 ml de COD purificada y destilada al vacío recientemente (\equiv 50 eq. w.r.t. CTA).

- 35 La mezcla se agita a 40 °C durante 33 minutos para permitir la incorporación completa de CTA en el polímero. A continuación se inyectan otros 0.13 ml de solución de DCM de 1 mg/ml recién preparada de catalizador Grubbs II, seguido de 5.6 ml de COD purificada y destilada al vacío (\equiv 10,000 eq.) en 12 ml de DCM desoxigenado. La reacción se detiene agregando 30 ml de DCM que contiene oxígeno a medida que la mezcla se vuelve lo suficientemente viscosa como para detener por completo el movimiento de la barra de agitación magnética. La mezcla diluida se precipita en 400 ml de acetona a temperatura ambiente. El polímero resultante
40 se recoge y se seca al vacío a temperatura ambiente durante la noche. Resultados de GPC del polímero: M_w = 430,000 g/mol, PDI = 1.46.



Ejemplo 4: Desprotección de los grupos terminales ácidos

- 45 Se carga 1 g del polímero mencionado anteriormente en un matraz Schlenk de 50 ml (cargado con una barra agitadora magnética) y se desgasifica haciendo vacío 5 veces/llenando con argón. A continuación, se transfieren con jeringa 30 ml de desoxigenado al matraz. La mezcla se homogeneiza a temperatura ambiente.

Una vez que se logra la homogeneización completa, se transfieren con jeringa 1.25 ml de ácido trifluoroacético (TFA) desoxigenado al matraz. A continuación, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante la noche.

Una vez finalizada la hidrólisis del TFA, la mezcla se diluye con 20 ml de DCM y la solución resultante se precipita en 400 ml de acetona a temperatura ambiente. El polímero resultante se purifica adicionalmente mediante dos precipitaciones posteriores a partir de THF en acetona.

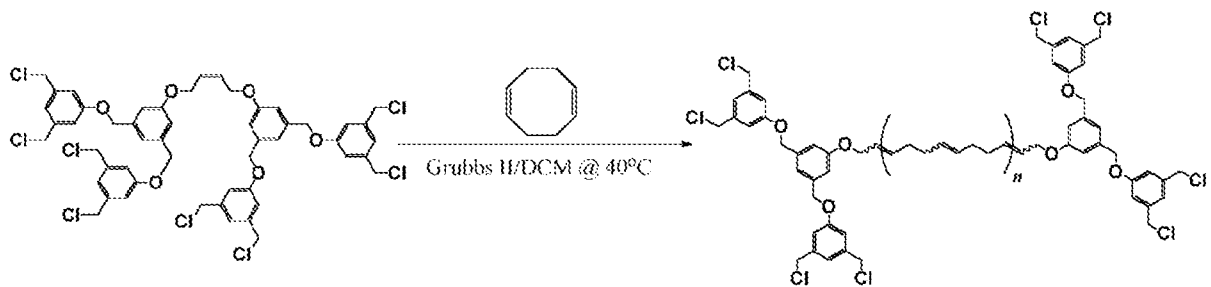


Ejemplo 5: Síntesis de di-TB PB de alto peso molecular mediante ROMP

La síntesis de di-TB PB de alto M.W por ROMP se realiza según las siguientes etapas:

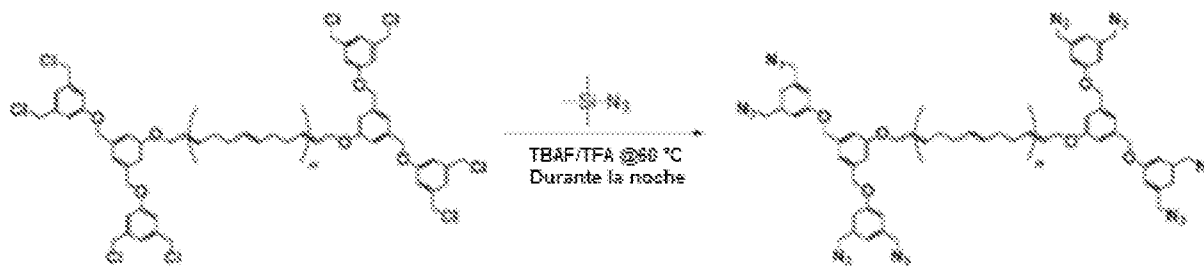
Etapa 1: síntesis del prepolímero

- 10 Se cargan 5 mg de CTA de cloro octafuncional en un matraz Schlenk de 50 ml (cargado con una barra de agitación magnética). Posteriormente, el matraz se sella con un septo. A continuación, el contenido se desoxigena haciendo vacío 5 veces/llenado con argón. Se agregan 0.5 ml de DCM desoxigenado para disolver el CTA. Se inyectan 0.13 ml de solución de DCM de 1 mg/ml de catalizador Grubbs II en el matraz y, a continuación, se inyectan inmediatamente 0.03 ml de COD purificada y destilada al vacío recientemente ($\cong 50$ eq. w.r.t. CTA). La mezcla se agita a 40 °C durante 33 minutos para permitir la incorporación completa de CTA en el polímero. A continuación, se inyectan otros 0.13 ml de solución de DCM de 1 mg/ml recién preparada del catalizador Grubbs II, seguidos de 5.6 ml de COD purificada y destilada al vacío ($\cong 10,000$ eq.) en 12 ml de DCM desoxigenado. La reacción se detiene agregando 30 ml de DCM que contiene oxígeno a medida que la mezcla se vuelve lo suficientemente viscosa como para detener por completo el movimiento de la barra de agitación magnética. A continuación, la mezcla diluida se precipita en 400 ml de acetona a temperatura ambiente. El polímero resultante se recoge y se seca al vacío a temperatura ambiente durante la noche. Resultados de GPC del polímero: M_w 430,000 g/mol, PDI = 1.46.



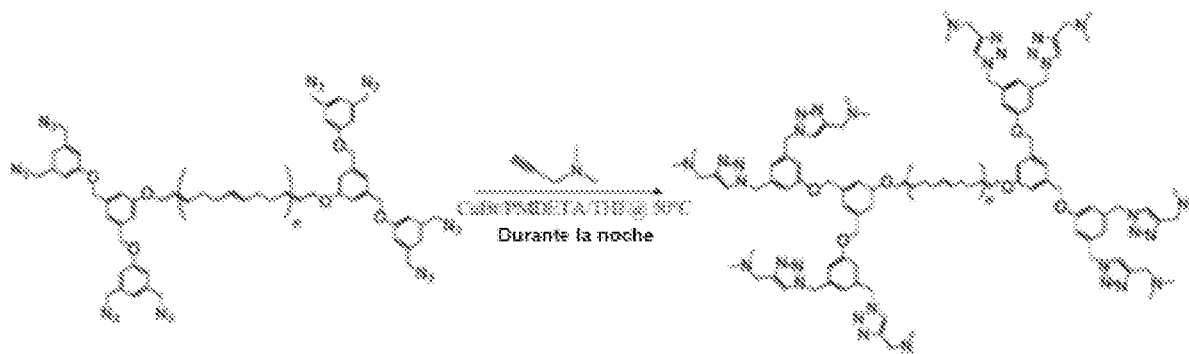
Etapa 2: Azidación en el extremo del prepolímero.

- 25 Se carga 1 g del prepolímero con terminación en cloro mencionado anteriormente en un matraz Schlenk de 50 ml y se disuelve en 30 ml de THF anhidro. Tras la homogeneización completa, se agregan al matraz 0.73 g de azidotrimetilsilano ($\cong 1200$ eq. w.r.t. polímero) y 1.57 g de fluoruro de tetrabutilamonio ($\cong 1200$ eq. w.r.t. polímero). La mezcla resultante se desgasifica mediante 2 ciclos de congelación-bombeo-descongelación para evitar la reticulación por oxígeno disuelto. A continuación, la mezcla se agita a 60 °C durante la noche. La mezcla se precipita en 300 ml de metanol a temperatura ambiente. El polímero resultante se purifica aún más mediante 2 veces más de reprecipitación a partir de THF en acetona. El polímero resultante se seca al vacío a temperatura ambiente durante la noche.



Etapa 3: Unión de grupos de amina terciaria a los extremos de la cadena de polímero

Se cargan 0.68 g del prepolímero con terminación azido mencionado anteriormente en un matraz Schlenk de 50 ml y se disuelven en 25 ml de THF anhidro. Una vez completada la homogeneización, se agregan al matraz 0.23 g de 3-dimetilamino-1-propino ($\cong 1,200$ eq. w.r.t del polímero), junto con 0.02 g de N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina (PMDETA, $\cong 50$ eq. w.r.t del polímero). A continuación, la mezcla se desoxigena mediante 2 ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Posteriormente, se congela y se bombea de nuevo, y a continuación se agregan al matraz 0.016 g de bromuro de cobre (I) ($\cong 50$ eq. w.r.t del polímero) bajo la protección de un flujo de argón cuando la mezcla todavía está congelada. Después de descongelar la mezcla y llenar el matraz con argón, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 20 minutos para homogeneizar el catalizador de cobre (I). La mezcla se agita a 50 °C durante la noche. Se inyectan lentamente 2 ml de metanol en la mezcla para eliminar el cobre de los grupos terminales de amina. La mezcla se precipita en 300 ml de metanol a temperatura ambiente. El polímero resultante se purifica aún más mediante 2 veces más de reprecipitación a partir de THF en metanol. Posteriormente se seca al vacío a temperatura ambiente durante la noche.



Ejemplo 6: Efecto de la autoasociación en polímeros asociativos de ejemplo

La prueba del efecto de la autoasociación en los polímeros asociativos del ejemplo descritos en el presente documento se ilustra en la figura 11 y la figura 12. En el polímero asociativo de ejemplo del ejemplo 5, el método mencionado anteriormente para recuperar los grupos terminales ácidos no reticula la cadena principal de polibutadieno, como se demuestra en la superposición de rastros por GPC de di-TE PB de 430 K y el polímero resultante de su reacción de hidrólisis (en THF) ilustrada en la figura 11.

En la ilustración de la figura 11, el ligero aumento en la población de especies de alto peso molecular se debe a la débil autoasociación de los grupos de ácidos del extremo de la cadena. El M_w aparente aumenta en un 20 % después de la hidrólisis del TFA.

La ilustración de la figura 12 proporciona una confirmación adicional. En particular, la figura 12 muestra los datos de reología de las soluciones de Jet-A al 1 % en peso de di-TE PB de 430K y di-TA PB de 430K respectivamente. Las viscosidades de la solución de Jet-A al 1 % en peso de di-TA PB de 430K son significativamente más altas que las del prepolímero de éster. Dado que los resultados de GPC muestran que el grado de reticulación de la cadena principal durante la eliminación de los grupos terc-butilo es insignificante, es razonable decir que la autoasociación de los grupos ácidos explica el aumento de las viscosidades.

Ejemplo 7: Efecto de la asociación donante-aceptor de extremo a extremo en polímeros asociativos de ejemplo

En la figura 13 y la figura 14 se proporciona una prueba del efecto de la asociación donante/aceptor de extremo a extremo. En particular, la figura 13 muestra la superposición de rastros por GPC del octa cloro PB de 430 K y el octa amina terciaria PB correspondiente.

En la ilustración de la figura 13, la cadena principal de polibutadieno está principalmente intacta después de dos reacciones de funcionalización en el extremo.

5 La figura 14 muestra los datos de reología de soluciones de Jet-A al 1 % en peso de di-TE PB de 430K, di-TA PB, di-TB PB y una mezcla de di-TA PB/di-TB PB 1:1 p/p. En la ilustración de la figura 14, la mezcla 1:1 muestra viscosidades significativamente más altas que las otras soluciones. Dado que ninguno de los dos componentes del polímero está reticulado, esto sugiere que la interacción ácido/base de extremo a extremo da como resultado la formación de especies supramoleculares.

Ejemplo 8: Efecto de un polímero asociativo de ejemplo en las composiciones de combustible

10 Se probó el efecto del di-TA PB sintetizado según el ejemplo 5 en combustible Jet A. En particular, se ha proporcionado una composición que comprende 0.5 % de di-TA PB con una longitud de cadena principal de 264,000 g/mol (denominada 264K di-TA PB) en combustible Jet A, como se ilustra en la figura 15.

En la ilustración de la figura 15 se muestra que el di-TA PB asociativo de ejemplo del ejemplo 5 no mostró separación de fases y pudo permanecer en solución (cristalina) incluso a -30 °C durante meses (véase la figura 15A).

15 Además, las operaciones de deshidratación parecieron ocurrir tan rápidamente y completamente en la composición con di-TA PB asociativo del ejemplo 5, como en el hospedador Jet A sin tratar (véase la figura 15B, vial izquierdo vs. vial derecho).

Ejemplo 9: Prueba de impacto/inflamabilidad a alta velocidad

20 Para demostrar el efecto de polímeros de ejemplo en el control de la formación de neblina de queroseno, se llevó a cabo una serie de pruebas de impacto/inflamabilidad a alta velocidad en el Instituto de Tecnología de California. La prueba de impacto a alta velocidad está diseñada para simular un escenario en el que los combustibles pueden atomizarse en gotitas debido al impacto, mientras que las fuentes de ignición proporcionadas de forma continua se utilizan para obtener una indicación de la inflamabilidad de las gotitas resultantes. Las siguientes muestras se cargaron en latas de aluminio de 50 ml, se fijaron en una platina y se
25 impactaron con un cilindro de acero de 5 cm X 3 cm que viajaba a 200 km/h (se instalaron tres antorchas de propano encendidas continuamente a lo largo de la trayectoria de las muestras salpicadas): Jet-A, soluciones Jet-A al 0.35 % en peso de poliisobutileno (PIB) 4.2 M con y sin recirculación mediante una bomba de combustible de turbina en línea Bosch 69100 durante 1 minuto, soluciones Jet-A al 0.3 % en peso de di-TA PB de 430K con y sin recirculación mediante una bomba de combustible de turbina en línea Bosch 69100 durante
30 1 minuto. Los resultados para cada muestra se describen a continuación: Jet-A: Se generó una cantidad significativa de gotas finas tras el impacto. Las gotas finas que viajaban a lo largo de la trayectoria del proyectil se encendieron con las antorchas encendidas en 50 milisegundos y luego evolucionaron hasta convertirse en una bola de fuego que se propagaba.

35 Solución Jet-A al 0.35 % en peso de PIB 4.2 M, sin cizallamiento: el impacto generó grandes gotitas y filamentos. Se observaron destellos cuando los elementos fluidos pasaron sobre las antorchas, pero no se propagaron.

40 Solución de Jet-A al 0.35 % en peso de PIB 4.2 M, con 1 min. de cizallamiento: el impacto generó gotitas finas. Las gotitas finas que viajaban a lo largo de la trayectoria del proyectil se encendieron con las antorchas encendidas en 50 milisegundos y luego evolucionaron hasta convertirse en una bola de fuego que se propagaba.

Solución Jet-A al 0.3 % en peso de di-TA PB de 430K, sin cizallamiento: se generaron gotitas por el impacto. Se observaron destellos cuando los elementos fluidos pasaron sobre las antorchas, pero no se propagaron.

45 Solución Jet-A al 0.3 % en peso de di-TA PB de 430K, con 1 min. de cizallamiento: se generaron gotitas por el impacto. Se observaron destellos cuando los elementos fluidos pasaron sobre las antorchas, pero no se propagaron.

Ejemplo 10: Síntesis de CTA octafuncionales

Los esquemas de reacción para CTA octafuncionales de ejemplo de acuerdo con la presente divulgación se muestran en la ilustración de la figura 18 y la figura 19.

Ejemplo 11: Interacciones de nodo a cadena y de nodo a FG de ejemplo

50 En la ilustración de la figura 20 y la figura 21 se muestran pares de ejemplo de grupos reactivos que son útiles en posiciones extremas tales como R₁ y R₂ en la estructura de la fórmula (III) o en reticulantes di- o multivalentes y el producto de su reacción, que se puede utilizar para unir covalentemente una cadena y un FG, o unir cadenas a un nodo o unir FG a un nodo de acuerdo con la presente divulgación.

Ejemplo 12: Determinación de la solubilidad de la composición del polímero

Se ha determinado la solubilidad de un polímero de ejemplo 1,4-polibutadieno (PB) en una composición no polar. La composición no polar es queroseno, que puede considerarse una mezcla de hidrocarburos que contienen de 6-16 átomos de carbono por molécula, el v_0 del octano ($160 \text{ cm}^3/\text{mol}$) puede elegirse como un valor representativo para el queroseno.

De acuerdo con lo anterior, cuando se utiliza 1,4-polibutadieno (PB) como la cadena principal de los polímeros asociativos inventados, el valor de δ_1 es $\sim 8 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ (véase, por ejemplo, [Ref 1, 15]). Para evaluar δ_2 para queroseno, se puede utilizar la siguiente relación (parámetro de Hansen dispersivo):

$$\delta = 9.55 n_D - 5.55$$

donde n_D es el índice de refracción del hospedador y n_D puede aproximarse bien mediante la raíz cuadrada de la constante dieléctrica (ϵ) del hospedador. Dado que la $\epsilon_{\text{queroseno}}$ es 1.8 a 20°C , δ_2 es $\sim 9.55 \times (1.8)^{0.5} - 5.55 = 7.26$.

De acuerdo con lo anterior, el parámetro de interacción para el polímero asociativo con una cadena principal de 1,4-polibutadieno en queroseno a temperatura ambiente se puede estimar de la siguiente manera:

$$\chi \approx 0.34 + \frac{160}{1.987 \times 298.15} \times (8 - 7.26)^2 = 0.49$$

El valor calculado de χ de 0.49 indica que se esperaría que el polímero asociativo PB con una cadena principal de 1,4-polibutadieno fuera sustancialmente soluble en una composición no polar de queroseno.

Un experto puede determinar, basándose en el ejemplo anterior, si otras cadenas principales de polímeros asociativos serían sustancialmente solubles en otras composiciones no polares aplicando los mismos cálculos utilizando los parámetros de solubilidad particulares para la composición no polar particular.

Ejemplo 13: Prueba de reducción de la resistencia

0.2 gramos de 1,4-PB telequérico de M_w 630,000 g/mol, terminado por 2 grupos ácidos (denominado di-DA PB de 630K) y 0.2 gramos de 1,4-PB telequérico de M_w 540,000 g/mol, terminado por 2 grupos amina terciaria (denominado di-DB PB de 540K) se disolvieron en 39.6 gramos de Jet-A a temperatura ambiente durante 16 horas.

La solución resultante de Jet-A al 1 % en peso de di-DA PB de 630K/di-DB PB de 540K en proporción 1:1 p/p se diluyó aún más con 1293 gramos de Jet-A hasta una concentración de 300 ppm ($\sim 0.1 c^*$ de la cadena principal no asociativa). Se utilizó una bomba de combustible de turbina en línea Bosch 69100 con su salida conectada a un trozo de tubo TYGONO® (diámetro interior = 6.34 mm; longitud = 40 cm) y la salida de entrada conectada a un trozo de tubo TYGONO® (diámetro interior = 3.17 mm; longitud = 2.14 m) para transferir la muestra de combustible desde su depósito a un recipiente colector durante un período de 20 segundos (Figura 39).

La bomba se cebó con $\sim 200 \text{ mL}$ de la muestra antes de la prueba. El recipiente colector se pesó antes y después de la transferencia para determinar la cantidad de combustible recolectado. También se realizó el mismo procedimiento en el Jet-A hospedador sin modificar. El caudal másico medido del Jet-A sin modificar fue de 24.17 g/s , lo que correspondió a un número de Reynolds de 6458. En cuanto a la muestra de Jet-A con 300 ppm de par de polímeros donante/aceptor 1:1, el caudal másico medido fue de 24.92 g/s . Por consiguiente, se logró un aumento del 3.2 % en el caudal másico, lo que indica que la presencia de una mezcla 1:1 (p/p) de di-DA PB de 630K y di-DB PB de 540K a 300 ppm en Jet-A redujo el efecto de la resistencia turbulenta en el caudal.

Un experto se dará cuenta de que la prueba anterior se puede aplicar a otros polímeros asociativos para determinar el grado de reducción de la resistencia.

Ejemplo 14: Detección de propiedades reológicas de soluciones

Los métodos presentados en los ejemplos 2-5 para sintetizar 1,4-PB telequérico con M_w hasta 430,000 g/mol protegido en cada extremo con dendrones bien definidos con terminación en éster terc-butílico (Figura 41) proporcionan un acceso fácil a pares coincidentes de 1,4-PB telequéricos no asociativos y asociativos (Figura 42). En este ejemplo, estos polímeros modelo se utilizaron para estudiar la relación entre las propiedades moleculares (por ejemplo, el peso molecular del polímero y el número de grupos carboxilo en los extremos de la cadena) y el comportamiento de asociación, particularmente sus efectos sobre las propiedades reológicas en solución. El presente estudio del comportamiento de autoasociación de 1,4-PB telequéricos con terminación en carboxilo proporciona una base para los estudios comparativos de asociación complementaria ilustrados en la figura 22.

Se utilizaron los siguientes materiales y métodos: Los disolventes 1-clorododecano (CDD) y tetralina (TL) se obtuvieron de Aldrich con una pureza del 97 % y 99 %, respectivamente. Todos los 1,4-PB telequéricos con terminación en éster terc-butílico y sus correspondientes 1,4-PB telequéricos con terminación en carboxilo se prepararon como se describe en el presente documento. Se seleccionaron para el presente estudio cuatro valores del número de grupos funcionales en los extremos de la cadena de polímero, N y tres longitudes de cadena principal de polímero (en términos de M_w por GPC-LS): Se preparó una serie de polímeros con una longitud de cadena principal aproximadamente coincidente (nominalmente 220,000 g/mol) con N = 1, 2, 4 y 8; y se preparó una serie de polímeros con N = 4 con tres longitudes de cadena principal de 76,000, 230,000 y 430,000 g/mol. (Tabla 3.1). Para simplificar la nomenclatura de los materiales, los grupos terminales de polímeros con N=1, 2, 4 y 8 grupos éster terc-butílico se denominan ME, DE, TE y OE (para grupos terminales mono-, di-, tetra-, octa-éster, respectivamente). De manera similar, los grupos terminales de polímeros con N=1, 2, 4 y 8 grupos carboxilo se denominan MA, DA, TA y OA (para grupos terminales mono-, di-, tetra-, octa-ácido, respectivamente).

Procedimiento para la preparación de muestras: Se prepararon soluciones de polímeros terminados en éster terc-butílico para mediciones de viscosidad combinando el polímero y el disolvente en viales de centelleo limpios de 20 mL o frascos de vidrio más grandes de 50-mL que se colocaron en un agitador de muñeca (Burrell Scientific) durante hasta 24 h para permitir una homogeneización completa.

Se prepararon soluciones de polímeros con terminación carboxilo de la siguiente manera: a 150 a 200 mg de polímero con terminación carboxilo en un matraz Schlenk de 50 mL se le agregó la cantidad necesaria de disolvente para una solución madre de 1 % en peso. El contenido del matraz Schlenk se desgasificó mediante 3 ciclos de congelación-bombeo-descongelación y, a continuación, se agitó durante la noche a 70 °C.

Mediciones de viscosidad: La viscosidad de cizallamiento constante se midió en una geometría de cono-placa (aluminio de 60 mm de diámetro, cono de 1°, truncamiento de 29 μ m) utilizando un reómetro AR1000 de TA Instruments (temperatura controlada a 25 °C). Las soluciones de polímeros con terminación en éster terc-butílico se analizaron en el intervalo de tasa de cizallamiento de 1 a 200 s^{-1} de manera logarítmica (5 tasas de cizallamiento por década). El intervalo se amplió a 3000 s^{-1} para polímeros con terminación en carboxilo para capturar mejor el comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento. Todos los datos de viscosidad se informaron en términos de viscosidad específica ($\eta_{sp} \equiv \eta_{solución} - \eta_{disolvente} / \eta_{disolvente}$) en la que $\eta_{disolvente} = 2.72$ mPa·s para CDD y 2.02 mPa·s para TL a 25 °C), lo que refleja la contribución del polímero a la viscosidad [Ref 16].

Ejemplo 15: Comportamiento de disolución

Se encontró que los seis 1,4-PB con terminación en éster terc-butílico (Tabla 7) eran fácilmente solubles tanto en CDD como en TL. Con un contenido creciente de carboxilo, se hizo más difícil disolver los polímeros con terminación en carboxilo: para N = 1, el polímero correspondiente (di-MA 1,4-PB de 226K) se encontró soluble tanto en CDD como en TL a temperatura ambiente; a N = 2 y 4, los polímeros correspondientes (di-DA 1,4-PB de 230K; di-TA 1,4-PB de 76K, 230K y 430K) no eran solubles en ninguno de los disolventes modelo a temperatura ambiente, pero se disolvieron en CDD y TL cuando se calentaron a 70 °C y permanecieron en solución en lo sucesivo. A N = 8, el polímero 207K di-OA 1,4-PB no se disolvió completamente en ninguno de los disolventes incluso cuando se calentó a temperaturas elevadas (>110 °C) durante la noche. La dificultad de disolver 207K di-OA 1,4-PB no se debe a la reticulación: el polímero se disuelve fácilmente en THF, pasa fácilmente a través de filtros y el análisis GPC-LS mostró que 207K di-OA 1,4-PB tiene una distribución unimodal similar a los otros polímeros de la serie de M_w similar (cerca de 220,000 g/mol; véase la Tabla 7, que muestra el peso molecular (M_w) y el número de grupos funcionales del extremo de la cadena (N) de 1,4-PB telequéricos terminados en carboxilo y éster terc-butílico).

Tabla 7^a

Nominal M_w \ N	76	220	430
1		226 (1.4)	
2		230 (1.5)	
4	76 (1.5)	230 (1.4)	430 (1.5)
8		207 (1.5)	

^a Se realizó una GPC en THF a 35 °C para la forma de éster terc-butílico; los resultados se muestran para M_w en kg/mol seguido de PDI entre paréntesis.

Ejemplo 16: Viscosidad de cizallamiento en flujo constante de soluciones de polímero al 1 % en peso

La viscosidad específica (η_{sp}) de soluciones de polímero al 1 % en peso promediada sobre tasas de cizallamiento de 10-100 s⁻¹ muestra que todas las soluciones de 1,4-PB con terminación carboxilo tenían una η_{sp} más alta que sus contrapartes con terminación en éster terc-butílico (es decir, protegidas), pero el mayor aumento se observó en el caso de N = 4 (Figura 23). La falta de datos de η_{sp} para 1,4-PB con terminación carboxilo con N = 8 se debe a la baja solubilidad del polímero en ambos disolventes. Si bien η_{sp} para todos los polímeros no asociativos con terminación en éster terc-butílico de ~230 K fue el mismo, la desprotección de los grupos carboxilo en los extremos de la cadena de polímero produjo un aumento de tres veces en la viscosidad específica tanto en CDD como en tetralina para N = 4, mientras que en N = 1 y 2 solo se observaron aumentos marginales después de la desprotección de los grupos carboxilo (Figura 23). De este modo, parece haber un número mínimo de grupos carboxilo en los extremos de la cadena de polímero para lograr la asociación intermolecular adecuada para la modificación de la viscosidad (N > 2) y un número máximo impuesto por el límite de solubilidad (N < 8). El efecto de la calidad del disolvente en η_{sp} también se observó en la figura 23. El aumento de la longitud de la cadena principal de 1,4-PB, para grupos terminales TA idénticos (N = 4) aumenta fuertemente la viscosidad específica (Figura 23): En tetralina, para el polímero de 76,000 g/mol, la desprotección de los grupos carboxilo solo aumenta la viscosidad específica en un 90 %, mientras que el aumento es más del 320 % para el polímero de 430,000 g/mol. Para cada polímero, se encontró que η_{sp} de su solución de tetralina al 1 % en peso era casi el doble que la de su solución de 1-clorododecano al 1 % en peso.

Ejemplo 17: Dependencia de la concentración de la viscosidad específica

Mientras que los valores de η_{sp} de tres polímeros con terminación en éster terc-butílico tanto en CDD como en TL mostraron una dependencia casi lineal de la concentración de polímero, las soluciones de CDD y TL de los tres polímeros con terminación en carboxilo (di-TA 1,4 PB de 76K, 230K y 430K) exhibieron aumentos no lineales de η_{sp} con la concentración, y se encontró que el grado de tal no linealidad estaba correlacionado positivamente con el M_w de la cadena principal del polímero (Figura 24). De acuerdo con la observación de que los polímeros asociativos con 1 y 2 grupos carboxilo en sus extremos tienen menos efecto sobre la viscosidad, la comparación de los tres 1,4-PB con terminación en carboxilo de 230K con N = 1, 2 y 4 muestra que el aumento no lineal de η_{sp} con la concentración de polímero fue obvio solo en el caso de N = 4 (Figura 25).

Ejemplo 18: Comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento de soluciones de polímeros con terminación carboxílica

El inicio y la magnitud del adelgazamiento por cizallamiento pueden depender del peso molecular y la concentración del polímero. Las soluciones de di-TA 1,4 PB de 76 K mostraron un adelgazamiento por cizallamiento insignificante (hasta 3000 s⁻¹) (tanto en CDD como en TL, las figuras 33 y 34, respectivamente). En el caso de di-TA 1,4-PB de 230K, sus soluciones CDD y TL mostraron adelgazamiento por cizallamiento al 1 % en peso, con inicios en el intervalo de 10-100 s⁻¹. Con la disminución de la concentración, la magnitud del adelgazamiento por cizallamiento disminuyó y la tasa de cizallamiento requerida para obtenerlo aumentó (por ejemplo, en relación con la solución al 1 % en peso, al 0.7 % en peso, el grado del adelgazamiento por cizallamiento observado tanto en CDD como en TL fue menos significativa y el inicio se desplazó a >100 s⁻¹) (Figuras 33 y 34). Se observaron tendencias similares para soluciones de di-TA 1,4-PB de 430K, con un mayor grado del adelgazamiento por cizallamiento y un inicio del adelgazamiento por cizallamiento a tasas de cizallamiento más bajas en comparación con sus contrapartes 76K y 230K (tanto en CDD como en TL, las figuras 33 y 34, respectivamente).

Se observó una característica interesante de espesamiento por cizallamiento seguida de un adelgazamiento por cizallamiento adicional para di-TA 1,4-PB de 430K al 1 % en peso en CDD y al 0.7 % en peso en TL (véanse las figuras 26A y 26B). El espesamiento por cizallamiento apareció a una tasa de cizallamiento más alta en CDD que en TL (tasas de cizallamiento entre 250 y 1000 s⁻¹ en la figura 26, en comparación con 160 y 630 s⁻¹ en la figura 26B).

Ejemplo 19: Estudio de ¹H RMN sobre la asociación de extremos complementarios en cloroformo deuterado

La espectroscopia de ¹H RMN se ha utilizado ampliamente para estudiar la asociación de motivos asociativos heterocomplementarios basados en enlaces de hidrógeno en disolventes deuterados no polares (por ejemplo, CDCl₃) porque los enlaces de hidrógeno resultantes pueden causar cambios significativos en los entornos de electrones que rodean a los protones que participan en las asociaciones complementarias; en consecuencia, se pueden observar cambios mensurables en los desplazamientos químicos de esos protones como resultado de dichas asociaciones complementarias [Ref. 17-23]. Esta técnica se adoptó para investigar si los tres pares de grupos asociativos heterocomplementarios (THY/DAAP, HR/CA y TA/TB) pueden realizar una asociación complementaria en CDCl₃ a temperatura ambiente cuando se unen a los extremos de la cadena de 1,4-PB de M_w ~10,000-50,000 g/mol, que se eligió para mantener las señales de los grupos terminales reconocibles.

Estudio de ^1H RMN de asociación de extremos heterocomplementarios. Se llevó a cabo un estudio de ^1H RMN de asociación de extremos heterocomplementarios de cadenas telequéricas de 1,4-PB a una concentración total de polímero de $\sim 1\%$ en peso en cloroformo deuterado (CDCl_3) a temperatura ambiente. Se prepararon muestras de ^1H RMN de polímeros asociativos telequéricos individuales combinando polímero y CDCl_3 a una concentración de polímero de $\sim 1\%$ en peso en viales de centelleo de 20 ml, que se colocaron en un agitador de muñeca (Burrell Scientific) durante hasta 16 h para permitir que el polímero se disolviera por completo. Las muestras de ^1H RMN de pares de polímeros complementarios se prepararon mezclando soluciones de CDCl_3 a $\sim 1\%$ en peso de sus polímeros correspondientes en viales de centelleo de 20 ml en las proporciones de grupos terminales deseadas, excepto la mezcla 1:1 (p/p) de di-TA de 24k/di-TB 1,4-PB de 22K, de la cual la muestra de ^1H RMN se preparó combinando los dos polímeros en una proporción de peso 1:1 y CDCl_3 a una concentración total de polímero de $\sim 1\%$ en peso en un vial de centelleo de 20 mL que se colocó en un agitador de muñeca (Burrell Scientific) durante 16 h a temperatura ambiente.

La investigación de la asociación de extremos heterocomplementarios mediante espectroscopia de ^1H RMN se llevó a cabo midiendo los espectros de ^1H RMN de polímeros asociativos telequéricos individuales y los de pares de polímeros complementarios, seguido de la comparación de las señales de los protones que participan en la asociación de extremos heterocomplementarios en los espectros de ^1H RMN de soluciones de polímeros individuales con las de los mismos protones en los espectros de mezclas de polímeros correspondientes. Debido al límite de detección inherente de la espectroscopia de ^1H RMN, se siguieron los cambios en los desplazamientos químicos o la desaparición de las señales de los protones que participan en la asociación de extremos heterocomplementarios de los grupos terminales de polímero como evidencia de la asociación de extremos, dependiendo de los tamaños de las cadenas principales de polímero. Para polímeros asociativos telequéricos de $M_w \leq 50,000$ g/mol, se siguieron los desplazamientos característicos de las señales de los grupos terminales asociativos; Para aquellos de $M_w \geq 200,000$ g/mol, el enfoque fue si la mezcla de socios complementarios causó la desaparición de las señales de los protones que participan en la asociación heterocomplementaria de los grupos terminales del polímero.

Los espectros de ^1H RMN se obtuvieron utilizando un espectrómetro Varian Inova 500 (500 MHz); todos los espectros se registraron en CDCl_3 , acetona- d_6 y DMSO- d_6 a temperatura ambiente. Los desplazamientos químicos se informaron en partes por millón (ppm, δ) y se referenciaron a resonancias de disolventes residuales. Las mediciones del peso molecular del polímero se llevaron a cabo en tetrahidrofurano (THF) a 35 °C eluyendo a 0.9 mL/min (bomba: Shimadzu LC-20AD Prominence HPLC Pump) a través de cuatro columnas analíticas PLgel de 10 μm (Polymer Labs, 10^6 a 10^3 Å de tamaño de poro) conectadas en serie a un detector de dispersión de luz láser multiángulo (MALLS) DAWN EOS (Wyatt Technology, láser Ar, $\lambda = 690$ nm) y un detector refractómetro diferencial Waters 410 ($\lambda = 930$ nm).

Los resultados de cada par se describen a continuación:

THY (timina)/DAAP (diacetamidopiridina): La figura 27 muestra los espectros de ^1H RMN expandidos (500 MHz, CDCl_3) de di-THY 1,4-PB de 10k 5, di-DAAP 1,4-PB de 10K 14 y la mezcla de 5 y 14 en una proporción en peso de 1:2. En ausencia de su unidad complementaria, la señal del protón imida de los grupos terminales THY se observó a 8.05 ppm (Figura 27). Tras la adición de ~ 2 eq de grupos terminales DAAP, se observó un gran desplazamiento de campo descendente a 11.05 ppm acompañado de un ensanchamiento de la señal (Figura 27). También se observó un desplazamiento similar para la señal de los protones amida de los grupos terminales DAAP (desde 7.58 a 8.42 ppm, (b) y (c) en la figura 27). El desplazamiento inducido por asociación observado (~ 2.9 ppm) de la señal del protón imida de los grupos terminales THY concuerda con la literatura [Ref 18, 19, 21] e indica que los grupos terminales THY y DAAP podrían encontrarse y asociarse entre sí en CDCl_3 .

HR (receptor de Hamilton)/CA (ácido cianúrico): la figura 28 muestra los espectros de ^1H RMN expandidos (500 MHz, CDCl_3) de di-CA 1,4-PB de 50k, di-HR 1,4-PB de 24k y la mezcla de di-CA 1,4-PB de 50k y di-HR 1,4-PB de 24k en una proporción en peso de 1:1.4. En ausencia de su unidad complementaria, la señal de los protones de imida del grupo terminal CA se observó a 7.75 ppm (Figura 28). Se observó un desplazamiento muy grande hacia abajo hasta 12.90 ppm acompañado de ensanchamiento de pico (Figura 28) a medida que se agregaban ~ 2 eq de grupos terminales HR. De manera similar al caso del par THY/DAAP, el desplazamiento inducido por asociación observado (~ 5.2 ppm) de la señal de los protones imida de las unidades CA indica que los grupos terminales CA y HR también podrían encontrarse y asociarse entre sí en CDCl_3 . La magnitud del desplazamiento observado concuerda bien con la literatura [Ref 24-29]

TA/TB: Debido al hecho de que el di-TA 1,4-PB de 24k no es soluble en CDCl_3 , el estudio de ^1H RMN solo se realizó en di-TB 1,4-PB de 22K y su mezcla 1:1 (p/p) con di-TA 1,4-PB de 24k y se monitoreó la asociación rastreando los cambios de las señales del grupo terminal de amina terciaria (H_1 y H_2 , véase la figura 29). Los resultados se muestran en la figura 29. Se encontró que la presencia de di-TB 1,4-PB de 22K ayudó a la disolución de di-TA 1,4-PB de 24k en CDCl_3 y, de este modo, hizo posible el experimento de ^1H RMN. Las señales de H_1 y H_2 se observaron a 2.28 y 3.60 ppm respectivamente en ausencia de di-TA 1,4-PB de 24k (Figura 29). La adición de di-TA 1,4-PB de 24k provocó cambios en ambas señales: las señales de H_1 y H_2

cambiaron desde 2.28 y 3.60 a 2.46 y 3.85 ppm, respectivamente. Los cambios observados indican la asociación de los grupos terminales TA y TB.

Para determinar si los tres pares de grupos asociativos complementarios seguían siendo eficaces cuando se unían a los extremos de la cadena de 1,4-PB de $M_w \sim 200,000\text{-}300,000$ g/mol, se realizó un análisis de ^1H RMN de los polímeros correspondientes y los pares complementarios a $\sim 1\%$ en peso en CDCl_3 a temperatura ambiente. Se descubrió que en este caso, las señales de los grupos terminales del polímero eran apenas reconocibles debido a su bajo contenido en las muestras de prueba. Además, la ampliación de la señal inducida por la asociación podría hacer que las señales de los protones implicados en la asociación complementaria parecieran desvanecerse. No obstante, se observó evidencia de asociación de extremos en los tres pares de polímeros asociativos telequéricos de $M_w \sim 200,000$ g/mol. En el caso del par THY/DAAP, la señal del protón imida del grupo terminal THY del di-THY 1,4-PB de 288K se observó a 8.05 ppm con una intensidad muy baja (Figura 30), y se encontró que desapareció en el espectro de ^1H RMN de la mezcla 1:2 (p/p) de 288K di-THY y di-DAAP 1,4-PB de 219K. La desaparición de la señal indica que los grupos terminales THY y DAAP podrían encontrarse y unirse entre sí en CDCl_3 , incluso cuando están unidos a los extremos de la cadena de polímeros de $M_w \sim 200,000$ g/mol. De la misma manera, la señal de los protones imida de los grupos terminales CA de di-CA 1,4-PB de 200K, junto con las de los protones amida de los grupos terminales HR de di-HR 1,4-PB de 240K, no fueron observables en el espectro de ^1H RMN de la mezcla 1:1 (p/p) de di-CA de 200K y di-HR 1,4-PB de 240K (Figura 31). También se encontró que las señales de los grupos terminales TB de di-TB 1,4-PB de 250K desaparecieron después de mezclar el polímero con di-TA 1,4-PB de 230K en una proporción en peso de 1:1 (Figura 32). Estos resultados sugieren que los tres pares asociativos complementarios pueden proporcionar suficiente fuerza de asociación de extremos para que las cadenas telequéricas de 1,4-PB de $M_w \sim 200,000$ g/mol formen agregados supramoleculares estables al menos en la escala de tiempo de la espectroscopia de ^1H RMN.

Ejemplo 20: Estudio viscosimétrico de cizallamiento de la asociación de extremos complementarios

Se utilizó la viscosimetría de cizallamiento como una medida complementaria del estudio de ^1H RMN para evaluar la fuerza de los pares heterocomplementarios. Se eligió 1-clorododecano (CDD) como disolvente debido a su baja interferencia con los enlaces de hidrógeno, baja volatilidad a temperatura ambiente, alta solvencia para cadenas principales de 1,4-PB y por ser un disolvente puro. Para los cuatro pares heterocomplementarios (THY/DAAP, HR/CA, DA/DB y TA/TB), se utilizaron polímeros telequéricos de $M_w \sim 200,000$ g/mol. Además de CDD, también se utilizaron dodecano y Jet-A en el estudio viscosimétrico de cizallamiento de los pares THY/DAAP y HR/CA, respectivamente. Excepto para di-DA y di-TA 1,4-PBs, las soluciones de polímero en 1-clorododecano se prepararon combinando polímero y disolvente a una fracción de peso de polímero = 1 % en peso en viales de centelleo limpios de 20 mL, que se colocaron en un agitador de muñeca (Burrell Scientific) a temperatura ambiente durante hasta 16 h para permitir la disolución completa de los polímeros. Se prepararon soluciones de CDD al 1 % en peso de di-DA y di-TA 1,4-PBs de $M_w \sim 200,000$ g/mol según el procedimiento descrito en los ejemplos 2-5. Para cada par asociativo heterocomplementario, se prepararon soluciones al 1 % en peso de la mezcla de polímeros mezclando soluciones al 1 % en peso de los polímeros individuales en las proporciones de peso deseadas en viales de centelleo de 20 mL a temperatura ambiente. La viscosidad de cizallamiento de las soluciones de polímero se midió según el procedimiento descrito en el presente documento (véanse, por ejemplo, los ejemplos 16-17).

Se utilizó la viscosimetría de cizallamiento de flujo constante a 25 °C en paralelo con la espectroscopia de ^1H RMN para investigar la capacidad de los pares asociativos heterocomplementarios basados en OHB y basados en CAHB para producir agregados supramoleculares de 1,4-PB telequéricos de $M_w \geq 200,000$ g/mol que son lo suficientemente estables a tasas de cizallamiento bajas a moderadas para proporcionar modulación de las propiedades reológicas. En otras palabras, se espera que a las mismas concentraciones, la solución del par de polímeros complementarios sea más viscosa que las de los componentes individuales. Para evitar posibles complicaciones derivadas de la naturaleza multicomponente de los combustibles, se eligió 1-clorododecano (CDD) como disolvente modelo y se prepararon todas las soluciones de polímeros al 1 % en peso en CDD. En ambos pares de polímeros complementarios THY/DAAP y HR/CA, ninguno de ellos mostró la mejora esperada en la viscosidad de cizallamiento debido a la asociación de extremos complementarios (Figuras 43 y 44). Para averiguar si el CDD comparativamente polar (constante dieléctrica = 4.2 a 25 °C) interfiere con las interacciones complementarias THY/DAAP y HR/CA, los experimentos se repitieron en disolventes menos polares: se utilizaron dodecano (constante dieléctrica = 2.0 a 20 °C) y Jet-A (constante dieléctrica = 1.8 a 20 °C) para el par THY/DAAP y el par HR/CA, respectivamente. Como se muestra en las figuras 43 y 44, la potenciación esperada en la viscosidad de cizallamiento seguía estando ausente en ambos casos cuando se utilizaron disolventes menos polares.

Se observaron diferentes resultados en el caso del par TA/TB. La mezcla 1:1 (p/p) de soluciones de CDD al 1 % en peso de di-TA de 230K y di-TB 1,4-PB de 250K resultó considerablemente más viscosa que ambas soluciones (Figura 33), y la potenciación observada en la viscosidad ilustró que la fuerza de la asociación de extremos complementarios de TA/TB fue suficiente para impulsar la formación de supramoléculas estables a las tasas de cizallamiento investigadas en el presente estudio. Como se discutió anteriormente, la fuerte autoasociación de di-TA 1,4-PB de 230K resultó en una diferencia significativa en la viscosidad de cizallamiento

entre la solución de CDD al 1 % en peso de di-TA 1,4-PB de 230K y la del prepolímero no asociativo di-TE 1,4-PB de 230K (Figura 33). Se observó que la adición de una cantidad igual (en peso) de di-TB 1,4-PB de 250K potenció aún más la viscosidad de cizallamiento. Lo que también vale la pena destacar es el comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento observado en la solución de CDD al 1 % en peso de una mezcla 1:1 de di-TA de 230K y di-TB 1,4-PB de 250K, que es una característica compartida por soluciones acuosas de polímeros asociativos telequélidos solubles en agua [Ref 30-33]. En cuanto a la solución de CDD al 1 % en peso de di-TB 1,4-PB de 250K, aunque el análisis GPC-LS confirmó que no se produjo reticulación de la cadena principal del polímero durante la funcionalización en el extremo con grupos amina terciaria, se encontró que era más viscosa que la del di-TE 1,4-PB de 230K no asociativo. La agregación de unidades de triazol resultantes de la reacción de funcionalización en el extremo (Figura 45) puede contribuir a la diferencia anterior en la viscosidad de cizallamiento [Ref 34]

Con los resultados positivos del par de di-TA de 230K/di-TB de 250k 1,4-PB, el estudio viscosimétrico se extendió aún más a la asociación complementaria DA/DB como un intento de aproximarse al límite de la fuerza de la asociación de carboxilo/amina terciaria. La figura 34 muestra los resultados de soluciones de CDD al 1 % en peso de los polímeros correspondientes (di-DE de 230k, di-DA de 230K y di-DB de 250K 1,4-PB) y la mezcla DA/DB 1:1 (p/p). Sorprendentemente, todavía se observó una fuerte potenciación en la viscosidad de cizallamiento inducida por la asociación complementaria DA/DB en la mezcla 1:1. Si bien solo se observó una diferencia insignificante en la viscosidad de cizallamiento entre la solución de CDD al 1 % en peso de di-DA 1,4-PB de 230K y la del di-DE 1,4-PB de 230k no asociativo, el aumento considerable en la viscosidad debido a la asociación de extremos complementarios DA/DB reafirmó la prometedor fuerza de la interacción carboxilo/amina terciaria.

La parte final del estudio viscosimétrico de cizallamiento de pares de carboxilo/amina terciaria fue investigar si la asociación de extremos complementarios TA/TB era eficaz en Jet-A cuando el M_w de la cadena principal de 1,4-PB aumentó a 430,000 g/mol, y los resultados se muestran en la figura 35. Se observó una fuerte potenciación en la viscosidad de cizallamiento debido a la asociación complementaria TA/TB: al 1 % en peso, la mezcla 1:1 de di-TA de 430k y di-TB de 430K 1,4-PB en Jet-A se encontró significativamente más viscosa que las soluciones Jet-A de los polímeros individuales. Estos resultados indican que cuando se utiliza en configuraciones dendríticas, el par de carboxilo/amina terciaria es adecuado para construir pares complementarios de polímeros asociativos telequélidos como aditivos de control de neblina para combustibles.

Ejemplo 21: A.1 Mediciones de pesos moleculares de polímeros

La determinación del peso molecular y la distribución del peso molecular es de interés central en el análisis de polímeros, ya que el peso molecular de un polímero se relaciona directamente con sus propiedades físicas. [Ref 35] Tomar como ejemplo los polímeros asociativos telequélidos como aditivos de control de neblina para queroseno, su eficacia para proporcionar protección contra incendios y resistencia a la degradación por cizallamiento dependen de la elección adecuada de la longitud de la cadena principal, que se encuentra en el intervalo M_w 5×10^5 - 10^6 g/mol. La tabla 8, que muestra los métodos de medición del peso molecular, resume los métodos de caracterización comunes para determinar diferentes pesos moleculares promedio (MW) y distribuciones de peso molecular (MWD) de polímeros [Ref 16, 35, 36]

Tabla 8

Método	Absoluto	Relativo	M_n	M_w	Intervalo (g/mol)
Análisis de grupos terminales por RMN de protones	×		×		$M_n < 2.5 \times 10^4$
Osmometría de presión de vapor	×		×		$M_n < 3 \times 10^5$
Ebuliometría	×		×		$M_n < 3 \times 10^5$
Dispersión de luz (LS)	×			×	$10^3 < M_w < 10^7$
Viscosidad intrínseca		×			$M < 10^6$
GPC ^a con detectores de concentración		×	×	*	$10^3 < M_w < 10^7$
GPC ^a con detectores de concentración	×		×	×	$10^3 < M_w < 10^7$
MALDI-TOF-MS ^b	×		×	*	$M < 3 \times 10^4$

^aGPC, cromatografía de permeación en gel. ^bMALDI-TOF-MS, espectroscopía de masas de tiempo de vuelo con desorción/ionización láser asistida por matriz.

Entre los métodos de la tabla 8, se eligió en ese estudio GPC con detectores de concentración y LS (dispersión de luz) (denominado en el presente documento "GPC-LS") para determinar el MW y la MWD de los 1,4-PB asociativos telequéricos debido a las siguientes razones: (1) permite mediciones de MW promedio en peso absolutos y las MWD correspondientes; (2) tiene un amplio intervalo aplicable (10^4 - 10^7 g/mol) que cubre el intervalo de MW de interés (5×10^5 - 10^6 g/mol) para aplicaciones de control de neblina; (3) es comparativamente fácil de implementar. Aunque MALDI-TOF-MS es capaz de medir MW absolutos y MWD de polímeros con más precisión que GPC-LS, no es tan útil para analizar polímeros de MW > 30,000 g/mol [Ref. 37]; la selección de compuestos de matriz, la preparación de muestras y la interpretación de los espectros de masas se vuelven difíciles en el caso de polímeros sintéticos de MW > 30,000 g/mol y, de este modo, restan valor a los beneficios asociados con la precisión inigualable proporcionada por MALDI-TOF-MS [Ref 35, 36, 38]. Dado que muchos polímeros asociativos como los descritos en el presente documento son 1,4-PB telequéricos de MW >> 30,000 g/mol, está claro que GPC-LS puede ser una mejor opción para medir los MW que MALDI-TOF-MS en el presente estudio. El mismo razonamiento también se aplica al otro método competidor, el análisis del grupo terminal de RMN de protones, que se ha utilizado ampliamente para determinar los MW promedio en número (es decir, M_n) de polímeros sintéticos mediante la comparación de los valores de integración de las señales de los protones de la cadena principal con los de los protones del grupo terminal [Ref 35, 39, 40]. La implementación del análisis de grupos terminales por RMN de protones puede ser sencilla: el valor M_n de un polímero puede derivarse de su espectro de ^1H RMN sin ningún trabajo experimental adicional. Sin embargo, la determinación de M_n mediante análisis de grupos terminales por RMN de protones para polímeros de MW > 25,000 g/mol pierde su precisión debido a una resolución reducida resultante del límite de detección inherente de la espectroscopía de RMN de protones, y la incertidumbre en los valores de M_n se vuelve mayor para polímeros de MW más altos [Ref. 35]. El otro problema de este método es que carece de la capacidad de medir distribuciones de peso molecular (MWD) de polímeros. Estas deficiencias hacen que el análisis de grupos terminales por RMN de protones sea un método menos eficaz para caracterizar 1,4-PB telequéricos de alto MW (es decir, MW > 100,000 g/mol) como posibles aditivos de control de neblina para queroseno.

En el caso de que los grupos asociativos estén unidos a los extremos de la cadena de los 1,4-PB telequéricos, la medición de los MW y las MWD de tales polímeros mediante GPC-LS se vuelve un desafío, ya que los extremos asociativos de la cadena podrían posiblemente interactuar con el empaquetamiento de la columna, o impulsar la formación de agregados supramoleculares en THF, lo que conduce a una lectura falsa de los MW y las MWD. Se encontró que, en comparación con el di-TE 1,4 PB de 230 K no asociativo, el M_w aparente del di-TA 1,4 PB de 230 K resultó ser un 63 % superior (véase la tabla 9, que muestra los datos de peso molecular y PDI (índice de polidispersidad) de los 1,4-PB telequéricos terminados en éster terc-butílico y carboxilo, y la figura 23).

Tabla 9

		N = 1	N = 2	N = 4	N = 8	N = 4
Antes de la hidrólisis de TFA	M_w (kg/mol)*	226	230	230	207	430
	PDI*	1.43	1.53	1.50	1.43	1.49
Después de la hidrólisis de TFA	M_w (kg/mol)*	276	299	375	304	510
	PDI	1.56	1.73	1.72	1.51	1.61
Aumento de M_w (%)		22.12	30.00	63.04	46.86	18.60

*: determinado por GPC-LS

Se planteó la hipótesis de que el aparente aumento de M_w era resultado de la agregación de grupos terminales TA asociativos en THF, en lugar de la reticulación de la cadena principal de 1,4-PB durante la hidrólisis de TFA de grupos éster terc-butílico. Para probar la hipótesis, se trató di-TA 1,4 PB de 230 K con $LiAlH_4$ en THF para reducir los grupos carboxilo altamente asociativos a grupos hidroxilo menos asociativos. El resultado de GPC-LS del 1,4-PB telequérico de 230 K con terminación en hidroxilo resultante, como se muestra en la figura 36, prácticamente se superpone con el de di-TE 1,4 PB de 230 K, aunque el primero parece ligeramente ampliado en comparación con el último. La comparación de los tres rastros GPC-LS en la figura 36 verificó la hipótesis: el aumento aparente en M_w después de la hidrólisis con TFA de di-TE 1,4-PB de 230K se debió a la agregación de grupos terminales asociativos TA, ya que el aumento en M_w desapareció después de que los grupos carboxilo en los extremos de la cadena de polímero se redujeran a grupos hidroxilo. También sugiere que la condición suave de hidrólisis con TFA no causa una cantidad apreciable de reticulación de la cadena principal de 1,4-PB. En cuanto al ensanchamiento del rastro GPC-LS del 1,4-PB de 230K telequérico terminado en hidroxilo, se cree que resulta de la interacción de los extremos de la cadena terminados en hidroxilo con el empaquetamiento de la columna. Los resultados en la figura 36 también revelan la importancia de interpretar los resultados de GPC-LS de polímeros asociativos telequéricos con escrutinio, ya que la asociación de extremos de cadena y la interacción cadena-extremo/columna pueden resultar en lecturas falsas de MW y MWD. En otras palabras, el uso de formas no asociativas de polímeros asociativos telequéricos en el análisis GPC-LS produce información más precisa sobre los MW y las MWD de las cadenas principales de polímeros, con la condición de que la transformación de los extremos de la cadena asociativa en contrapartes no asociativas no dañe las cadenas principales.

Ejemplo 22: Efecto de la pureza de COD en el procedimiento de ROMP con CTA

Se encontró que la pureza de la COD libre de VCH (4-vinilciclohexeno) tiene un efecto profundo en la síntesis de 1,4-1,4-PB telequéricos mediante ROMP de COD utilizando Grubbs II: los peróxidos y el n-butanol (introducidos durante el tratamiento con BH_3 -THF de la COD según el protocolo Macosko) también pueden afectar negativamente la actividad metatética de Grubbs II al reaccionar con ella y transformarla irreversiblemente en especies inactivas. En respuesta a los problemas asociados con los peróxidos y el n-butanol, se desarrolló un procedimiento de múltiples etapas (Sección 2.2.3) para purificar rigurosamente la COD.

En particular, en un procedimiento de purificación de ejemplo, se transfirió mediante jeringa cis,cis-1,5-ciclooctadieno redestilado (COD, 72.3 g, 0.67 mol) a un matraz Schlenk de 250 ml en un baño de hielo a 0 °C bajo una atmósfera de argón. A continuación, bajo un flujo de argón, se agregó lentamente al matraz complejo de borano 1 M-THF en THF (BH_3 THF, 108 mL, 0.11 mol) durante un período de 10 min. Se sacó el matraz del baño de hielo y se dejó agitar bajo una atmósfera de argón a temperatura ambiente durante 2 h. Se evaporó el THF a presión reducida a temperatura ambiente hasta un punto en el que la concentración de THF residual en la mezcla fue inferior a 300 ppm (verificado mediante análisis de 1H RMN). El monómero se destiló al vacío de la mezcla a 40 °C, 100 mTorr en un matraz Schlenk de 100 mL (cargado con 9 g de MAGNESOL® xl y una barra agitadora magnética) en una tina de hielo seco. La mezcla se agitó bajo atmósfera de argón a temperatura ambiente durante la noche. El monómero se destiló al vacío nuevamente a 45 °C y 100 mTorr de la mezcla en un matraz Schlenk de 100 mL (cargado con 10 g de hidruro de calcio (CaH_2) y una barra agitadora) en una tina

de hielo seco para eliminar la humedad introducida por MAGNESOL® xl. Después de agitar a temperatura ambiente durante 3 h bajo flujo de argón, el monómero se destiló nuevamente al vacío (45 °C, 100 mTorr) de la mezcla en un matraz Schlenk de 100 mL en una tina de hielo seco. Después de calentarlo a temperatura ambiente, el matraz se selló con un tapón de goma SUBA-SEAL® mientras fluía una corriente de argón y se colocó en un congelador a -30 °C para almacenar la COD purificada (40.0 g, rendimiento del 55.3 %). El monómero purificado se destiló al vacío nuevamente a 35 °C antes de su uso.

Para ilustrar la influencia de la pureza de la COD libre de VCH en la preparación de 1,4-PB telequéricos mediante ROMP de COD, se eligió como reacción de referencia la síntesis de di-TE 1,4 PB mediante la ROMP de dos etapas de COD con CTA bis-dendrítico terminado en éster terc-butílico octafuncional (compuesto 8 en la figura 46B). Se prepararon dos lotes diferentes de COD libre de VCH: el primero (es decir, el control, COD I) se obtuvo mediante purificación de acuerdo únicamente con el protocolo Macosko, mientras que el segundo (COD II) se preparó según el procedimiento de purificación descrito anteriormente. La implementación de ROMP de dos etapas utilizando ambos lotes de COD fue la misma que el procedimiento de purificación descrito anteriormente, en el que la relación monómero total:CTA fue 2000:1, y se utilizaron 100 eq de COD en la primera fase de ROMP; La carga de Grubbs II fue 1/30 eq del CTA. Aquí se eligieron las siguientes propiedades para cuantificar el efecto de la pureza de la COD: (1) el período de tiempo durante el cual la mezcla de reacción desarrolla suficiente viscosidad para detener el movimiento de la barra de agitación magnética después de la adición de 1900 eq de COD (t_v) (2) la conversión general de COD (X_f , medida por análisis de ^1H RMN de la alícuota de la mezcla de reacción) (3) la proporción cis/trans de las especies poliméricas en la alícuota (medida por análisis de ^1H RMN) (4) M_w del polímero resultante (medido por GPC-LS). Los resultados para COD I y COD II se resumieron en la tabla 10, que muestra los resultados de la síntesis de di-TE 1,4-PB a través de ROMP de COD libre de VCH del lote 1 y el lote 2.

Tabla 10

	COD I	COD II
t_v (min)	40.0	1.5
X_f (mol%)	85.0	97.6
Proporción cis/trans	2.20	1.73
M_w (kg/mol)	264	142
PDI	1.58	1.43

La tabla 10 muestra que la segunda fase de ROMP de COD II se desarrolló significativamente más rápido ($t_v = 1.5$ min) en comparación con la de COD I ($t_v = 40$ min); la conversión de COD II fue casi cuantitativa ($X_f = 97.6$ %), mientras que la reacción se detuvo en $X_f = 85$ % en el caso de COD I. Además, el análisis de ^1H RMN de alícuotas tomadas al final de las reacciones de polimerización también reveló que el uso de COD II condujo a una proporción cis/trans menor (1.73) en comparación con el caso de COD I (2.20). El M_w del polímero resultante de ROMP de COD II (142,000 g/mol), como se reveló mediante el análisis GPC-LS, se encontró que era significativamente inferior al de ROMP de COD I (264,000 g/mol). Considerados en su conjunto, estos resultados indican que Grubbs II posee una actividad metatética más alta (o un mayor número de recambio) cuando se eliminan las impurezas en la COD libre de VCH que pueden interferir con Grubbs II. Esto explica la tasa de reacción mucho más rápida de la segunda etapa de ROMP de la COD II. De manera similar, Grubbs II en presencia de COD II puede realizar más ciclos de reacciones de metátesis en comparación con la COD I, y de este modo se logró un X_f casi cuantitativo = 97.6 % en el caso de la COD II. La baja proporción cis/trans (1.73) y el M_w (142,000 g/mol) resultantes de ROMP de COD II sugieren que una fracción considerable de complejos de rutenio en los extremos de la cadena de polímero permanecieron metatéticamente activos cuando la COD II se consumió en su mayor parte, y como resultado continuaron reaccionando con los enlaces C=C disponibles presentes en la mezcla de reacción (en este caso, C=C en la cadena principal del polímero) hasta que alcanzaron su número de recambio máximo. El consumo de la cadena principal por los centros de rutenio activos en los extremos de la cadena (es decir, mordedura hacia atrás) condujo a disminuciones en la proporción cis/trans y M_w .

En resumen, la actividad potenciada de Grubbs II observada anteriormente valida el procedimiento de purificación de múltiples etapas de COD descrito anteriormente.

Ejemplo 23: Ejemplo de control de la reducción de la resistencia

En algunas realizaciones, los polímeros asociativos descritos en el presente documento se pueden utilizar para proporcionar una composición en la que la propiedad controlada es la reducción de la resistencia. En particular, utilizando los métodos descritos en el presente documento, la composición puede tener una reducción de más del 10 % en la caída de presión requerida para impulsar un caudal volumétrico determinado a través de una tubería determinada.

En particular, un experto puede identificar el hospedador no polar que se va a transportar en el que se desea reducir la resistencia.

El experto puede entonces utilizar parámetros de solubilidad publicados para estimar el parámetro de solubilidad del hospedador no polar identificado o, como alternativa, el experto puede utilizar la bibliografía sobre la solubilidad de polímeros en líquidos similares y utilizar esta información para identificar polímeros que se esperarían que se disolvieran en el hospedador no polar, para su uso como cadenas principales de los polímeros asociativos. El experto puede confirmar la solubilidad utilizando técnicas identificables para el experto, por ejemplo, disolviendo una muestra del polímero en el hospedador y determinando si es homogéneo (por ejemplo, realizando mediciones de dispersión de luz).

El experto puede entonces utilizar constantes dieléctricas publicadas para estimar la constante dieléctrica del líquido hospedador y determinar el tipo de interacción asociativa de los FG que sería más adecuada. Por ejemplo, si la constante dieléctrica es menor que aproximadamente 2, hay una amplia gama de grupos asociativos adecuados, incluyendo unidades estructurales de enlace de hidrógeno ordinarias (por ejemplo, pares de receptor de Hamilton/ácido cianúrico, pares de timina/diacetamidopiridina y otros identificables para un experto) y unidades estructurales complejantes de transferencia de carga (por ejemplo, pares de dinitrofenilo/carbazol y otros identificables para un experto). A medida que aumenta la constante dieléctrica, el intervalo de unidades estructurales asociativas viables disminuye. Por ejemplo, en clorododecano (constante dieléctrica de 4.2 a 25 °C), las unidades estructurales de enlace de hidrógeno asistidas por carga funcionan mejor que las unidades estructurales de enlace de hidrógeno ordinarias. Si hay ácidos orgánicos (tales como ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido heptanoico y otros identificables para un experto) o bases orgánicas (trimetilamina, dietilamina, diisopropilamina, trietilamina, diisobutilamina, diisoamilamina, difenilamina y otros identificables para un experto) presentes en la composición de hospedador, las interacciones iónicas o las interacciones ligando-metal (un tipo de interacción ácido/base de Brønsted/Lewis) pueden ser más adecuadas que la asociación de enlaces de hidrógeno asistida por carga. Por lo tanto, se puede realizar alguna optimización adicional como se describe a continuación.

La optimización adicional se puede realizar preparando varios polímeros telequéricos con un grado de polimerización de la cadena principal de al menos 200 y con grupos asociativos candidatos en sus extremos (por ejemplo, unidades estructurales de enlace de hidrógeno ordinarias y/o unidades estructurales complejantes de transferencia de carga), y disolviéndolos en el líquido hospedador utilizando una concentración de polímero aproximadamente igual a la concentración de superposición para el polímero de la cadena principal y la longitud utilizadas en los polímeros de prueba (por ejemplo, calculando c^* como se describe en el presente documento). Los polímeros que no se disuelven se pueden identificar, y sus grupos terminales asociativos correspondientes se pueden designar como inadecuados, para así identificar los grupos asociativos adecuados. Si la viscosidad de la composición no polar no es mayor que la que sería para una solución de un polímero no asociativo de la misma cadena principal, longitud y concentración, los grupos terminales asociativos se pueden modificar aumentando el número de unidades estructurales asociativas en cada grupo (es decir, aumentando la fuerza de asociación utilizando interacciones polivalentes).

Utilizando una o más de las combinaciones de estructura de la cadena principal de polímero y estructura del grupo terminal identificadas anteriormente, el experto puede estimar la longitud de la cadena principal que es compatible con una concentración de polímero deseable o aceptable en el hospedador. Por ejemplo, si se determina que la cadena principal es polibutadieno, y la concentración de polímero asociativo debe mantenerse por debajo del 0.8 % o menos (la "x" marcada en el eje vertical de la figura 40), entonces la cadena principal mínima de polibutadieno puede leerse a partir de un gráfico de la relación entre la concentración de superposición y el peso molecular promedio ponderado (como se muestra mediante la línea horizontal desde la "x" en el eje vertical hasta el punto correspondiente en la relación c^* vs M_w para polibutadieno y la línea vertical desde ese punto hasta el eje horizontal en la figura 40), lo que conduce a un valor de M_w de aproximadamente 400,000 g/mol.

Un experto puede entonces utilizar experimentos para refinar la elección de la cadena principal, la longitud de la cadena principal y los FG preparando polímeros candidatos con la cadena principal, la longitud de la cadena principal y los FG más prometedoros, y luego sometiendo a un conjunto limitado de experimentos para validar su desempeño tanto en la reducción de la resistencia turbulenta (por ejemplo, midiendo el caudal de la composición no polar a través de un conducto, o midiendo el cambio en la presión de la composición no polar que fluye a través de un conducto) como, si se desea, resistiendo la degradación debido al flujo turbulento (por ejemplo, midiendo los cambios en la viscosidad de la composición no polar después del transporte a través de un conducto). Si el experto encuentra que la concentración requerida es demasiado alta (por ejemplo, la cantidad de polímero requerida sería demasiado costosa), entonces el experto puede preparar otro polímero

con la misma cadena principal, pero más larga, y repetir el procedimiento hasta que el polímero muestre eficacia a una concentración aceptablemente baja. Se espera que este procedimiento de ejemplo proporcione una reducción de la resistencia en el flujo turbulento de tuberías de al menos el 10 %. Si el grado de reducción de la resistencia es menor que el 30 %, el experto puede mejorar la reducción de la resistencia hasta el 30 % aumentando la fuerza de asociación, por ejemplo, aumentando el número de unidades estructurales asociativas por grupo asociativo (por ejemplo, utilizando grupos terminales con cuatro grupos carboxilo en lugar de dos) o utilizando un tipo de asociación más fuerte (por ejemplo, utilizando un enlace de hidrógeno asistido por cargas - es decir, un enlace de hidrógeno formado entre un donante de enlace de hidrógeno y un aceptor de enlace de hidrógeno en la que el donante de enlace de hidrógeno es más ácido que el ácido conjugado del aceptor de enlace de hidrógeno en al menos aproximadamente 4 unidades de pKa - en lugar de un enlace de hidrógeno ordinario - es decir, un enlace de hidrógeno formado entre un donante de enlace de hidrógeno y un aceptor de enlace de hidrógeno en la que el donante de enlace de hidrógeno es menos ácido que el ácido conjugado del aceptor de enlace de hidrógeno).

Ejemplo 24: Uso de polímeros asociativos en un combustible en un motor manteniendo el rendimiento del motor

En este ejemplo, se incorporaron polímeros autoasociativos de ejemplo en el combustible a un nivel que es apropiado para la reducción de la resistencia y/o el control de la neblina para una mejor seguridad contra incendios. Se seleccionó di-TA PB de 430K como el polímero de prueba junto con diésel como combustible base; posteriormente se eligió una concentración de polímero de 0.1 % en peso en diésel. Se preparó una solución madre concentrada al 1 % en peso del polímero asociativo de ejemplo mezclando el polímero con diésel en condiciones libres de oxígeno a 120 °C durante 12 horas, y se prepararon dos soluciones diésel idénticas al 0.1 % en peso del polímero con un volumen de 1.3 litros diluyendo la solución madre al 1 % en peso con el mismo combustible base a temperatura ambiente. Las muestras de prueba comprendían las dos soluciones al 0.1 % en peso y dos botellas de 1.3 litros de combustible base sin modificar como controles. Se utilizó un generador diésel de 3.75 kW conectado a un banco de carga Simplex Swift-e y un analizador de energía Fluke 434 Serie II como aparato de prueba, y las pruebas se realizaron en el Laboratorio de investigación de emisiones de vehículos (VERL) del centro de investigación y tecnología medioambiental (CE-CERT) de la Universidad de California en Riverside. Para llevar a cabo las pruebas se utilizó una secuencia de carga/tiempo de funcionamiento del generador que comprendía las siguientes fases: 2000 vatios (~ 53 % de su potencia nominal)/9 min, 3000 vatios (~ 80 % de la potencia nominal)/9 min, 3500 vatios (~ 93 % de la potencia nominal)/6 min, 3000 vatios/9 min y 2000 vatios/9 min. Entre muestras, el suministro de combustible al motor se cambió a un depósito lleno del combustible de referencia (el mismo combustible diésel que se utilizó para preparar las muestras con el polímero inventivo) para mantener el generador en funcionamiento. La salida de AC del generador se registró de forma continua mediante el analizador de energía y las emisiones se analizaron mediante el análisis de gases de una corriente isotérmica de dilución calibrada con precisión del gas de escape; se controlaron de forma continua los valores cuantitativos de dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), óxido mononitrógeno (NO_x), metano (CH₄) e hidrocarburos totales (THC). Las muestras se analizaron en una secuencia aleatoria ciega y los resultados se analizaron cuantitativamente antes de desenmascarar la identificación de la muestra. Los resultados no muestran ninguna disminución de la potencia de salida en ninguna de las tres cargas dentro de la incertidumbre de la medición de potencia. Los resultados no mostraron efectos adversos en las emisiones del motor (Tabla 11). Para la composición utilizada en este ejemplo, no fue posible identificar el momento en el que se cambió el suministro de combustible al motor entre el combustible de referencia, ya que ninguna de las cantidades medidas cambió en el momento en que se cambió la válvula o cerca de él. Las emisiones de CO y THC se redujeron (11), mientras que la potencia de salida fue la misma (dentro de la incertidumbre de la medición) que para el diésel sin tratar.

Tabla 11

Condición	% de cambio A #29 ^a
CO ₂	
Muestra-Diesel 2kW	2.03
Muestra-Diesel 3kW	-0.09
Muestra-Diesel 3.5kW	0.43
Muestra-Diesel 3kW	1.56
Muestra-Diesel 2kW	1.46
CO	
Muestra-Diesel 2kW	5.63
Muestra-Diesel 3kW	-4.34
Muestra-Diesel 3.5kW	-10.20
Muestra-Diesel 3kW	-1.93
Muestra-Diesel 2kW	8.87
THC	
Muestra-Diesel 2kW	-15.54
Muestra-Diesel 3kW	-13.04
Muestra-Diesel 3.5kW	-11.54
Muestra-Diesel 3kW	-8.73
Muestra-Diesel 2kW	-0.68
NO _x	
Muestra-Diesel 2kW	4.30
Muestra-Diesel 3kW	2.81
Muestra-Diesel 3,5 kW	3.76
Muestra de diésel de 3 kW	4.13
Muestra de diésel de 2 kW	5.96

^aA#29 es diésel tratado con 0,1 % en peso de di-TA PB

Ejemplo 25: Reducción de emisiones en combustibles que comprenden polímeros asociativos

En este ejemplo, se incorporan polímeros donantes-aceptores de ejemplo en el combustible a un nivel que es apropiado para la reducción de la resistencia y/o el control de la neblina para una mejor seguridad contra incendios, con el beneficio adicional de que se reducen las emisiones del motor. Se seleccionó una mezcla 1:1 (p/p) de di-DA PB de 630 K y di-DB PB de 540 K como un par de polímeros donantes-aceptores de ejemplo junto con diésel como combustible base; posteriormente se eligió una concentración total de polímero de 0.1 % en peso en diésel. Se preparó una solución madre concentrada al 1 % en peso del par donante-aceptor mezclando el par con diésel a temperatura ambiente durante 12 horas y a 70 °C durante 7 horas, y se prepararon dos soluciones de diésel idénticas al 0.1 % en peso del par con un volumen de 1.3 litros diluyendo la solución madre al 1 % en peso con el mismo combustible base a temperatura ambiente. Las muestras de prueba comprendían las dos soluciones al 0.1 % en peso y dos botellas de 1.3 litros de combustible base sin modificar como controles. En este ejemplo se utilizaron los mismos aparatos, procedimientos y caracterizaciones descritos en el ejemplo 24. Las muestras se analizaron en una secuencia aleatoria ciega y los resultados se analizaron cuantitativamente antes de desmascarar la identificación de la muestra. Los resultados no mostraron ninguna disminución en la potencia de salida en ninguna de las tres cargas dentro de la incertidumbre de la medición de potencia. Para la composición utilizada en este ejemplo, las emisiones de

CO y THC se redujeron (Tabla 12), mientras que la potencia de salida fue la misma (dentro de la incertidumbre de la medición) que para el diésel sin tratar.

Tabla 12

Condición	% de cambio		
	AB #90 ^a	AB #8 ^b	AB promediada
	CO ₂		
Muestra-Diésel 2kW	0.68	0.95	0.81
Muestra-Diésel 3kW	-1.74	1.40	-0.17
Muestra-Diésel 3.5kW	0.71	0.92	0.82
Muestra-Diésel 3kW	0.19	-0.43	-0.12
Muestra-Diésel 2kW	0.09	1.09	0.59
	CO		
Muestra-Diésel 2kW	-13.89	-10.99	-12.44
Muestra-Diésel 3kW	-15.81	-12.52	-14.16
Muestra-Diésel 3.5kW	-14.36	-16.31	-15.33
Muestra-Diésel 3kW	-10.79	-14.91	-12.85
Muestra-Diésel 2kW	-11.79	-12.49	-12.14
	THC		
Muestra-Diésel 2kW	-25.12	-23.83	-24.47
Muestra-Diésel 3kW	-14.39	-16.65	-15.52
Muestra-Diésel 3.5kW	-10.13	-12.63	-11.38
Muestra-Diésel 3kW	-11.75	-12.50	-12.12
Muestra-Diésel 2kW	-12.27	-13.37	-12.82
	NO _x		
Muestra-Diésel 2kW	-1.29	0.77	-0.26
Muestra-Diésel 3kW	-3.16	-0.35	-1.76
Muestra-Diésel 3.5kW	-2.17	-0.59	-1.38
Muestra-Diésel 3kW	-1.95	-0.43	-1.19
Muestra-Diésel 2kW	0.77	2.70	1.73

^a AB #90 es una primera muestra de 0,1 % en peso de di-DA PB/di-DB PB 1:1; AB #90 es una segunda muestra de di-DA PB/di-DB PB 1:1 al 0,1 % en peso

5 Con base en las reducciones observadas de THC y CO, se produjo un aumento correspondiente en la eficiencia del combustible.

Ejemplo 26: Mejora de la eficiencia del combustible con polímeros autoasociativos

Los datos de emisiones analizados para el ejemplo 24 (solución diésel al 0.1 % en peso de di-TA PB de 430K) muestran una reducción en las emisiones de THC y CO en comparación con la muestra de referencia diésel, lo que indica una combustión más eficiente del combustible.

10 **Ejemplo 27: Mejora de la eficiencia del combustible con polímeros asociativos donante-aceptor**

Los datos de emisiones analizados para el ejemplo 25 (solución diésel al 0.1 % en peso de mezcla 1:1 de di-DA PB de 630K/di-DB PB de 540K) muestran una reducción en las emisiones de THC y CO en comparación con la muestra de referencia diésel, lo que indica una combustión más eficiente del combustible.

15 **Ejemplo 28: Mejora adicional de la eficiencia del combustible con polímeros asociativos donante-aceptor**

20 Las temperaturas de los gases de escape para el diésel sin tratar y la muestra descrita en el ejemplo 25 (solución de diésel al 0.1 % en peso de una mezcla 1:1 de di-DA PB de 630K/di-DB PB de 540K) se midieron mediante un par térmico inmediatamente después de que el escape se diluyera con una corriente isotérmica de gas portador (por consiguiente, la temperatura del gas de escape real fue considerablemente más alta que la informada aquí después de la dilución). Los resultados revelaron una reducción de 5 °C para el escape correspondiente al ejemplo 25, lo que indica una combustión más eficiente y la conversión de energía del combustible en potencia útil en el motor para este ejemplo.

25 Los ejemplos expuestos anteriormente se proporcionan para dar a los expertos en la técnica una divulgación y una descripción completas de cómo fabricar y utilizar las realizaciones de los polímeros asociativos, materiales, composiciones, sistemas y métodos de la divulgación, y no tienen por objeto limitar el alcance de lo que los inventores consideran como su divulgación. Todas las patentes y publicaciones mencionadas en la memoria

descriptiva son indicativas de los niveles de habilidad de los expertos en la técnica a la que pertenece la divulgación.

Los términos y expresiones que se han empleado en el presente documento se utilizan como términos descriptivos y no limitativos, y no existe intención en el uso de tales términos y expresiones de excluir ningún equivalente de las características mostradas y descritas o partes de las mismas, pero se reconoce que son posibles diversas modificaciones dentro del alcance de la divulgación reivindicada. De este modo, debe entenderse que, aunque la divulgación se ha divulgado específicamente mediante realizaciones preferidas, realizaciones de ejemplo y características opcionales, los expertos en la técnica pueden recurrir a modificaciones y variaciones de los conceptos divulgados en el presente documento, y que dichas modificaciones y variaciones se consideran dentro del alcance de esta divulgación tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

También debe entenderse que la terminología utilizada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones particulares únicamente, y no pretende ser limitante. Como se utiliza en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el" incluyen referentes plurales a menos que el contenido indique claramente lo contrario. El término "pluralidad" incluye dos o más referentes a menos que el contenido indique claramente lo contrario. A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece la divulgación.

A menos que se indique lo contrario, el término "alquilo" como se utiliza en el presente documento se refiere a un grupo hidrocarburo saturado lineal, ramificado o cíclico que contiene por lo general, aunque no necesariamente, de 1 a aproximadamente 15 átomos de carbono, o de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, octilo, decilo y similares, así como grupos cicloalquilo tales como ciclopentilo, ciclohexilo y similares. Generalmente, aunque nuevamente no necesariamente, los grupos alquilo en el presente documento contienen de 1 a aproximadamente 15 átomos de carbono. El término "cicloalquilo" se refiere a un grupo alquilo cíclico, que tiene por lo general de 4 a 8, o de 5 a 7, átomos de carbono. El término "alquilo sustituido" se refiere a un alquilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "alquilo que contiene heteroátomos" y "heteroalquilo" se refieren a un alquilo en el que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo. A menos que se indique lo contrario, los términos "alquilo" y "alquilo inferior" incluyen alquilo lineal, ramificado, cíclico, no sustituido, sustituido y/o que contiene heteroátomos y alquilo inferior, respectivamente.

A menos que se indique lo contrario, el término "hidrocarbilo" como se utiliza en el presente documento se refiere a cualquier radical univalente, derivado de un hidrocarburo, tal como, por ejemplo, metilo o fenilo. El término "hidrocarbilenos" se refiere a grupos divalentes formados mediante la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, cuyas valencias libres pueden o no estar involucradas en un doble enlace, que contienen por lo general, pero no necesariamente, de 1 a 20 átomos de carbono, en particular, de 1 a 12 átomos de carbono y más particularmente de 1 a 6 átomos de carbono que incluyen, pero no se limitan a, especies cíclicas lineales, ramificadas, saturadas e insaturadas, tales como alquilenos, alquilenilos, alquilenilos y grupos arilo divalentes, por ejemplo, 1,3-fenileno, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, propano-1,3-diilo, $-\text{CH}_2$ -metileno, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$. El término "hidrocarbilo" como se utiliza en el presente documento se refiere a grupos univalentes formados al eliminar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo, que por lo general, pero no necesariamente, contienen de 1 a 20 átomos de carbono, en particular de 1 a 12 átomos de carbono y más particularmente de 1 a 6 átomos de carbono, incluyendo, pero sin limitarse a, especies cíclicas lineales, ramificadas, saturadas e insaturadas, tales como grupos alquilo, alquilenilo, alquilenilo y arilos univalentes, por ejemplo, grupos etilo y fenilo.

A menos que se indique lo contrario, el término "que contiene heteroátomos" como en un "grupo alquilo que contiene heteroátomos" se refiere a un grupo alquilo en el que uno o más átomos de carbono se reemplazan con un átomo distinto del carbono, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo o silicio, por lo general nitrógeno, oxígeno o azufre. De manera similar, el término "heteroalquilo" se refiere a un sustituyente alquilo que contiene heteroátomos, el término "heterocíclico" se refiere a un sustituyente cíclico que contiene heteroátomos, los términos "heteroarilo" y "heteroaromático" se refieren respectivamente a sustituyentes "arilo" y "aromáticos" que contienen heteroátomos, y similares. Debe observarse que un grupo o compuesto "heterocíclico" puede ser aromático o no, y además que los "heterociclos" pueden ser monocíclicos, bicíclicos o policíclicos como se describió anteriormente con respecto al término "arilo". Los ejemplos de grupos heteroalquilo incluyen alcoxiarilo, alquilo sustituido con alquilsulfanilo, aminoalquilo N-alquilado y similares. Los ejemplos de sustituyentes heteroarilo incluyen pirrolilo, pirrolidinilo, piridinilo, quinolinilo, indolilo, pirimidinilo, imidazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo y otros conocidos por un experto, y los ejemplos de grupos alicíclicos que contienen heteroátomos son pirrolidino, morfolino, piperazino, piperidino y otros conocidos por un experto.

A menos que se indique lo contrario, el término "alcoxi" como se utiliza en el presente documento se refiere a un grupo alquilo unido a través de un único enlace éter terminal; es decir, un grupo "alcoxi" puede representarse como $-\text{NH}$ -alquilo donde alquilo es como se definió anteriormente. Un grupo "alcoxi inferior" se refiere a un grupo alcoxi que contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Análogamente, "alqueniilo" y "alqueniilo inferior" se refieren respectivamente a un grupo alqueniilo y alqueniilo inferior unidos mediante un único enlace éter terminal,

y "alquiniloxi" y "alquiniloxi inferior" se refieren respectivamente a un grupo alquililo y alquililo inferior unidos mediante un único enlace éter terminal.

A menos que se indique lo contrario, el término "alquilamino" como se utiliza en el presente documento se refiere a un grupo alquilo unido a través de un único enlace amina terminal; es decir, un "alquilamino" puede representarse como -NH-alquilo donde alquilo es como se definió anteriormente. Un "alquilamino inferior" se refiere a un grupo alquilamino que contiene de 1 a 6 átomos de carbono. El término "dialquilamino" como se utiliza en el presente documento se refiere a dos enlaces idénticos o diferentes a través de un enlace amina común; es decir, un "dialquilamino" puede representarse como -N(alquil)₂ donde alquilo es como se definió anteriormente. Un "dialquilamino inferior" se refiere a un alquilamino en el que cada grupo alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Análogamente, "alquenilamino", "alquenilamino inferior", "alquinilamino" y "alquinilamino inferior" se refieren respectivamente a un alquenilo, alquenilo inferior, alquinilo y alquinilo inferior unidos a través de un único enlace amina terminal; y "dialquenilamino", "dialquenilamino inferior", "dialquinilamino", "dialquinilamino inferior" se refieren respectivamente a dos grupos alquenilo, alquenilo inferior, alquinilo y alquinilo inferior idénticos unidos a través de un enlace amina común. De manera similar, "alquenilalquilamino", "alquenilalquilamino" y "alquinilalquilamino" se refieren respectivamente a grupos alquenilo y alquinilo, alquenilo y alquilo, y alquinilo y alquilo unidos a través de un enlace amina común.

A menos que se indique lo contrario, el término "arilo" como se utiliza en el presente documento, y a menos que se especifique lo contrario, se refiere a un sustituyente aromático que contiene un solo anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que están fusionados entre sí, directamente unidos o indirectamente unidos (de modo que los diferentes anillos aromáticos están unidos a un grupo común tal como una unidad estructural de metileno o etileno). Los grupos arilo pueden contener de 5 a 24 átomos de carbono, o los grupos arilo contienen de 5 a 14 átomos de carbono. Los grupos arilo de ejemplo contienen un anillo aromático o dos anillos aromáticos fusionados o unidos, por ejemplo, fenilo, naftilo, bifenilo, difeniléter, difenilamina, benzofenona y similares. "Arilo sustituido" se refiere a una unidad estructural arilo sustituida con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "arilo que contiene heteroátomos" y "heteroarilo" se refieren a sustituyentes arilo en los que al menos un átomo de carbono se reemplaza con un heteroátomo, como se describirá con más detalle a continuación.

A menos que se indique lo contrario, el término "areno", como se utiliza en el presente documento, se refiere a un anillo aromático o a múltiples anillos aromáticos que están fusionados entre sí. Los arenos de ejemplo incluyen, por ejemplo, benceno, naftaleno, antraceno y similares. El término "heteroareno", como se utiliza en el presente documento, se refiere a un areno en el que uno o más de los átomos de carbono han sido reemplazados por un heteroátomo (por ejemplo, O, N o S). Los heteroarenos de ejemplo incluyen, por ejemplo, indol, bencimidazol, tiofeno, benzotiazol y similares. Los términos "areno sustituido" y "heteroareno sustituido", como se utilizan en el presente documento, se refieren a moléculas de areno y heteroareno en las que uno o más de los carbonos y/o heteroátomos están sustituidos con grupos sustituyentes.

A menos que se indique lo contrario, los términos "cíclico", "ciclo-" y "anillo" se refieren a grupos alicíclicos o aromáticos que pueden estar o no sustituidos y/o contener heteroátomos, y que pueden ser monocíclicos, bicíclicos o policíclicos. El término "alicíclico" se utiliza en el sentido convencional para referirse a una unidad estructural cíclica alifática, en contraposición a una unidad estructural cíclica aromática, y puede ser monocíclico, bicíclico o policíclico.

A menos que se indique lo contrario, los términos "halo", "halógeno" y "haluro" se utilizan en el sentido convencional para referirse a un sustituyente o ligando de cloro, bromo, flúor o yodo.

A menos que se indique lo contrario, el término "sustituido" como en "alquilo sustituido", "arilo sustituido" y similares, significa que en el alquilo, arilo u otra unidad estructural, al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono (u otro) se reemplaza con uno o más sustituyentes que no son hidrógeno.

Los ejemplos de tales sustituyentes pueden incluir, sin limitación: grupos funcionales tales como halo, hidroxilo, sulfhidrido, alcoxi C1-C24, alqueniloxi C2-C24, alquiniloxi C2-C24, ariloxi C5-C24, aralquiloxi C6-C24, alcariloxi C6-C24, acilo (incluyendo alquilcarbonilo C2-C24 (-CO-alquilo) y arilcarbonilo C6-C24 (-CO-arilo)), aciloxi (-O-acilo, incluyendo alquilcarboniloxi C2-C24 (-O-CO-alquilo) y arilcarboniloxi C6-C24 (-O-CO-arilo)), alcocarbonilo C2-C24 (-CO-O-alquilo), ariloxicarbonilo C6-C24 (-CO-O-arilo), halocarbonilo (-CO)-X en el que X es halo, alquilcarbonato C2-C24 (-O-(CO)-O-alquilo), arilcarbonato C6-C24 (-O-(CO)-O-arilo), carboxi (-COOH), carboxilato (COO⁻), carbamoilo (-CO-NH₂), carbamoilo sustituido con mono-(alquilo C1-C24) (-CO)-NH(alquilo C1-C24), carbamoilo sustituido con di-(alquilo C1-C24) (-CO)-N(alquilo C1-C24)₂, carbamoilo sustituido con mono-(arilo C5-C24) (-CO)-NH(arilo), carbamoilo sustituido con di-(arilo C5-C24) (-CO)-N(arilo C5-C24)₂, di-N-(alquilo C1-C24), carbamoilo sustituido con N-(arilo C5-C24)-, tiocarbamoilo (-CS)-NH₂, tiocarbamoilo sustituido con mono-(alquilo C1-C24) (-CO)-NH(alquilo C1-C24), tiocarbamoilo sustituido con di-(alquilo C1-C24) (-CO)-N(alquilo C1-C24)₂, tiocarbamoilo sustituido con mono-(arilo C5-C24) (-CO)-NH(arilo), tiocarbamoilo sustituido con di-(arilo C5-C24) (-CO)-N(arilo C5-C24)₂, di-N-(alquilo C1-C24), tiocarbamoilo sustituido con N-(arilo C5-C24), carbamido (-NH-(CO)-NH₂), ciano (-C≡N), cianato (-O-C≡N), tiocianato (-S-C≡N), formilo (-CO)-H, tioformilo ((CS)-H), amino (-NH₂), amino sustituido con mono-(alquilo

C1-C24), amino sustituido con di-(alquilo C1-C24), amino sustituido con mono-(arilo C5-C24), amino sustituido con di-(arilo C5-C24), alquilamido C2-C24 (-NH-(CO)-alquilo), arilamido C6-C24 (-NH-(CO)-arilo), imino (-CR=NH donde R = hidrógeno, alquilo C1-C24, arilo C5-C24, alcarilo C6-C24, aralquilo C6-C24 y otros conocidos por un experto), alquilimino C2-C20 (CR=N(alquilo), donde R = hidrógeno, alquilo C1-C24, arilo C5-C24, alcarilo C6-C24, aralquilo C6-C24, y otros conocidos por un experto), arilimino (-CR=N(arilo), donde R = hidrógeno, alquilo C1-C20, arilo C5-C24, alcarilo C6-C24, aralquilo C6-C24, y otros conocidos por un experto), nitro (-NO₂), nitroso (-NO), sulfo (-SO₂-OH), sulfonato (-SO₂-O⁻), alquilsulfanilo C1-C24 (-S-alquilo; también denominado "alquiltio"), arilsulfanilo C5-C24 (-S-arilo; también denominado "ariltio"), alquilsulfonilo C1-C24 (-SO-alquilo), arilsulfonilo C5-C24 (-SO-arilo), alquilsulfonilo C1-C24 (-SO₂-alquilo), arilsulfonilo C5-C24 (-SO₂-arilo), borilo (-BH₂), borono (-B(OH)₂), boronato (-B(OR)₂ donde R es alquilo u otro hidrocarbilo), fosfona (-P(O)(OH)₂), fosfonato (-P(O)(O⁻)₂), fosfinato (-P(O)(O⁻)), fosfo (-PO₂), fosfino (-PH₂), sililo (-SiR₃ donde R es hidrógeno o hidrocarbilo), y sililoxi (-O-sililo); y las unidades estructurales alquilo C1-C24 (por ejemplo, alquilo C1-C12 y alquilo C1-C6), alquenilo C2-C24 (por ejemplo, alquenilo C2-C12 y alquenilo C2-C6), alquinilo C2-C24 (por ejemplo, alquinilo C2-C12 y alquinilo C2-C6), arilo C5-C24 (por ejemplo, arilo C5-C14), alcarilo C6-C24 (por ejemplo, alcarilo C6-C16) y aralquilo C6-C24 (por ejemplo, aralquilo C6-C16).

A menos que se indique lo contrario, el término "acilo" se refiere a sustituyentes que tienen la fórmula -(CO)-alquilo, -(CO)-arilo o -(CO)-aralquilo, y el término "aciloxi" se refiere a sustituyentes que tienen la fórmula -O(CO)-alquilo, -O(CO)-arilo o -O(CO)-aralquilo, en el que "alquilo", "arilo" y "aralquilo" son como se definieron anteriormente.

A menos que se indique lo contrario, el término "alcarilo" se refiere a un grupo arilo con un sustituyente alquilo, y el término "aralquilo" se refiere a un grupo alquilo con un sustituyente arilo, en el que "arilo" y "alquilo" son como se definieron anteriormente. En algunas realizaciones, los grupos alcarilo y aralquilo contienen de 6 a 24 átomos de carbono, y particularmente los grupos alcarilo y aralquilo contienen de 6 a 16 átomos de carbono. Los grupos alcarilo incluyen, por ejemplo, p-metilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, p-ciclohexilfenilo, 2,7-dimetilnaftilo, 7-ciclooctilnaftilo, 3-etil-ciclopenta-1,4-dieno y similares. Los ejemplos de grupos aralquilo incluyen, sin limitación, bencilo, 2-fenil-etilo, 3-fenil-propilo, 4-fenil-butilo, 5-fenil-pentilo, 4-fenilciclohexilo, 4-bencilciclohexilo, 4-fenilciclohexilmetilo, 4-bencilciclohexilmetilo y similares. Los términos "alcariloxi" y "aralquilo" se refieren a sustituyentes de la fórmula -OR en la que R es alcarilo o aralquilo, respectivamente, como se acaba de definir.

Cuando se utiliza un grupo Markush u otra agrupación en el presente documento, se pretende que todos los miembros individuales del grupo y todas las combinaciones y posibles subcombinaciones del grupo se incluyan individualmente en la divulgación. Cada combinación de componentes o materiales descritos o ejemplificados en el presente documento se puede utilizar para poner en práctica la divulgación, a menos que se indique lo contrario. Un experto en la técnica apreciará que se pueden emplear métodos, elementos de dispositivo y materiales distintos de los ejemplificados específicamente en la práctica de la divulgación sin recurrir a una experimentación indebida. Se pretende que todos los equivalentes funcionales conocidos en la técnica de tales métodos, elementos de dispositivo y materiales se incluyan en esta divulgación. Siempre que se proporcione un intervalo en la memoria descriptiva, por ejemplo, un intervalo de temperatura, un intervalo de frecuencia, un intervalo de tiempo o un intervalo de composición, se pretende que todos los intervalos intermedios y todos los subintervalos, así como todos los valores individuales incluidos en los intervalos proporcionados se incluyan en la divulgación. Uno cualquiera o más miembros individuales de un intervalo o grupo divulgado en el presente documento se pueden excluir de una reivindicación de esta divulgación. La divulgación en el presente documento descrita de forma ilustrativa puede practicarse adecuadamente en ausencia de cualquier elemento o elementos, limitación o limitaciones que no se divulguen específicamente en el presente documento.

Se han descrito varias realizaciones de la divulgación. Las realizaciones específicas proporcionadas en el presente documento son ejemplos de realizaciones útiles de la divulgación y será evidente para un experto en la técnica que la divulgación se puede llevar a cabo utilizando una gran cantidad de variaciones de los dispositivos, componentes de dispositivos y etapas de métodos establecidos en la presente descripción. Como será obvio para un experto en la técnica, los métodos y dispositivos útiles para los presentes métodos pueden incluir una gran cantidad de elementos y etapas de composición y procesamiento opcionales.

50 Referencias

1. Brandrup, J., et al., "Polymer handbook". Vol. 1999. 1999: Wiley New York.
2. Maurer-Chronakis, K. "Synthesis of cyanuric acid and Hamilton receptor functionalized tetraphenylporphyrins: investigation on the chiroptical and photophysical properties of their self-assembled superstructures with depsipeptide and fullerene dendrimers." Ph.D. Dissertation, Erlangen, Nürnberg, Univ., 2010
- 55 3. Larock, R.C., "Comprehensive organic transformations: a guide to functional group preparations, 2nd Ed.". 1999: Wiley-vch New York.
4. Ying, Q., et al., "Overlap concentration of macromolecules in solution." *Macromolecules* 1987 20(2): 362-366.

5. Colby, R.H., et al., "Two-parameter scaling for polymers in θ solvents." *Macromolecules* 1990 23(10): 2753-2757.
6. Fetters, L., et al., "Molecular Weight Dependence of Hydrodynamic and Thermodynamic Properties for Well-Defined Linear Polymers in Solution." *Journal of physical and chemical reference data* 1994 23(4): 619-640.
- 5 7. Rubinstein, M., et al., "Polymer physics". 2003: OUP Oxford.
8. Ke, F.-y., et al., "Effect of Overlap Concentration and Persistence Length on DNA Separation in Polymer Solutions by Electrophoresis." *Chinese Journal of Polymer Science* 2009 27(5): 601-610.
9. Thordarson, P., "Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry." *Chem Soc Rev* 2011 40(3): 1305-1323.
- 10 10. Grubbs, R., "Handbook of Metathesis, vol. 3". 2003: Wiley-VCH, Weinheim.
11. Tasdelen, M.A., et al., "Telechelic polymers by living and controlled/living polymerization methods." *Progress in Polymer Science* 2011 36(4): 455-567.
12. Goethals, E., "Telechelic polymers: Synthesis and applications". 1989: CRC Press (Boca Raton, Fla.).
13. Nese, A., et al., "Synthesis of Poly (vinyl acetate) Molecular Brushes by a Combination of Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization." *Macromolecules* 2010 43(9): 4016-4019.
- 15 14. Park, T., et al., "A supramolecular multi-block copolymer with a high propensity for alternation." *JAm Chem Soc* 2006 128(43): 13986-13987.
15. "Polymer Solutions: Solvents and Solubility Parameters." [Accessed January 25, 2012]; Available from: http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/General_Information/polymer_solutions.Par.0001.File.tmp/polymer_solutions.pdf.
- 20 16. Rubinstein, M., et al., "Polymer physics". 2003, Oxford ; New York: Oxford University Press. xi, 440 p.
17. Chang, S.K., et al., "Molecular Recognition of Biologically Interesting Substrates - Synthesis of an Artificial Receptor for Barbiturates Employing 6 Hydrogen-Bonds." *Journal of the American Chemical Society* 1988 110(4): 1318-1319.
- 25 18. Beijer, F.H., et al., "Hydrogen-bonded complexes of diaminopyridines and diaminotriazines: Opposite effect of acylation on complex stabilities (vol 61, pg 6374, 1996)." *Journal of Organic Chemistry* 1996 61(26): 9636-9636.
19. Higley, M.N., et al., "A modular approach toward block copolymers." *Chemistry-a European Journal* 2005 11(10): 2946-2953.
- 30 20. Burd, C., et al., "Self-sorting in polymers." *Macromolecules* 2005 38(17): 7225-7230.
21. Stubbs, L.P., et al., "Towards a universal polymer backbone: Design and synthesis of polymeric scaffolds containing terminal hydrogen-bonding recognition motifs at each repeating unit." *Chemistry-a European Journal* 2003 9(4): 992-999.
- 35 22. Cheng, C.C., et al., "New self-assembled supramolecular polymers formed by self-complementary sextuple hydrogen bond motifs." *Rsc Advances* 2012 2(26): 9952-9957.
23. Park, T., et al., "A highly stable quadruply hydrogen-bonded heterocomplex useful for supramolecular polymer blends." *Journal of the American Chemical Society* 2005 127(18): 6520-6521.
- 40 24. Altintas, O., et al., "Bioinspired dual self-folding of single polymer chains via reversible hydrogen bonding." *Polymer Chemistry* 2012 3(3): 640-651.
25. Altintas, O., et al., "Star and miktoarm star block (co)polymers via self-assembly of ATRP generated polymer segments featuring Hamilton wedge and cyanuric acid binding motifs." *Polymer Chemistry* 2011 2(5): 1146-1155.
- 45 26. Yang, S.K., et al., "Supramolecular ABC Triblock Copolymers via One-Pot, Orthogonal Self-Assembly." *Journal of the American Chemical Society* 2010 132(5): 1637-1645.

27. Burd, C., et al., "Solvent influence on the orthogonality of noncovalently functionalized terpolymers." *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* 2008 46(6): 1936-1944.
28. Kolomiets, E., et al., "Structure and properties of supramolecular polymers generated from heterocomplementary monomers linked through sextuple hydrogen-bonding arrays." *Macromolecules* 2006 39(3): 1173-1181.
- 5
29. Berl, V., et al., "Supramolecular polymers generated from heterocomplementary monomers linked through multiple hydrogen-bonding arrays - Formation, characterization, and properties." *Chemistry-a European Journal* 2002 8(5): 1227-1244.
30. Hietala, S., et al., "Rheological Properties of Associative Star Polymers in Aqueous Solutions: Effect of Hydrophobe Length and Polymer Topology." *Macromolecules* 2009 42(5): 1726-1732.
- 10
31. Stavrouli, N., et al., "Rheological properties of ABA telechelic polyelectrolyte and ABA polyampholyte reversible hydrogels: A comparative study." *Polymer* 2008 49(5): 1249-1256.
32. Suzuki, S., et al., "Nonlinear Rheology of Telechelic Associative Polymer Networks: Shear Thickening and Thinning Behavior of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) in Aqueous Solution." *Macromolecules* 2012 45(2): 888-898.
- 15
33. Chassenieux, C., et al., "Rheology of associative polymer solutions." *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2011 76(1): 18-26.
34. Li, H.K., et al., "Metal-free click polymerization of propiolates and azides: facile synthesis of functional poly(aroxycarbonyltriazole)s." *Polymer Chemistry* 2012 3(4): 1075-1083.
- 20
35. Izunobi, J.U., et al., "Polymer Molecular Weight Analysis by H-1 NMR Spectroscopy." *Journal of Chemical Education* 2011 88(8): 1098-1104.
36. Nielen, M.W.F., "Maldi time-of-flight mass spectrometry of synthetic polymers." *Mass Spectrometry Reviews* 1999 18(5): 309-344.
37. Meyers, R.A., "Encyclopedia of analytical chemistry : applications, theory, and instrumentation". 2000, Chichester ; New York: Wiley.
- 25
38. Yalcin, T., et al., "Matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry for the analysis of poly dienes." *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 1997 8(12): 1220-1229.
39. Pitet, L.M., et al., "Carboxy-Telechelic Polyolefins by ROMP Using Maleic Acid as a Chain Transfer Agent" *Macromolecules* 2011 44(7): 2378-2381.
- 30
40. Morita, T., et al., "A ring-opening metathesis polymerization (ROMP) approach to carboxyl- and amino-terminated telechelic poly(butadiene)s." *Macromolecules* 2000 33(17): 6621-6623.

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar en una composición no polar una propiedad física y/o química seleccionada entre control de neblina, reducción de la resistencia, eficiencia de combustible, lubricación potenciada y conversión de un líquido en un gel, comprendiendo el método
- 5 proporcionar una composición de hospedador que tenga una constante dieléctrica igual o menor que 5;
proporcionar al menos un polímero asociativo soluble en la composición de hospedador;
determinar una concentración de superposición c^* para el al menos un polímero asociativo;
- 10 determinar una concentración c de el al menos un polímero asociativo en la composición de hospedador, siendo la concentración c seleccionada entre $0.05c^*$ y $10c^*$ dependiendo de la propiedad física y/o química que se va a controlar; y
combinar la composición de hospedador y el al menos un polímero asociativo en la concentración seleccionada c ;
- 15 en el que el al menos un polímero asociativo comprende una cadena principal de polímero lineal, ramificada o hiperramificada que tiene al menos dos extremos y un grupo funcional presentado en dos o más extremos de los al menos dos extremos de la cadena principal,
- en el que la cadena principal de polímero lineal, ramificada o hiperramificada es sustancialmente soluble en la composición no polar, y el grupo funcional es capaz de experimentar una interacción asociativa con otro grupo funcional de el al menos un polímero asociativo en la composición de hospedador con una constante de asociación (k) desde $0.1 < \log_{10} k < 18$ y
- 20 en la que

$$c^* = \frac{3M_w}{4\pi(R_g^3)^{3/2} N_a}$$

en la que M_w es el peso molecular promedio ponderado, R_g es el radio de giro y N_a es la constante de Avogadro.

2. El método de la reivindicación 1 en el que la concentración c está entre $0.5c^*$ y $2c^*$ y la propiedad física y/o química es el control de la neblina.
- 25 3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que la concentración c es menor que c^* y la propiedad física y/o química es la eficiencia del combustible.
4. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 3 en el que la concentración c está entre $0.1c^*$ y $0.5c^*$ y la propiedad física y/o química es la eficiencia del combustible.
- 30 5. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que la concentración c está por debajo o igual a c^* y la propiedad física y/o química es la reducción de la resistencia y/o la lubricación potenciada.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 o 5 en el que la concentración c está entre $0.05c^*$ y c^* y la propiedad física y/o química es la reducción de la resistencia y/o la lubricación potenciada.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en el que la concentración c es mayor que c^* y la propiedad física y/o química es convertir un líquido en un gel.
- 35 8. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 7 en el que la concentración c está entre $2c^*$ y $10c^*$ y la propiedad física y/o química es convertir un líquido en un gel.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la composición de hospedador es una composición de hidrocarburo, una composición de fluorocarbono o una composición de silicona, opcionalmente en el que la composición de hospedador se selecciona entre pentano, hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, cloroformo y éter dietílico, gas licuado de petróleo, metano líquido, butano, gasolina, queroseno, combustible para aviones y combustible diésel.
- 40 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la concentración c está entre $0.5c^*$ y $2c^*$.
11. El método de la reivindicación 1, en el que:

- (i) la concentración c es menor que c^* , opcionalmente en el que la concentración c está entre $0.1c^*$ y $0.5c^*$; o
- (ii) la concentración c está por debajo o igual a c^* , opcionalmente en el que la concentración c está entre $0.05c^*$ y c^* ; o
- (iii) la concentración c es mayor que c^* , opcionalmente en el que la concentración c está entre $2c^*$ a $10c^*$.

5 12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el al menos un polímero asociativo tiene un peso molecular promedio ponderado igual o inferior a 2,000,000 g/mol; o el al menos un polímero asociativo tiene un peso molecular promedio ponderado comprendido entre 100,000 g/mol y 1,000,000 g/mol; o el al menos un polímero asociativo tiene un peso molecular promedio ponderado igual o inferior a 2,000,000 g/mol y/o un peso molecular promedio ponderado igual o superior a 100,000 g/mol.

10 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el grupo funcional es un ácido carboxílico y el otro grupo funcional es un ácido carboxílico, o el grupo funcional es un ácido carboxílico y el otro grupo funcional es una amina, o el grupo funcional es un alcohol y el otro grupo funcional es una amina, o el grupo funcional es un alcohol y el otro grupo funcional es un ácido carboxílico, o el grupo funcional es una diacetamidopiridina y el otro grupo funcional es una timina, o el grupo funcional es un receptor de Hamilton y el otro grupo funcional es un ácido cianúrico.

14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que

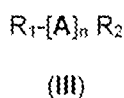
- (i) el otro grupo funcional se presenta en al menos un extremo de los al menos dos extremos de un mismo polímero asociativo; y/o
- (ii) en el que el otro grupo funcional se presenta en al menos un extremo de un polímero asociativo diferente.

20 15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el al menos un polímero asociativo tiene una unidad estructural de fórmula $[[FG-cadena]-[nodo]-]$ (I) y opcionalmente la unidad estructural de fórmula $-[[nodo] [cadena]]-$ (II)

en la que:

25 FG es un grupo funcional que comprende una o más unidades estructurales asociativas de modo que el grupo funcional es capaz de experimentar una interacción asociativa con otro con una constante de asociación (k) en un intervalo desde $0.1 < \log_{10} k < 18$;

la cadena es un polímero no polar sustancialmente soluble en una composición no polar, teniendo el polímero la fórmula (III):



30 en la que:

A es una unidad estructural química;

R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de cualquier grupo orgánico o basado en carbono; y

n es un número entero ≥ 1 ;

35 nodo es una unidad estructural unida covalentemente que une uno de R_1 y R_2 de al menos una primera cadena con uno de R_1 y R_2 de al menos una segunda cadena;

y en la que

40 el FG, la cadena y el nodo de diferentes unidades estructurales del polímero pueden ser iguales o diferentes, opcionalmente en la que el grupo funcional se selecciona de un grupo diacetamidopiridina, un grupo timina, un grupo receptor de Hamilton, un grupo de ácido cianúrico, un grupo de ácido carboxílico, un grupo amina primaria, un grupo amina secundaria, un grupo amina terciaria, un grupo alcohol primario, un grupo alcohol secundario y un grupo alcohol terciario; y/o

45 en la que A se selecciona entre un dieno, olefina, estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, diclorodimetilsilano, tetrafluoroetileno, ácidos, ésteres, amidas, aminas, éteres de glicidilo e isocianatos, opcionalmente en la que n es igual o mayor que 200 o igual o mayor que 800, y opcionalmente en la que R_1 y R_2 son grupos metino o metileno sustituidos o no sustituidos independientemente.

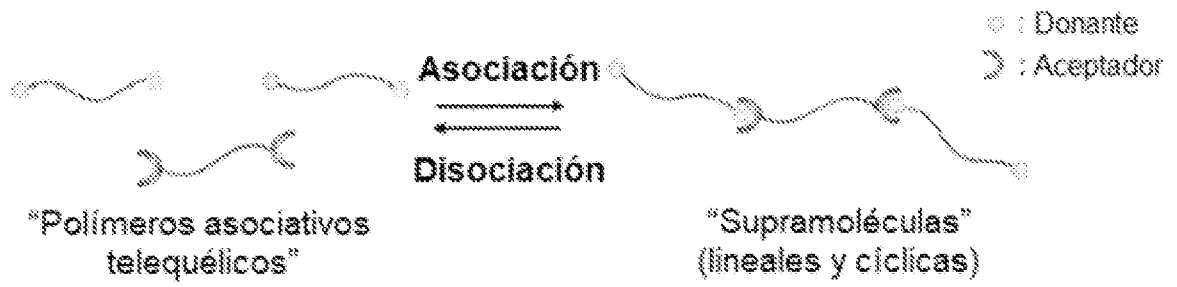


FIG. 1A

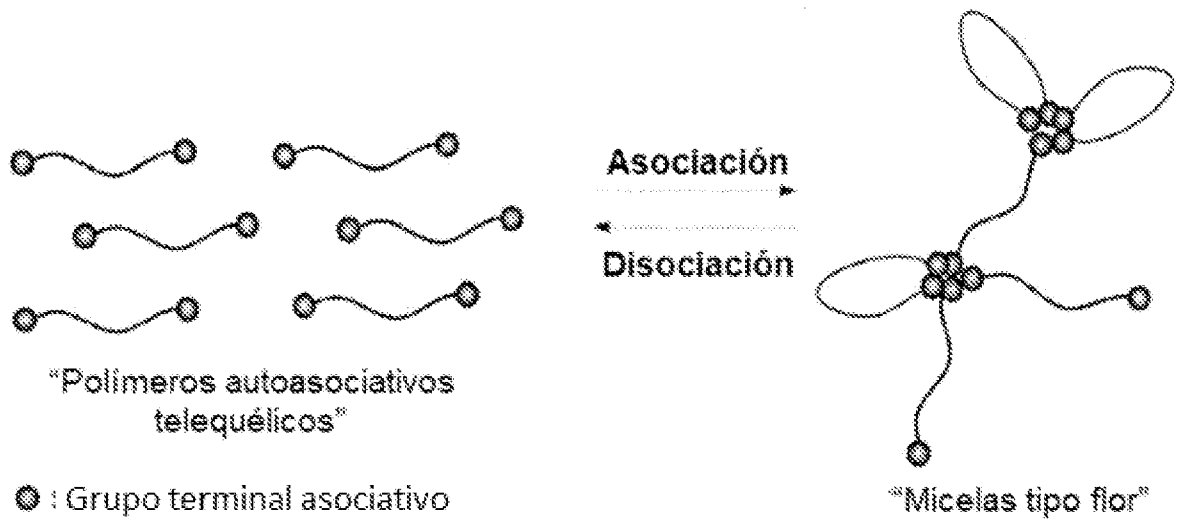


FIG. 1B

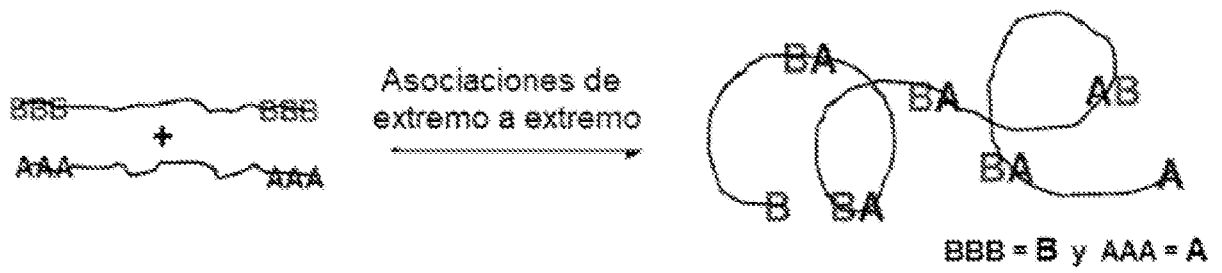


FIG. 2A

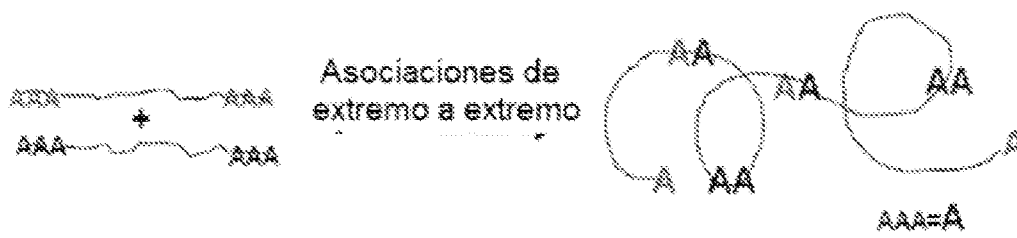
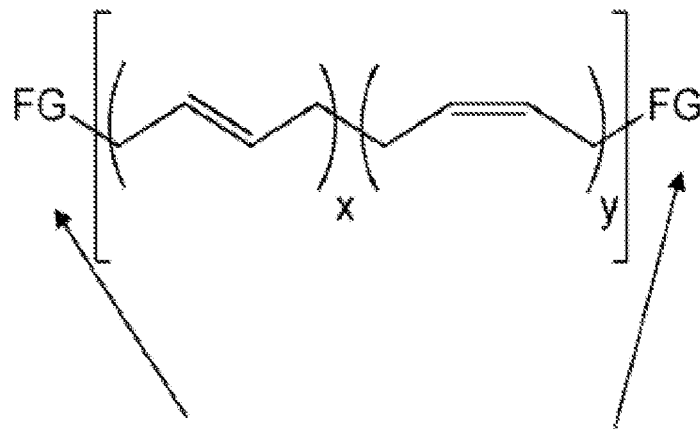


FIG. 2B

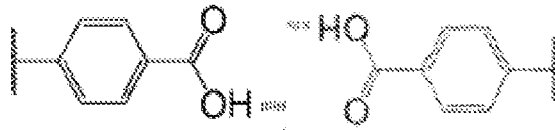
**Cadena principal de hidrocarburos:
soluble en combustible, hidrofóbica**



**Grupo funcional (FG) en los extremos
de la cadena - grupos asociativos**

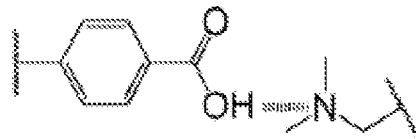
FIG. 3

Ejemplos de grupos funcionales asociativos adecuados



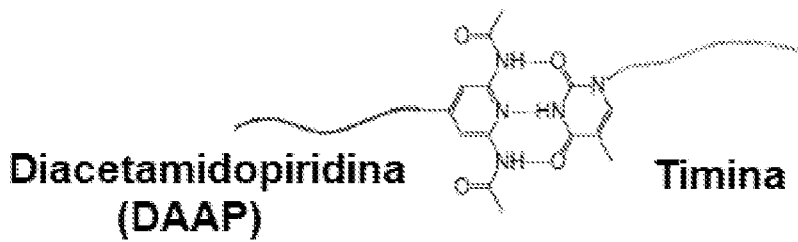
Ácido carboxílico

Ácido carboxílico



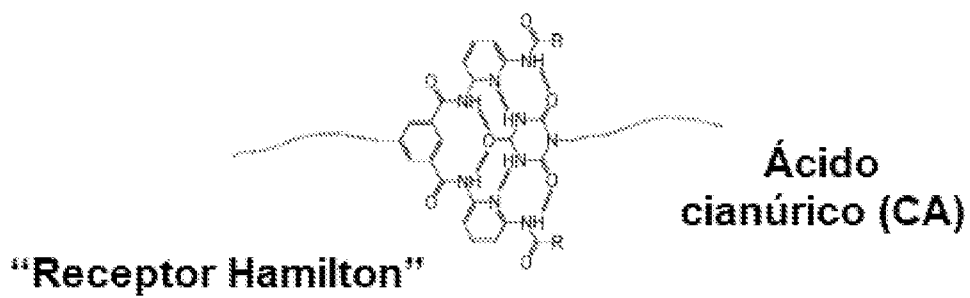
Ácido carboxílico

Amina terciaria



**Diacetamidopiridina
(DAAP)**

Timina

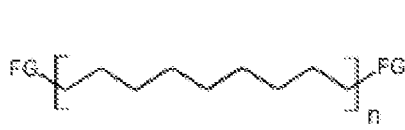


"Receptor Hamilton"

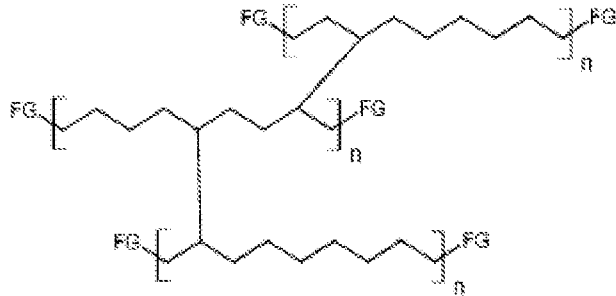
**Ácido
cianúrico (CA)**

FIG. 4

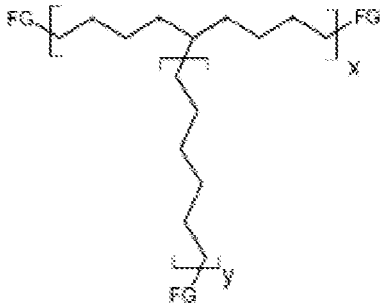
Arquitecturas de ejemplo



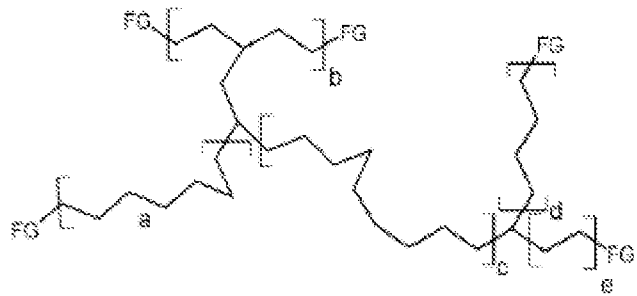
Lineal, difuncional



Variantes parcialmente reticuladas, funcionales en los extremos de la cadena

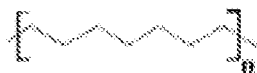


Ramificada, trifuncional (tetra, penta, etc. posibles)



Hiperramificada, funcional en los extremos de la cadena

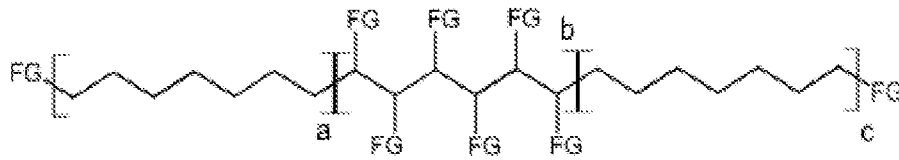
donde



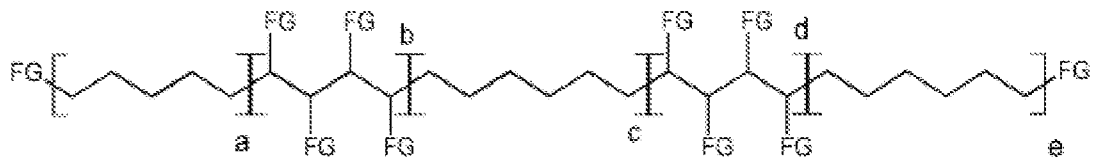
representa una cadena principal de polímero genérico soluble en combustible

FIG. 5

Arquitecturas de ejemplo en bloque

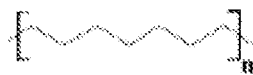


Grupos asociativos en los extremos y agrupados en el medio



Grupos asociativos en los extremos y varios grupos a lo largo de la longitud de la cadena

donde



representa una cadena principal de polimero genérico soluble en combustible

FIG. 6

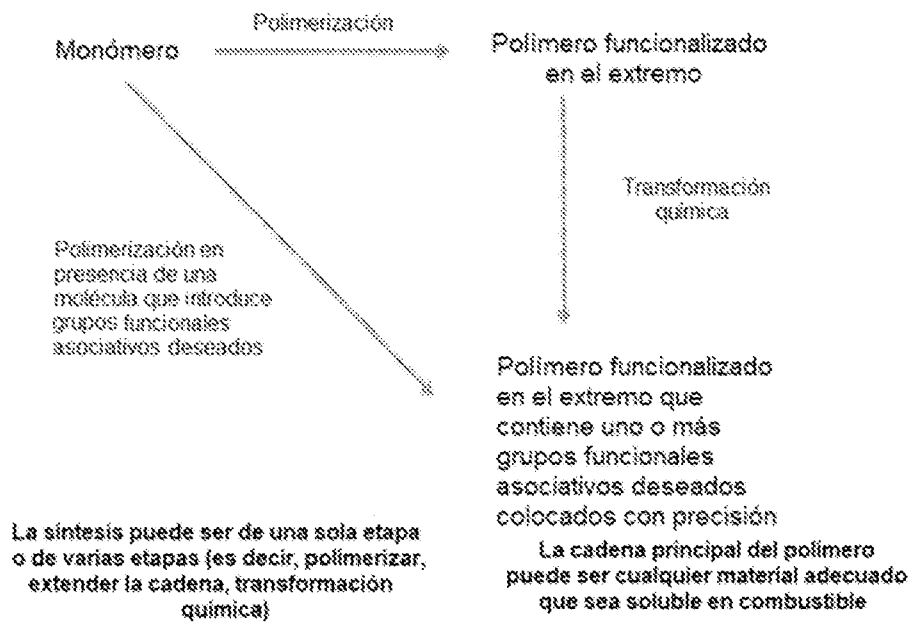


FIG. 7

ROMP con agente de transferencia de cadena (CTA) – Telequérico

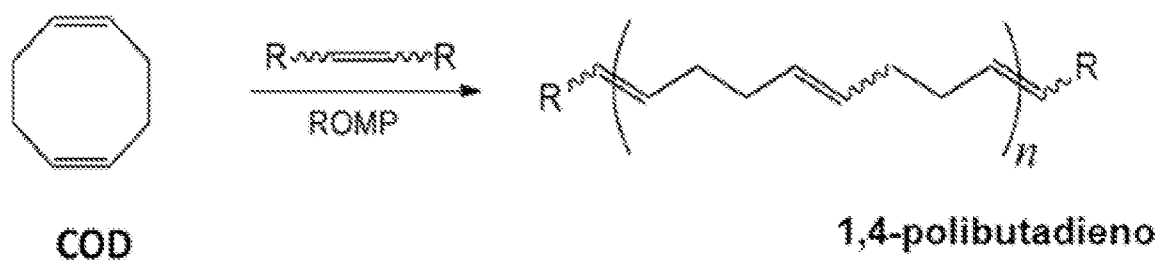
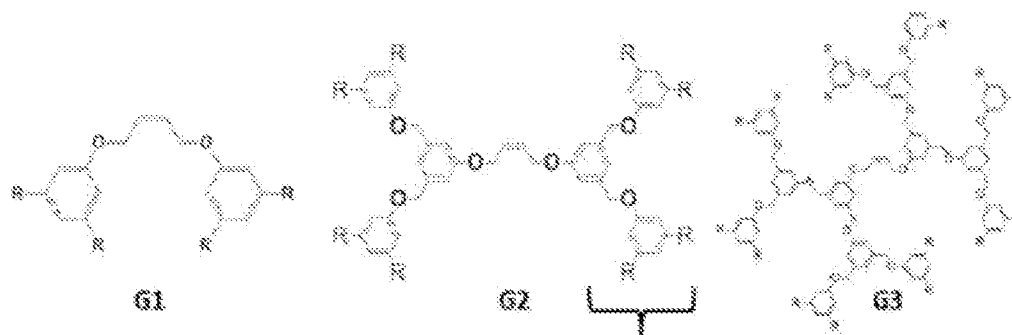


FIG. 8



Precisamente cuatro unidades estructurales asociativas en cada FG

FIG. 9

Cascada de CSTR:

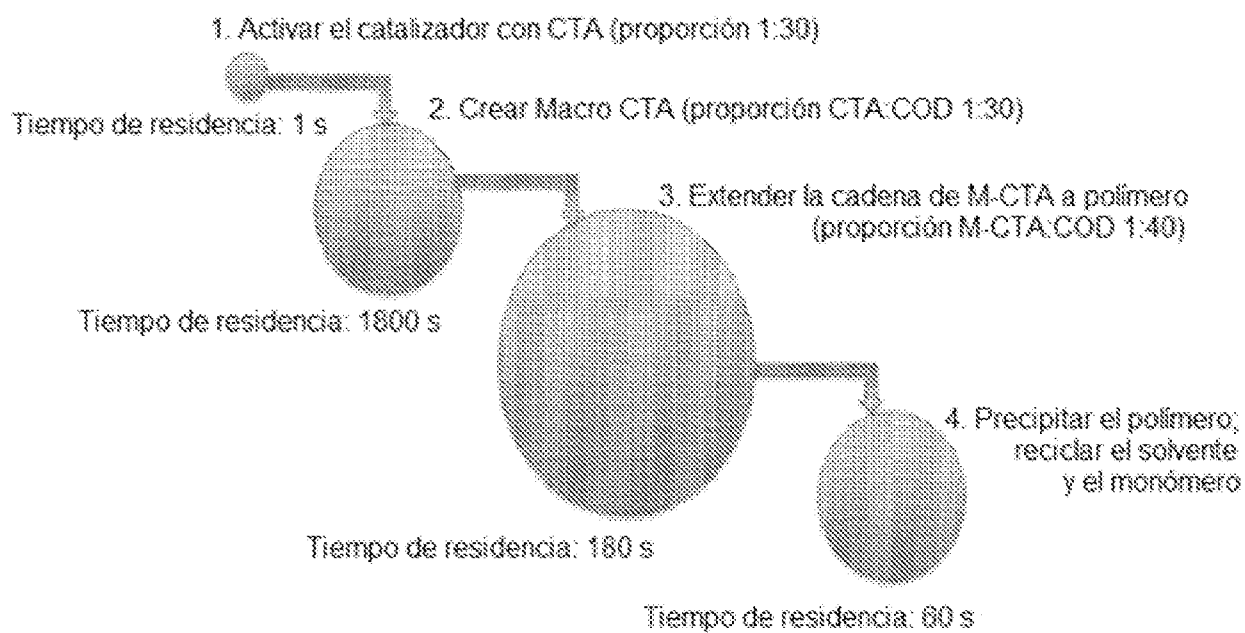


FIG. 10

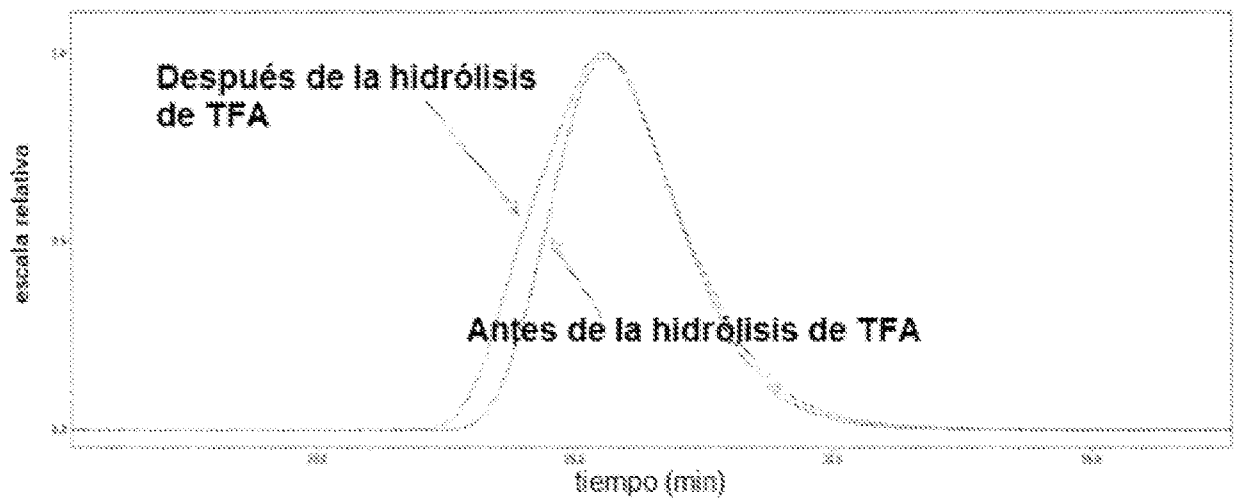


FIG. 11

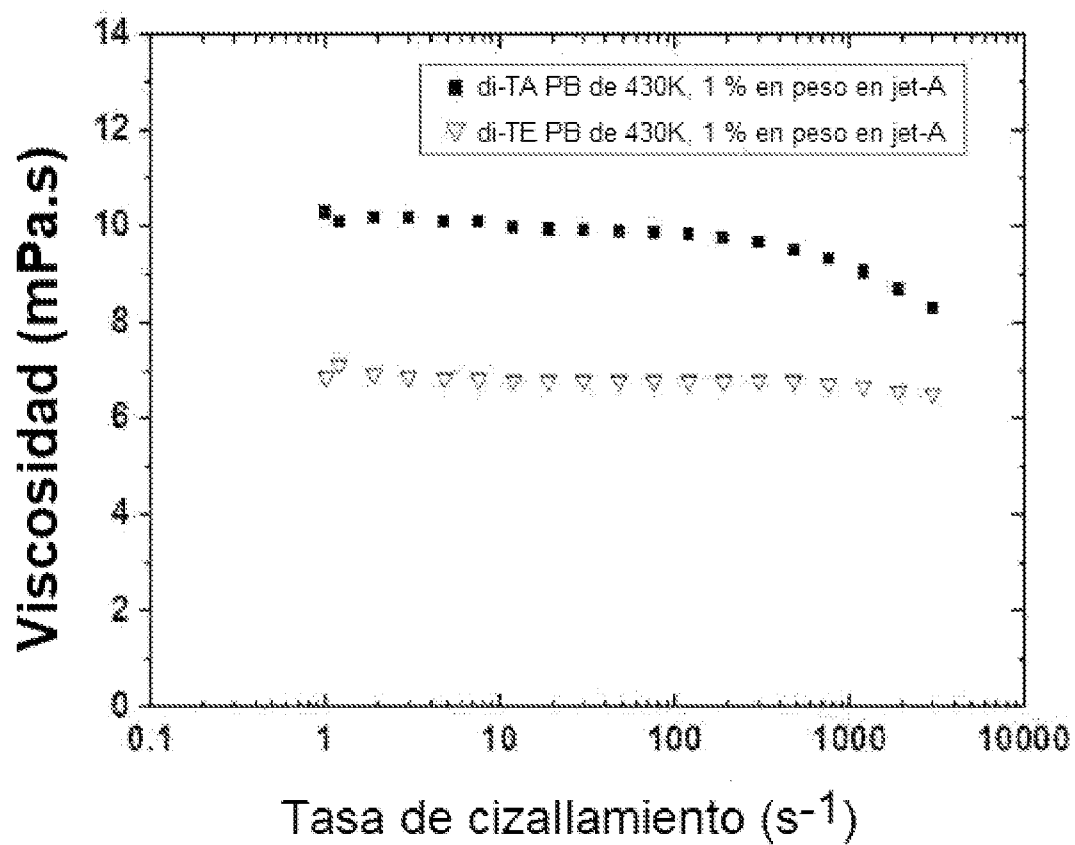


FIG. 12

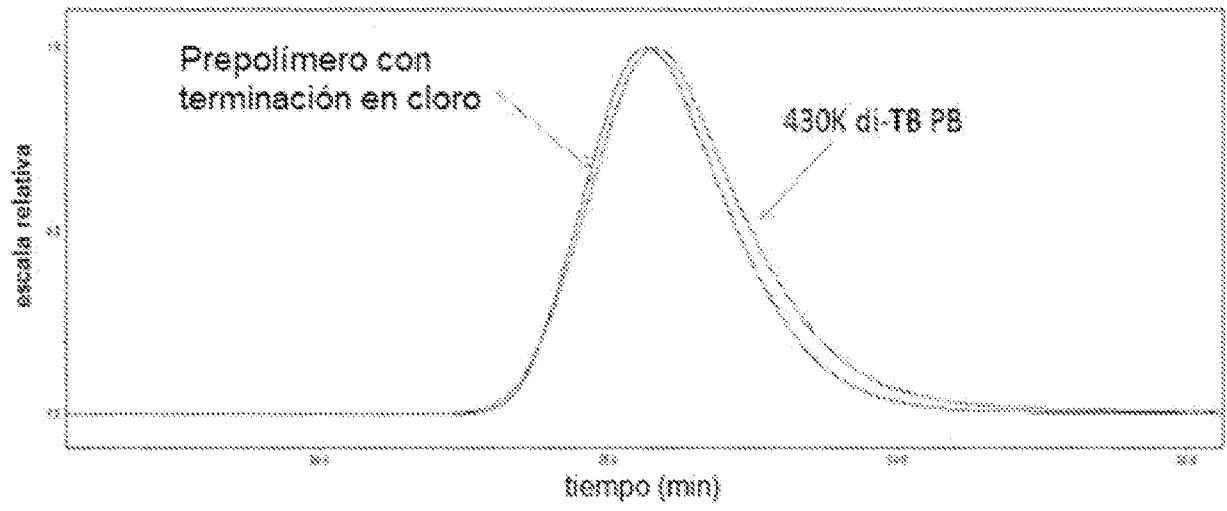


FIG. 13

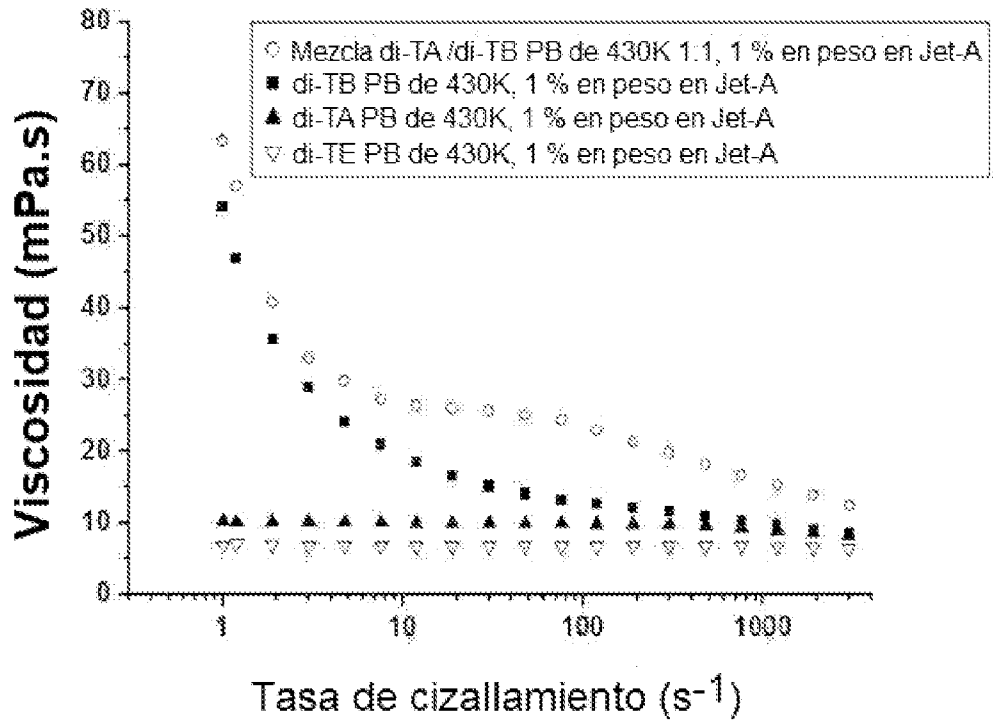
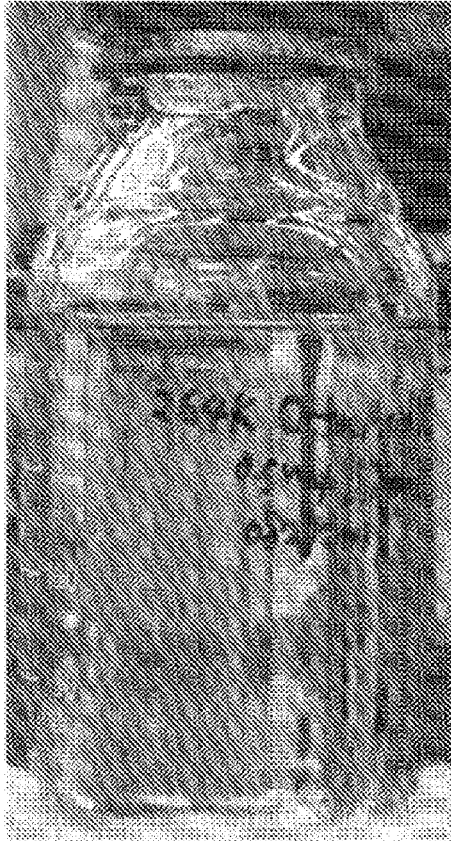
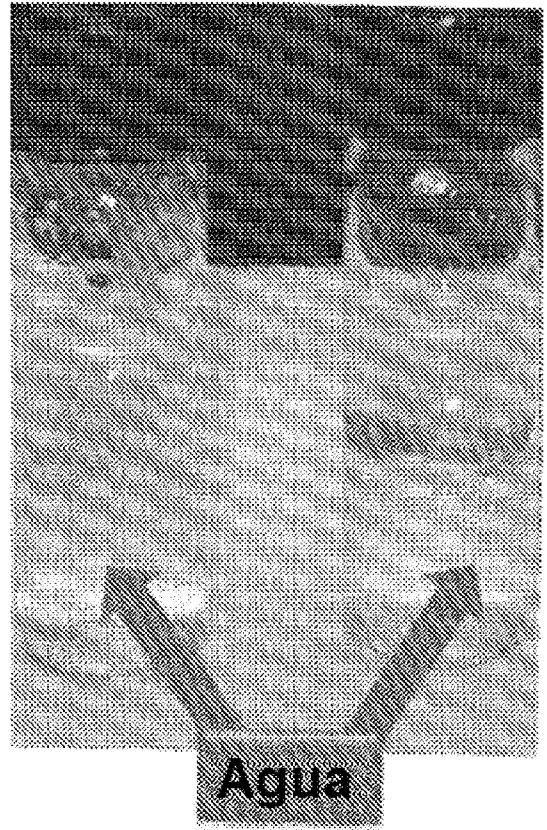


FIG. 14

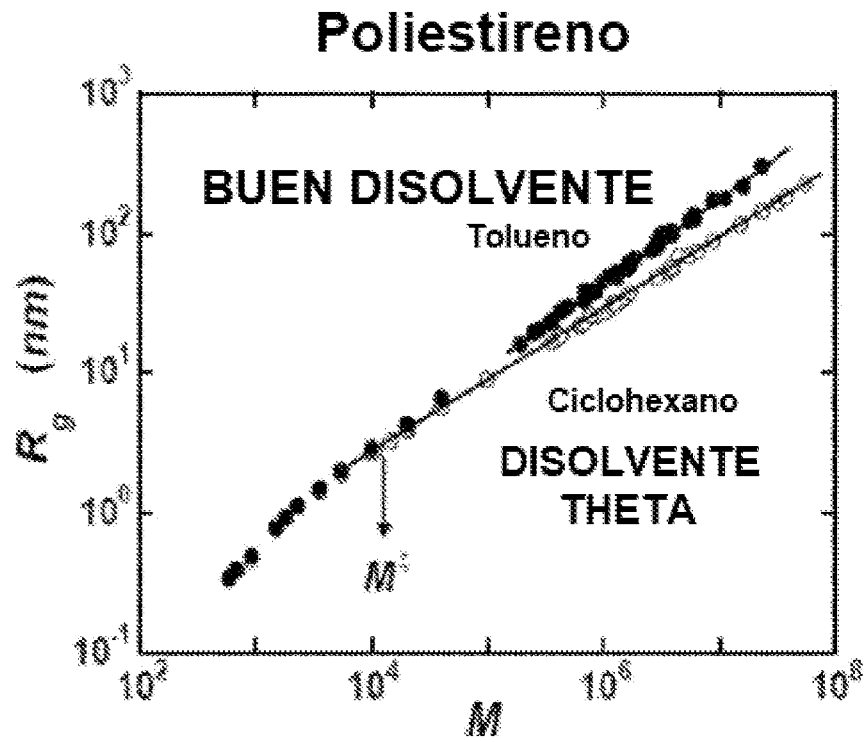


A



B

FIG. 15



$$R_g = M^{\nu} \quad M \gg M^*$$

$\nu = 0,5$ theta; $\nu = 0,59$ bueno

FIG. 16

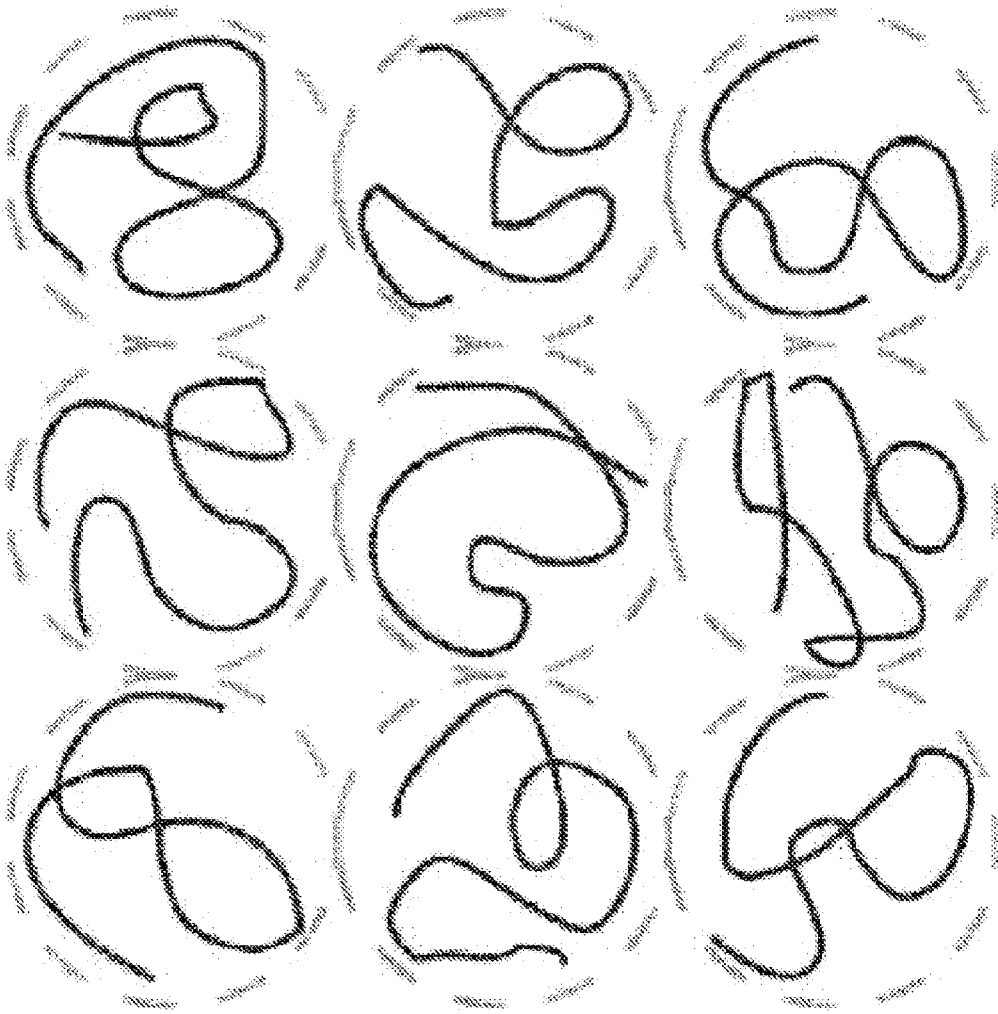


FIG. 17

Síntesis de éster terc-butílico octa-funcional CTA

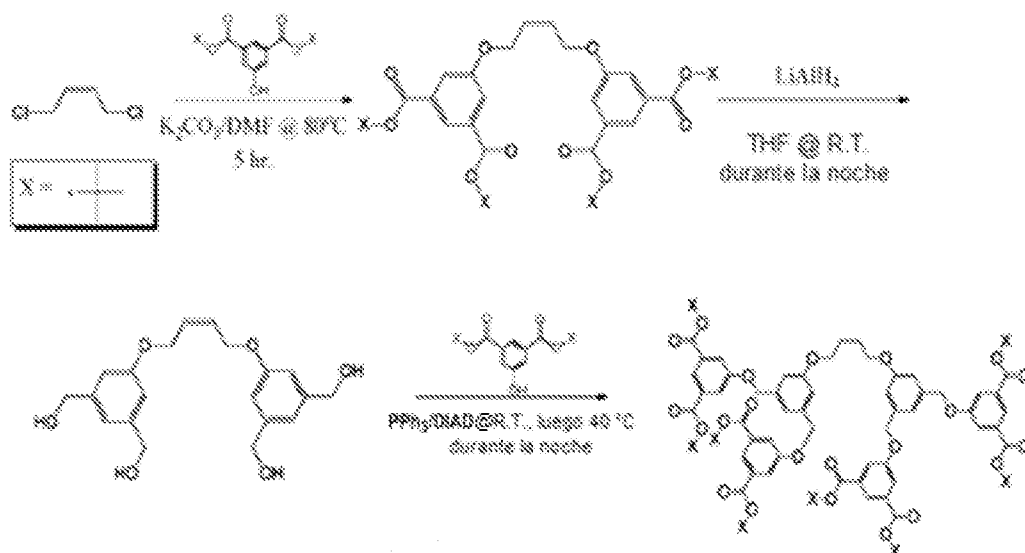
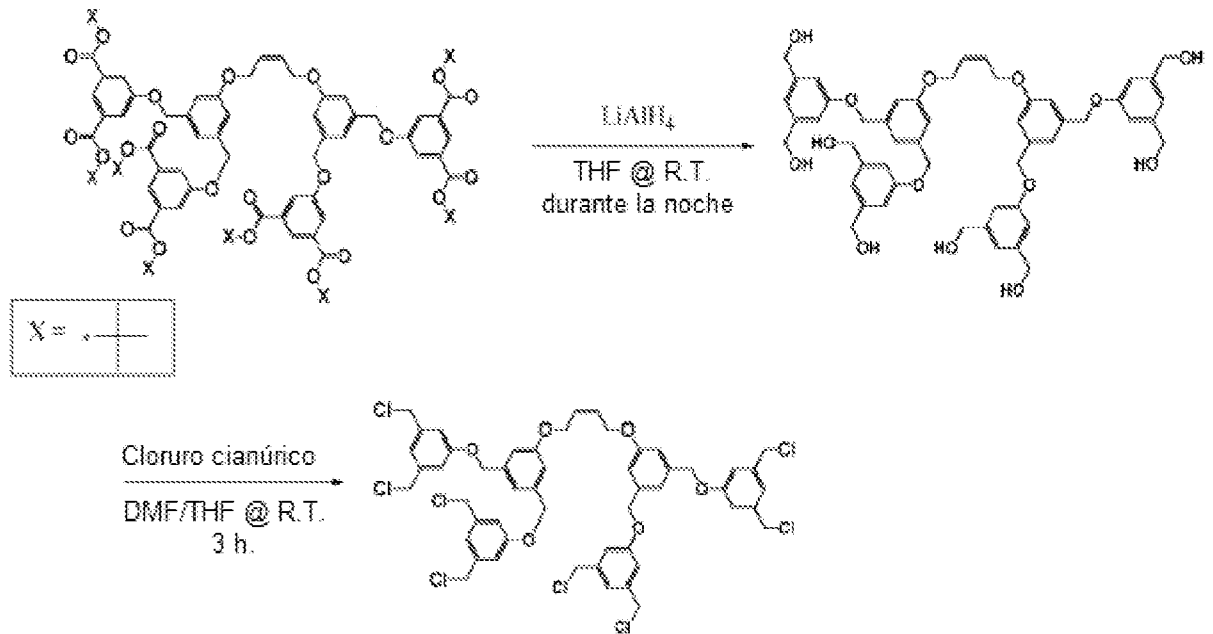


FIG. 18

Síntesis de Cloro octafuncional CTA

**FIG. 19**

Cicloaddición azida-alkino catalizada por cobre (CuAAC)

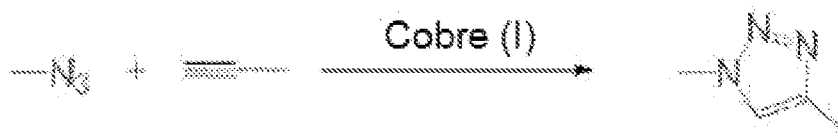
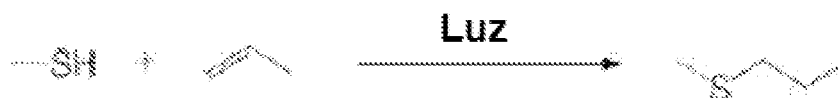
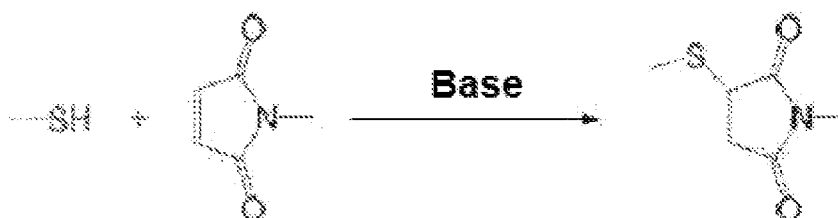


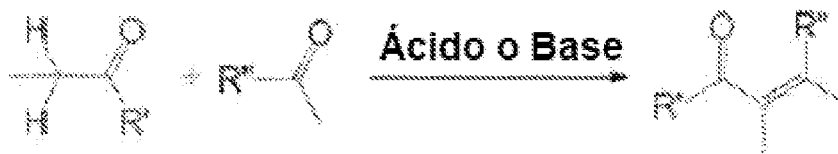
Foto tior-eno



Tior-maleimida de tipo Michael



Condensación aldólica



NHS

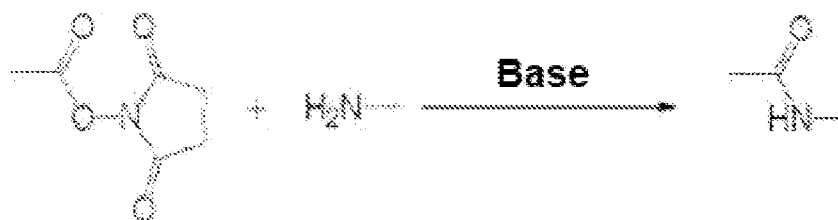
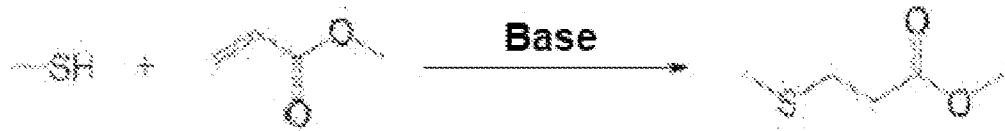


FIG. 20

Adición de Michael con amina



Adición de Michael con tiol



Maleimida (Diels-Alder)

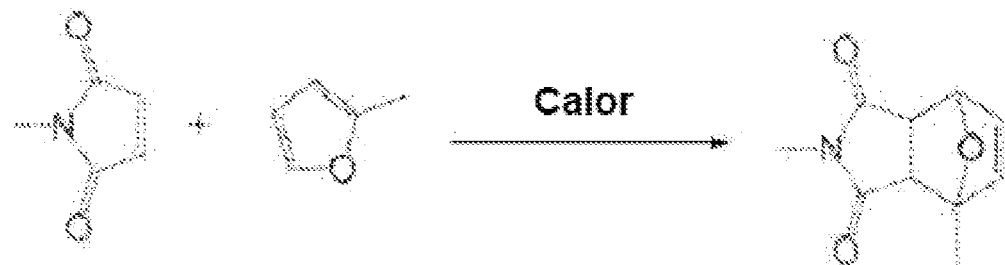
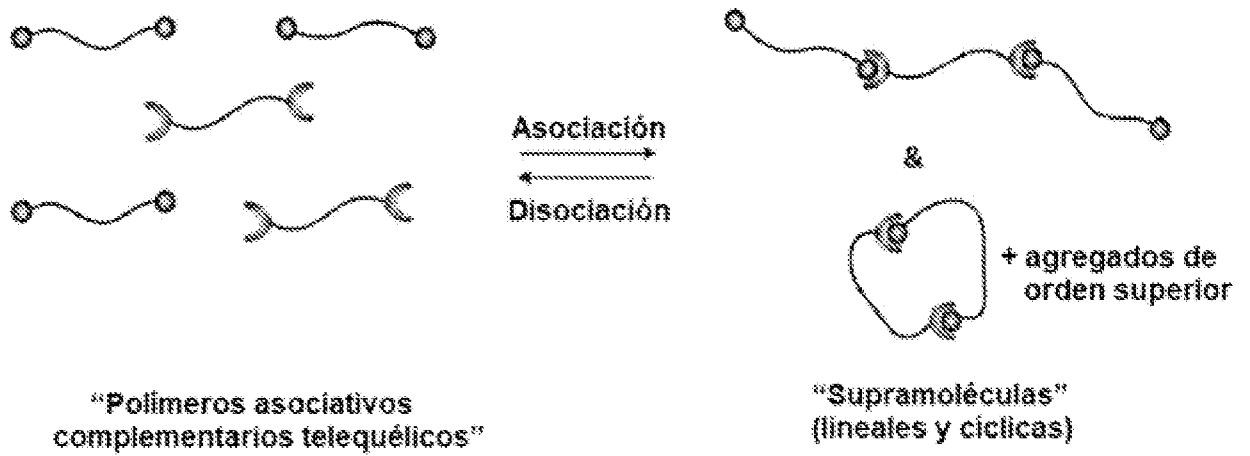


FIG. 21



⊙, ☾ : Unidades asociativas complementarias

Fig. 22

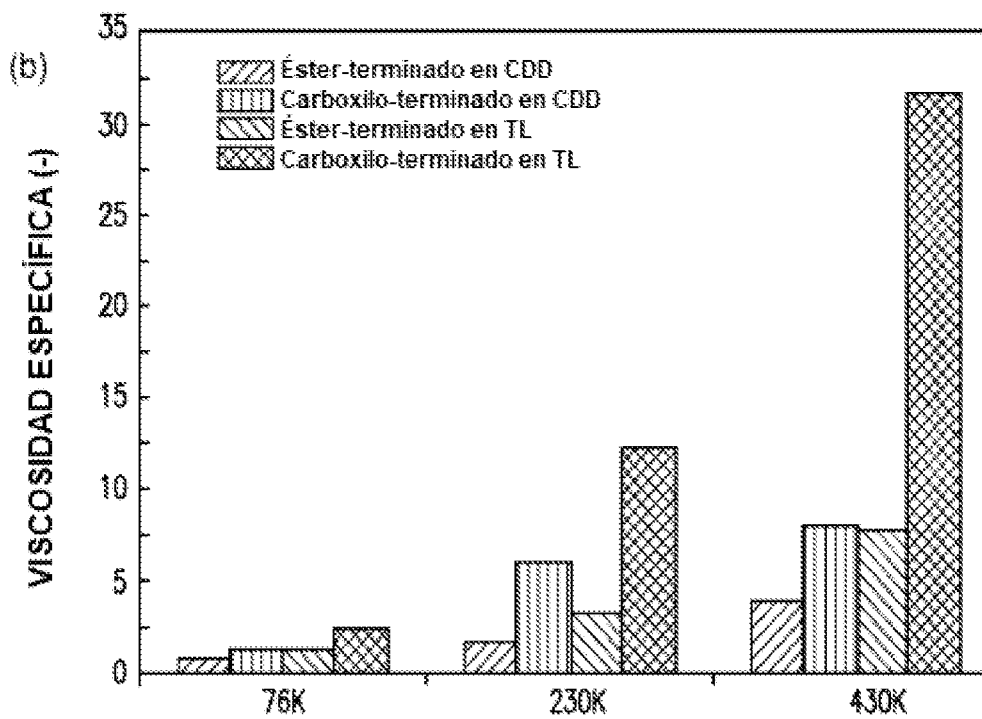
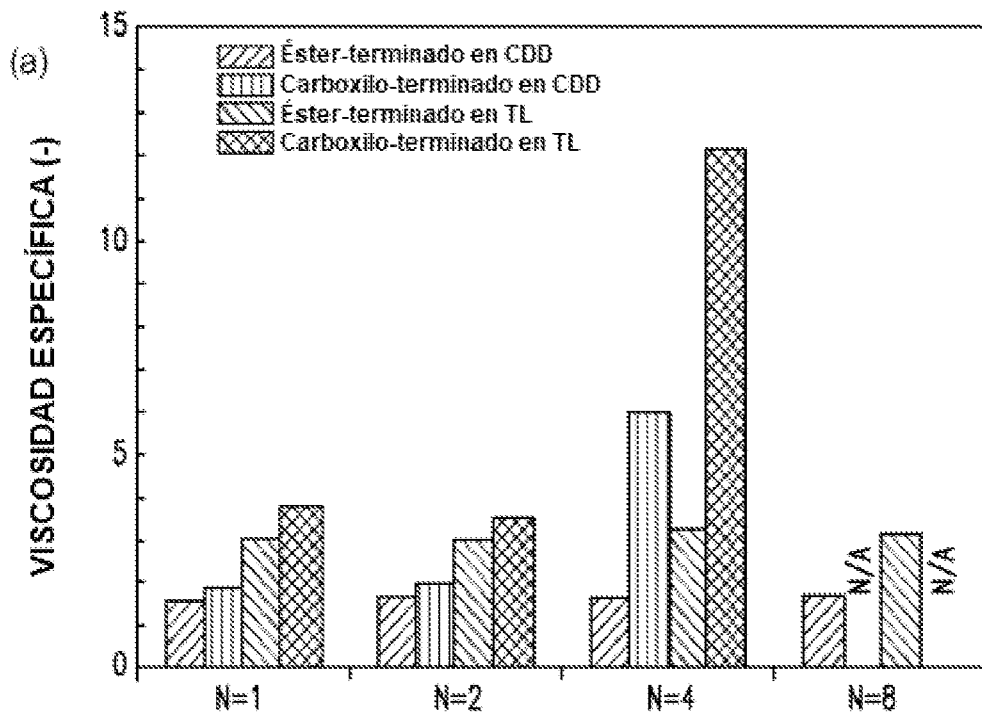


Fig. 23

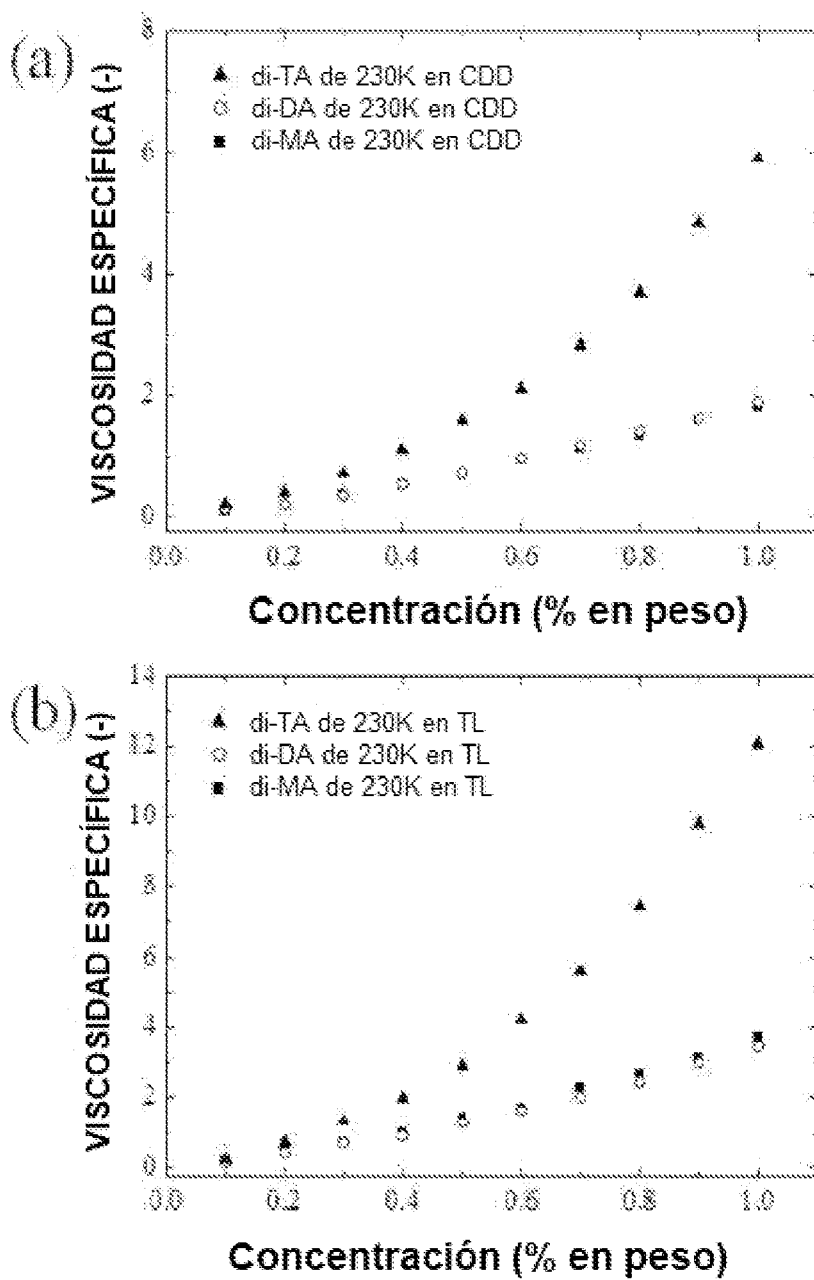


Fig. 24

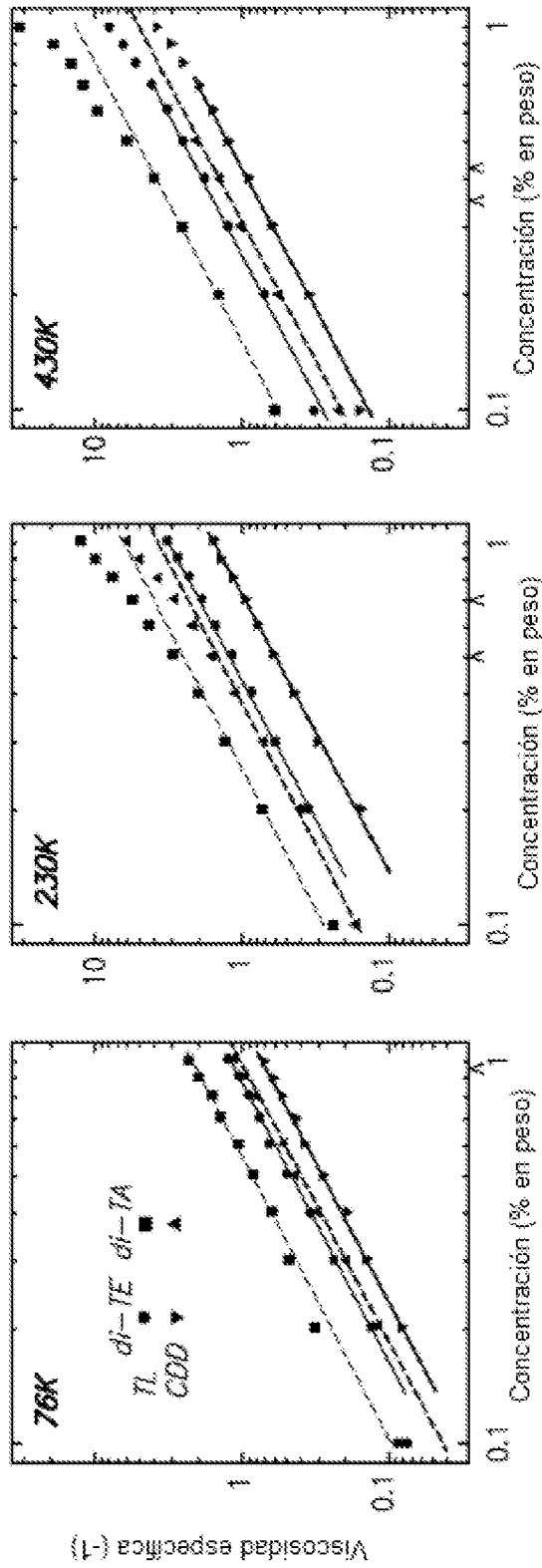


Fig. 25

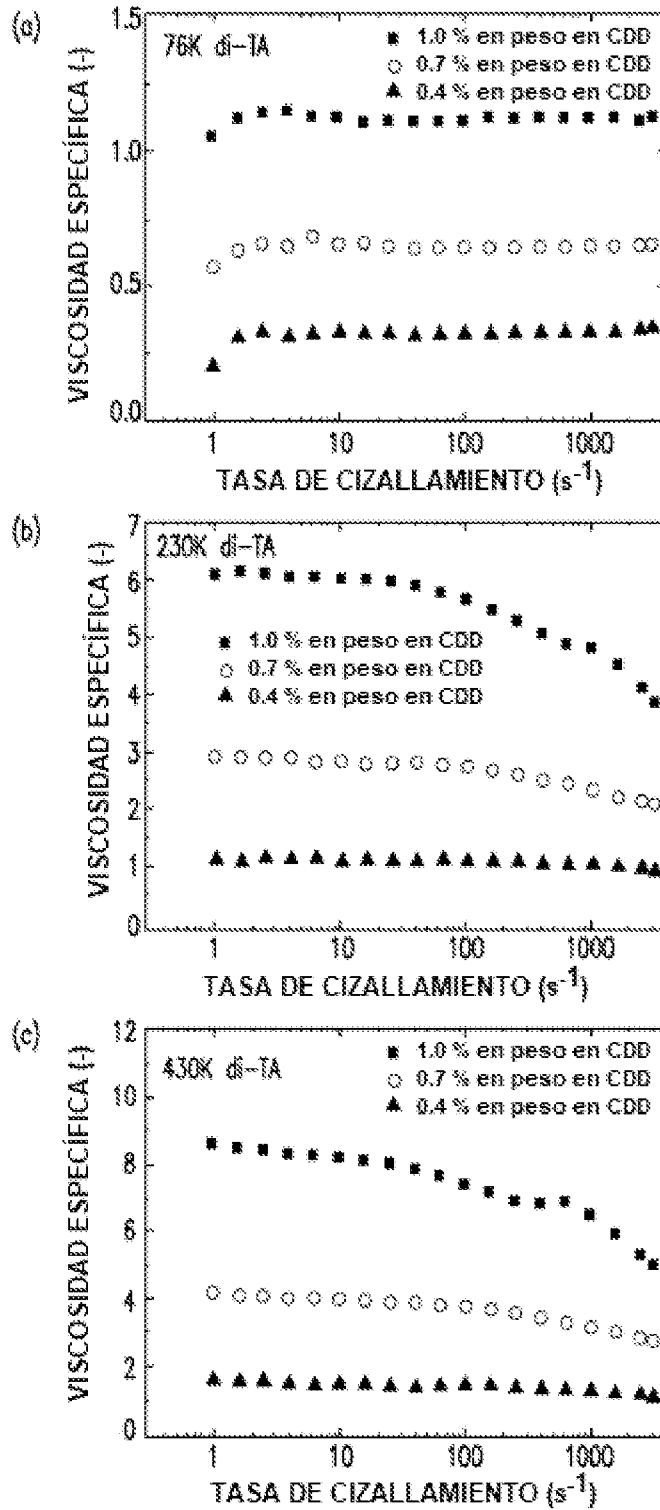


Fig. 26A

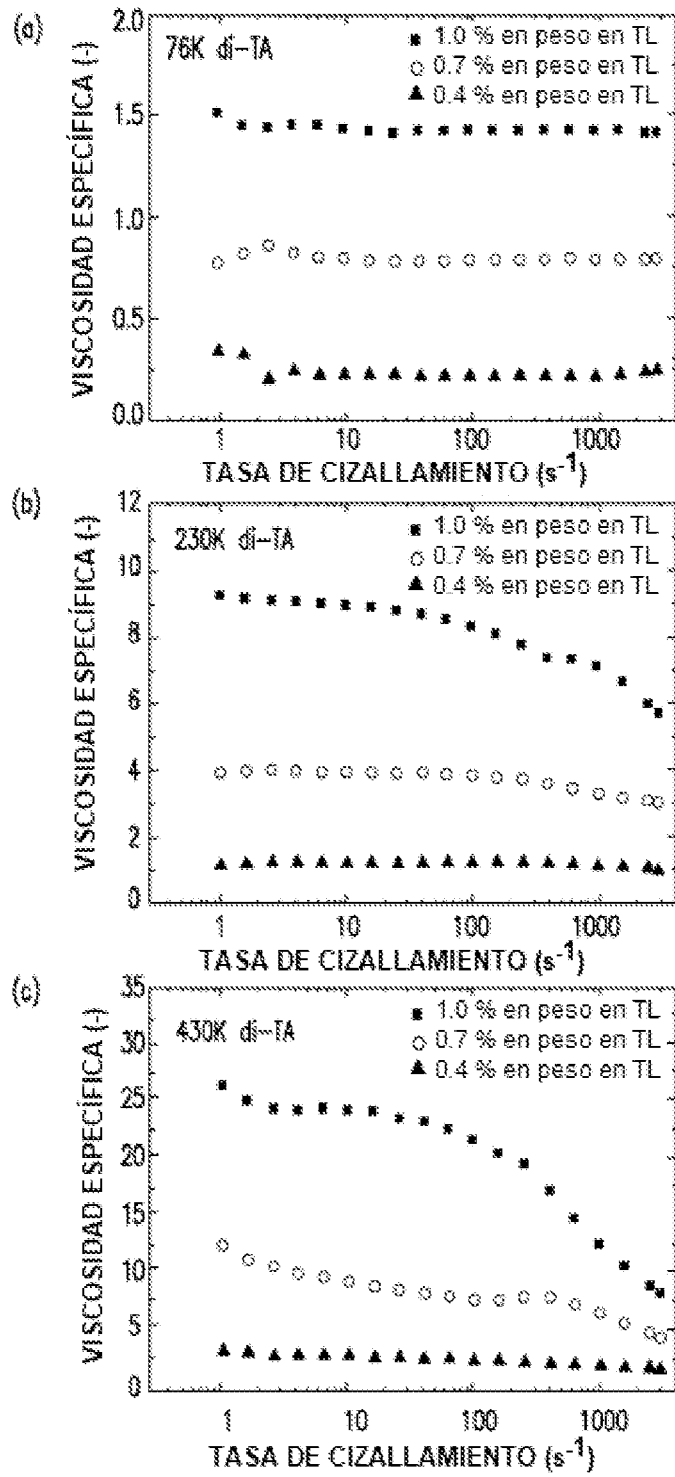


Fig. 26B

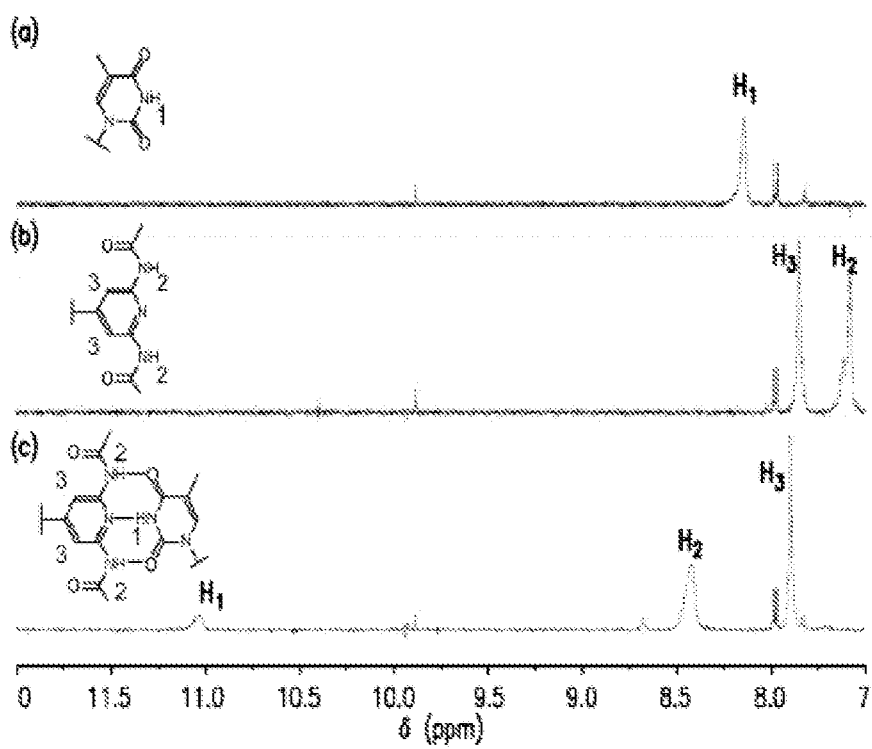


Fig. 27

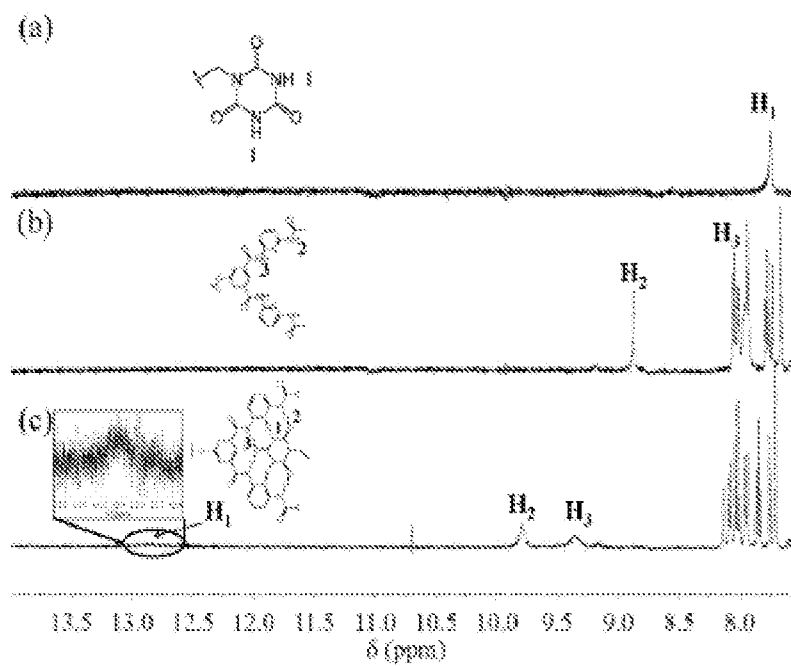


Fig. 28

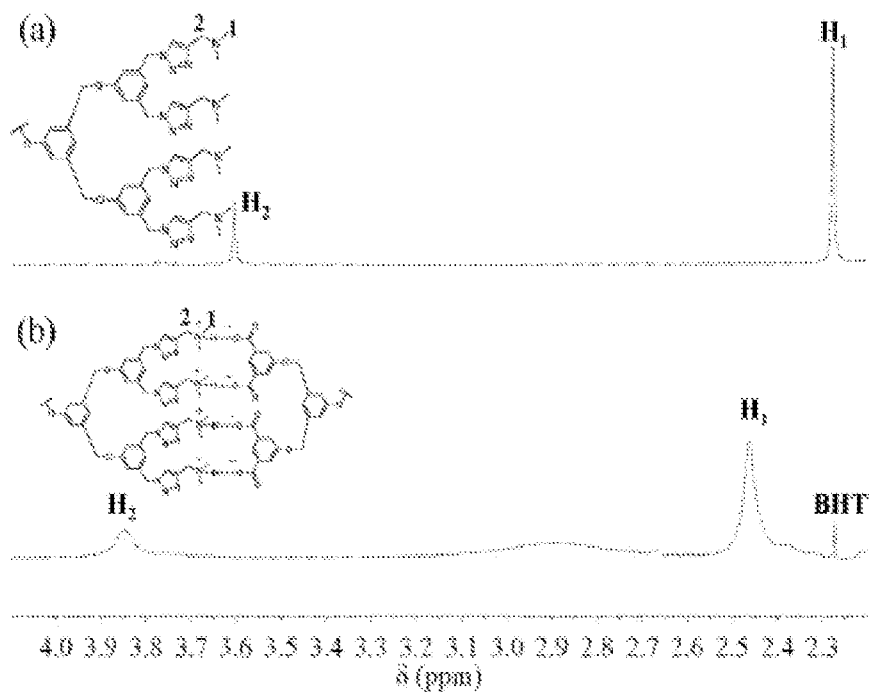


Fig. 29

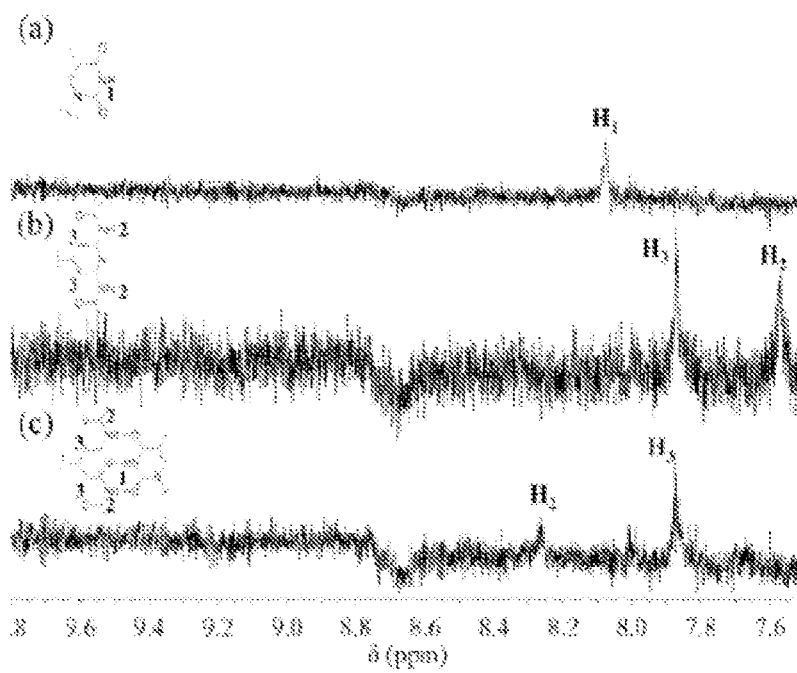


Fig. 30

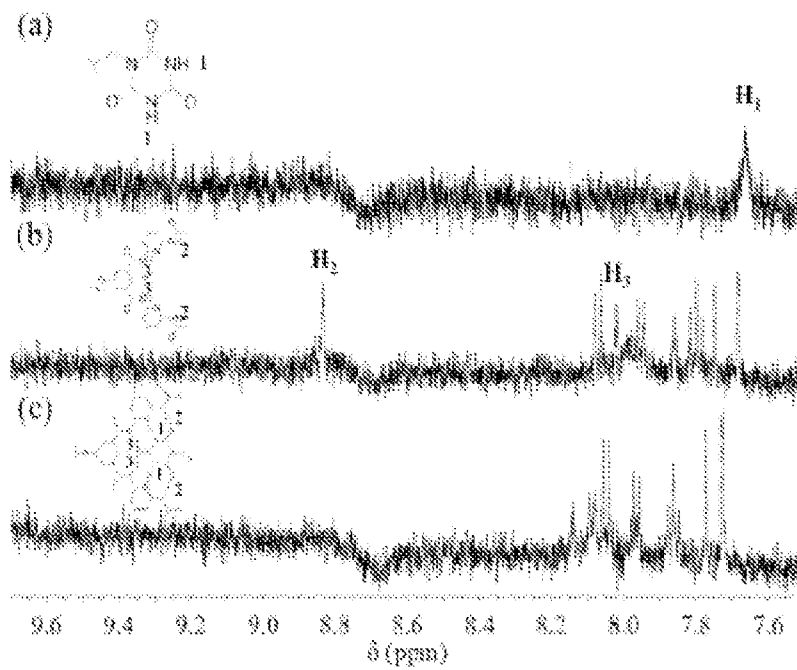


Fig. 31

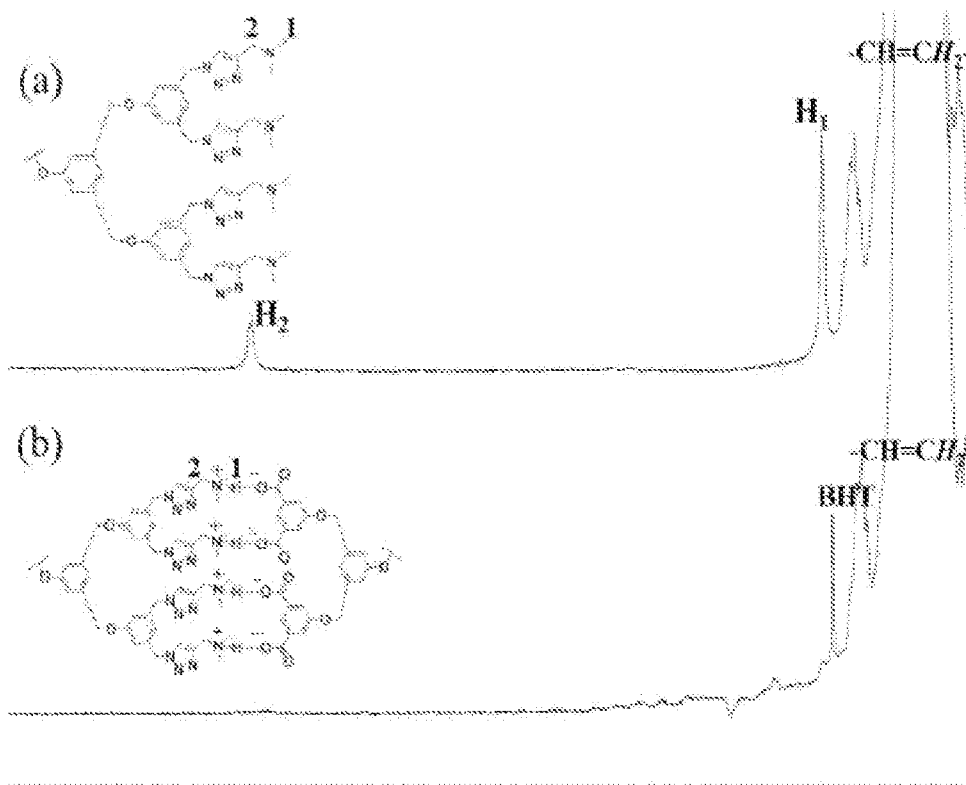


Fig. 32

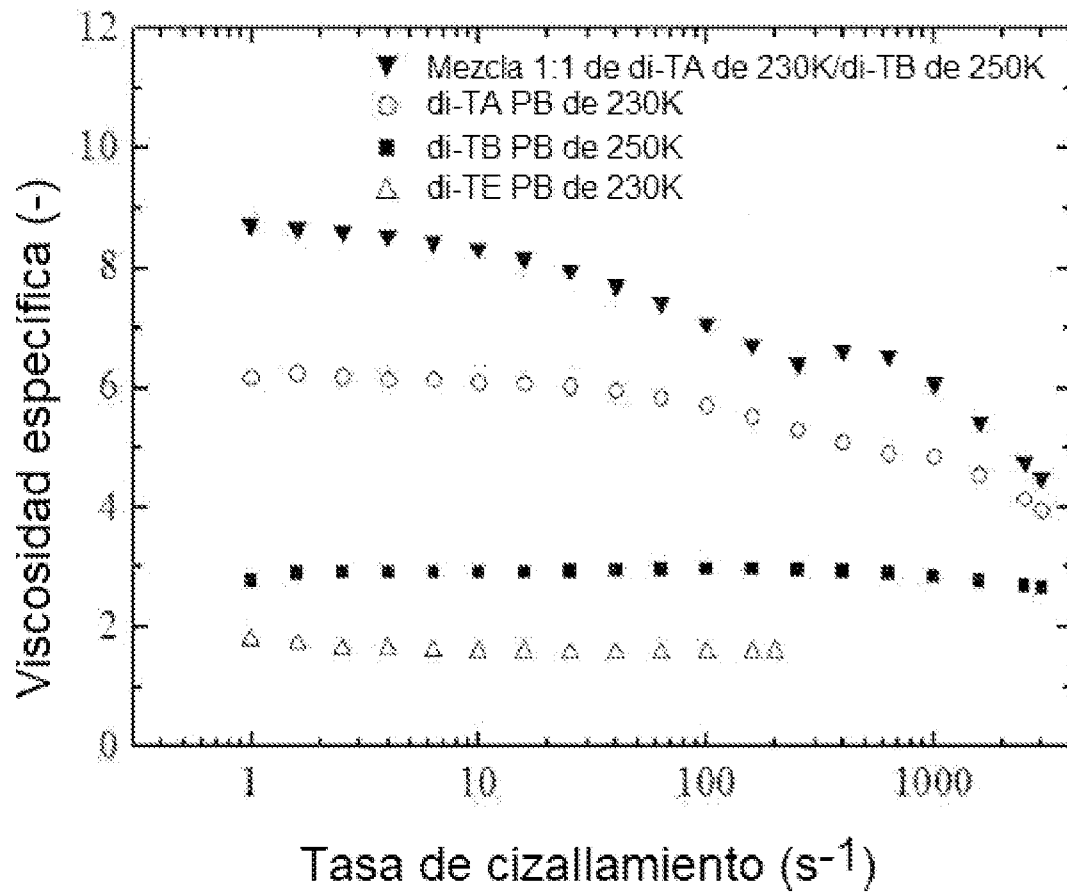


Fig. 33

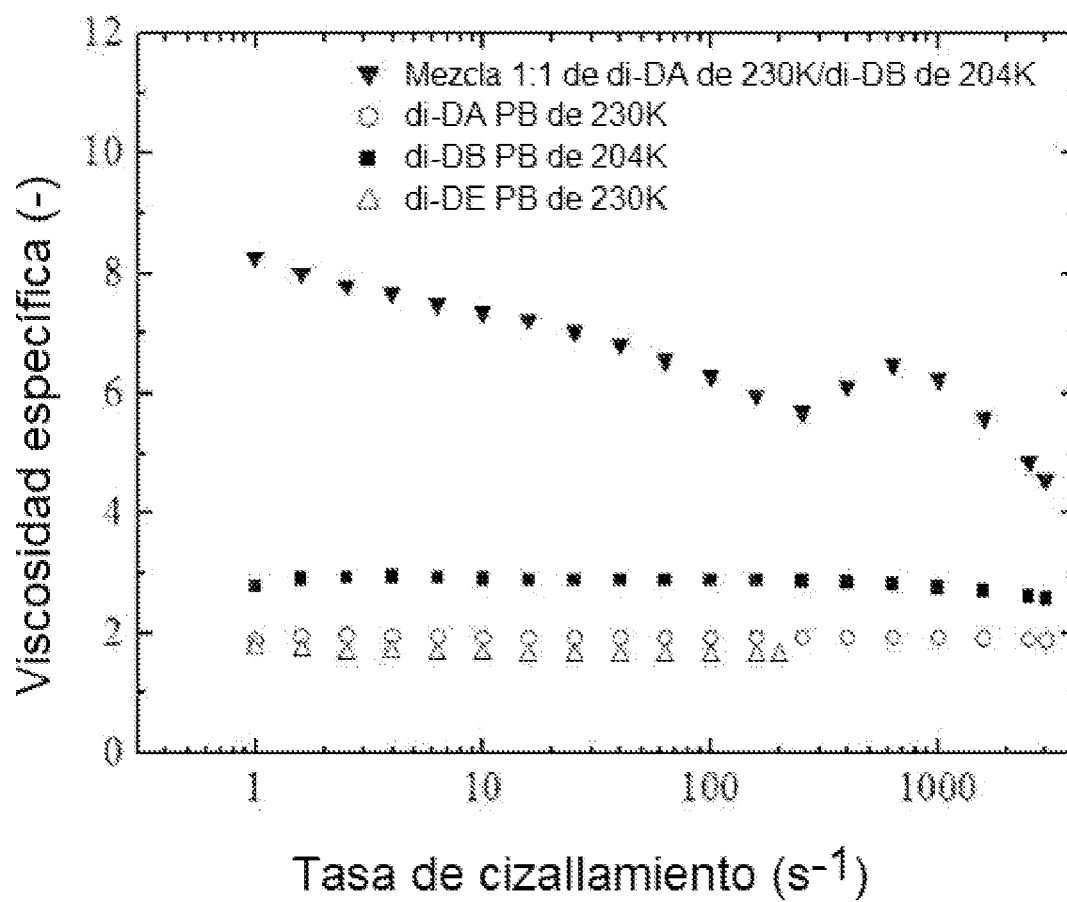


Fig. 34

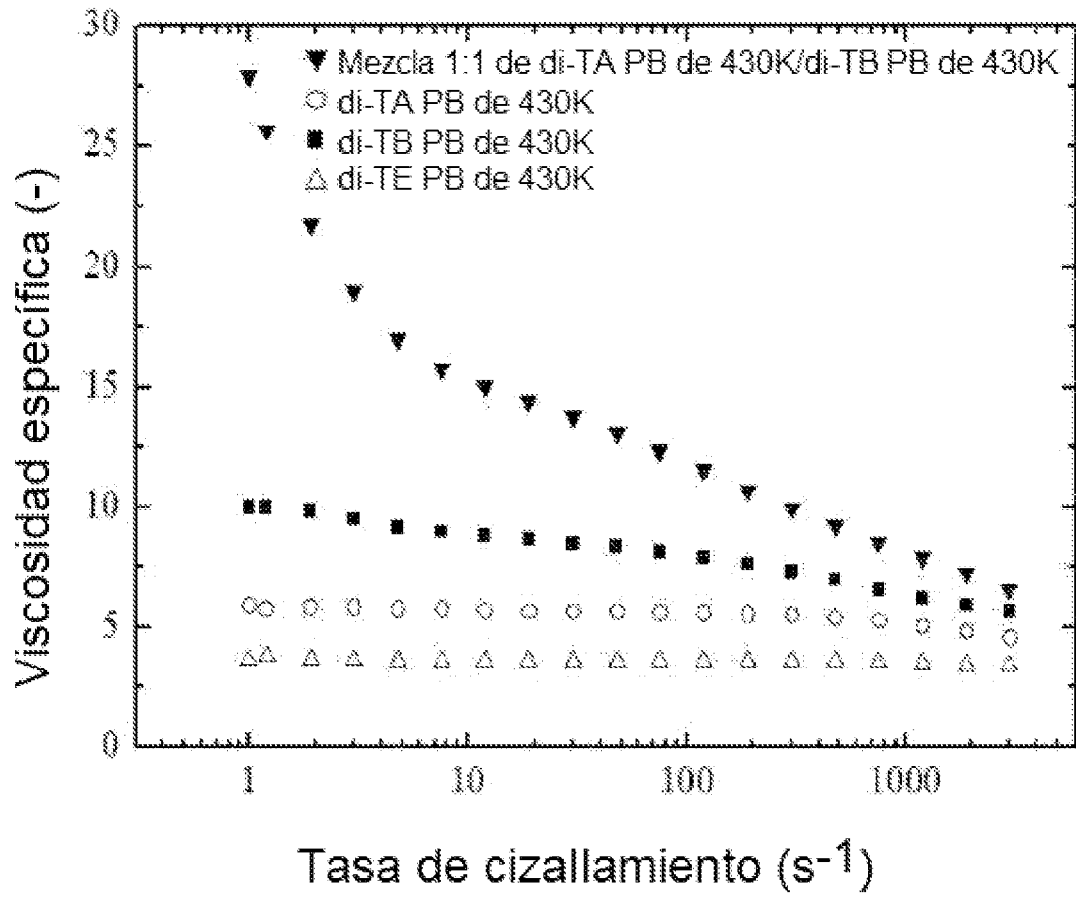


Fig. 35

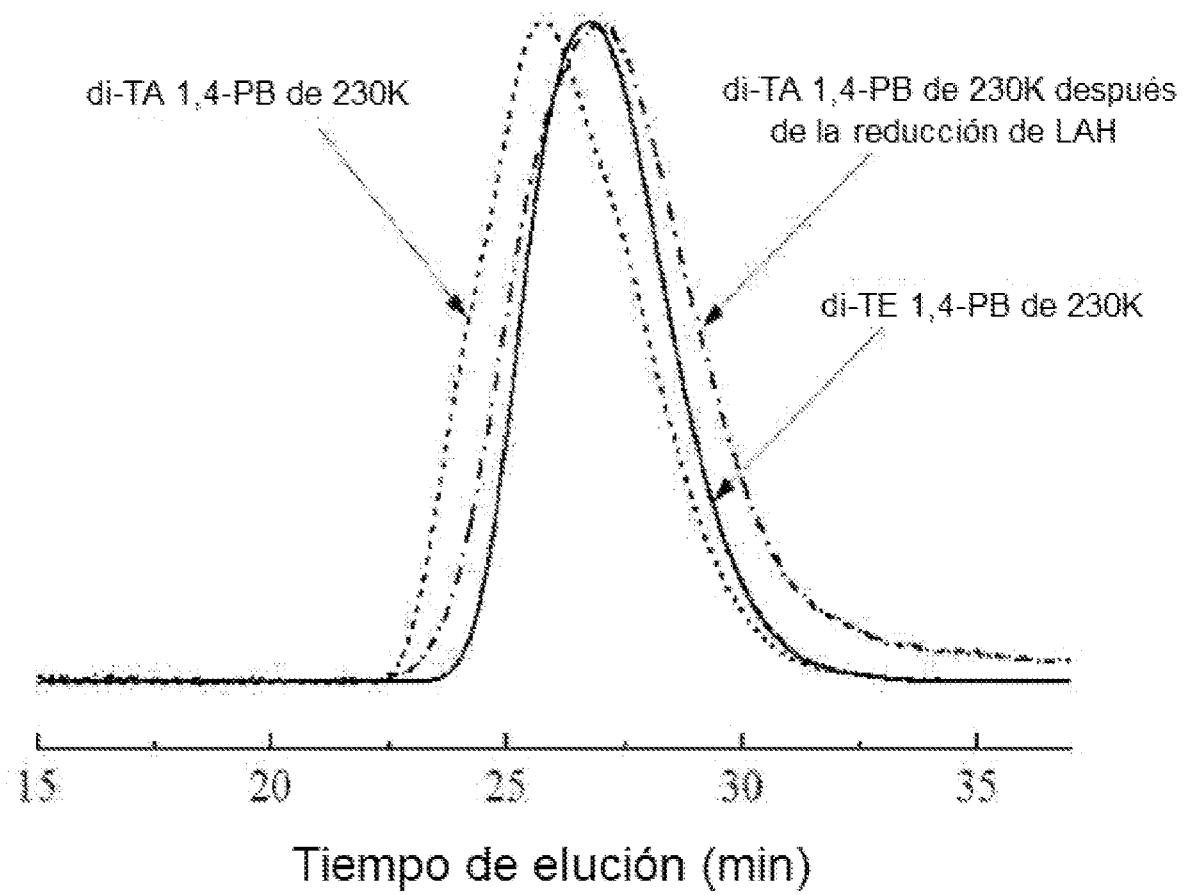


Fig. 36

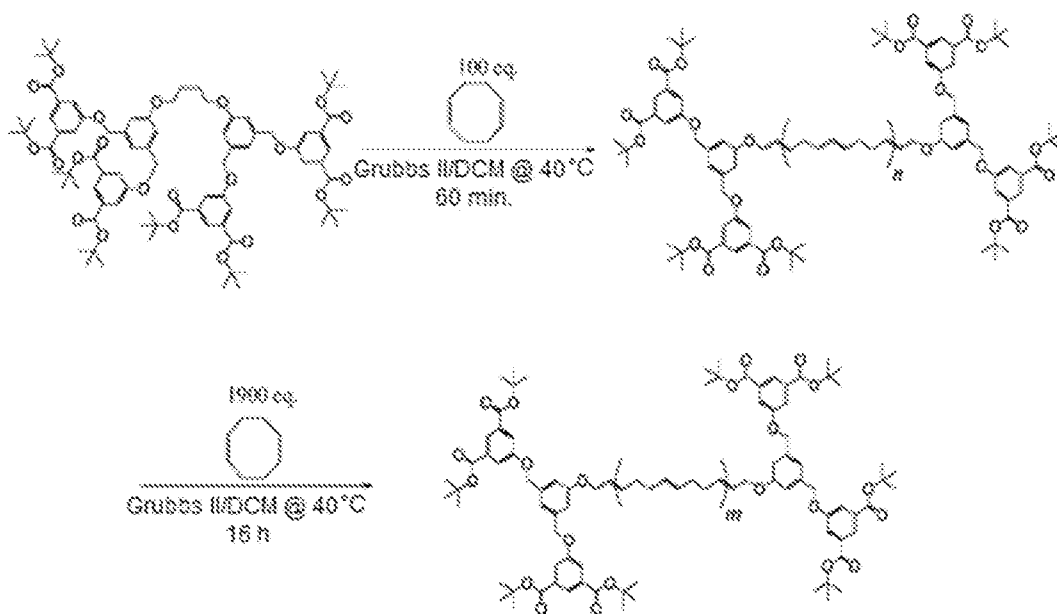
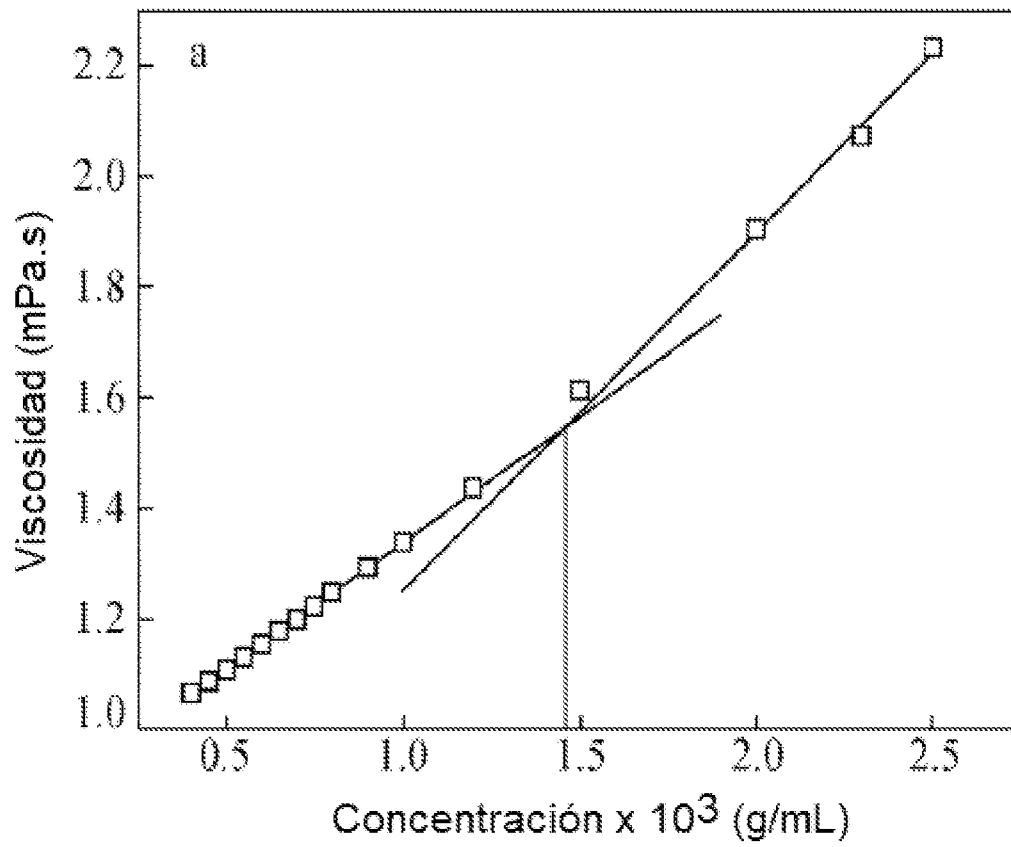


Fig. 37

**Fig. 38**

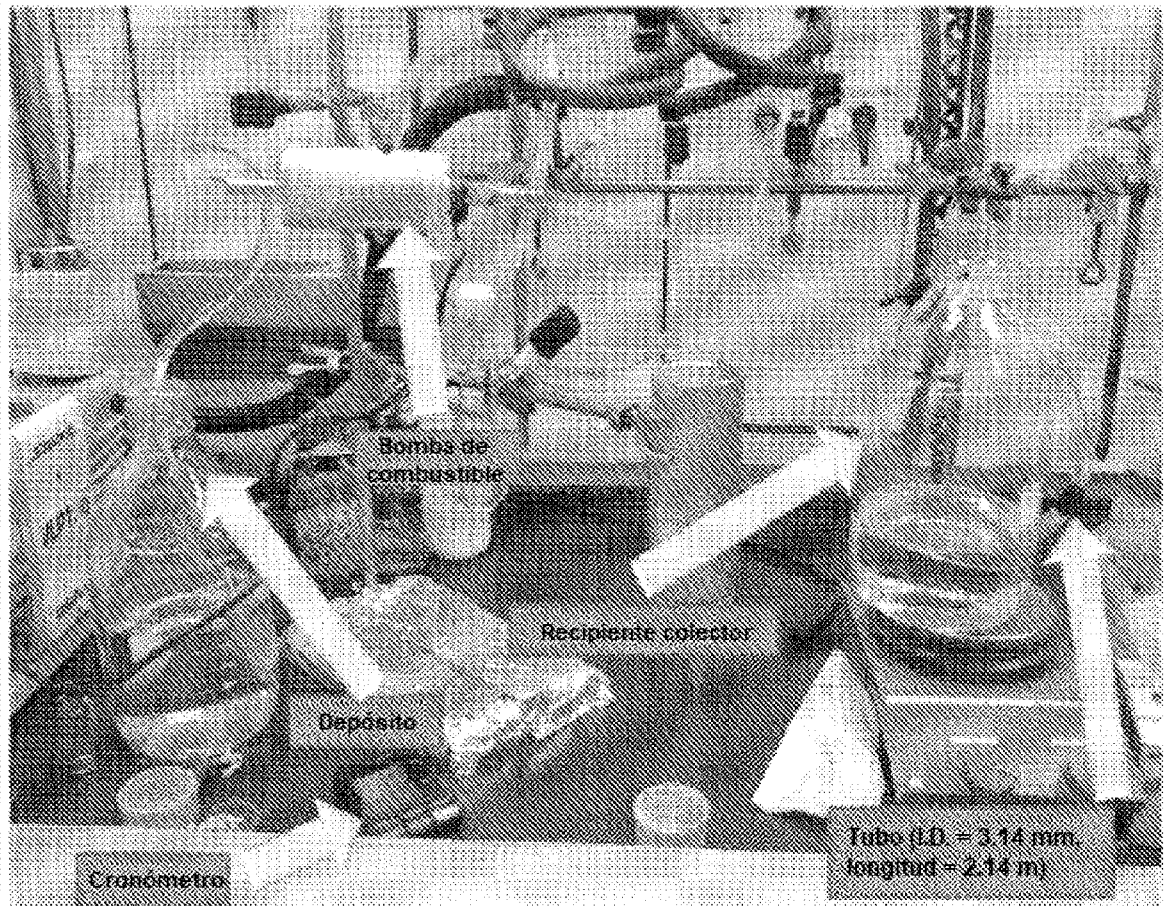


FIG. 39

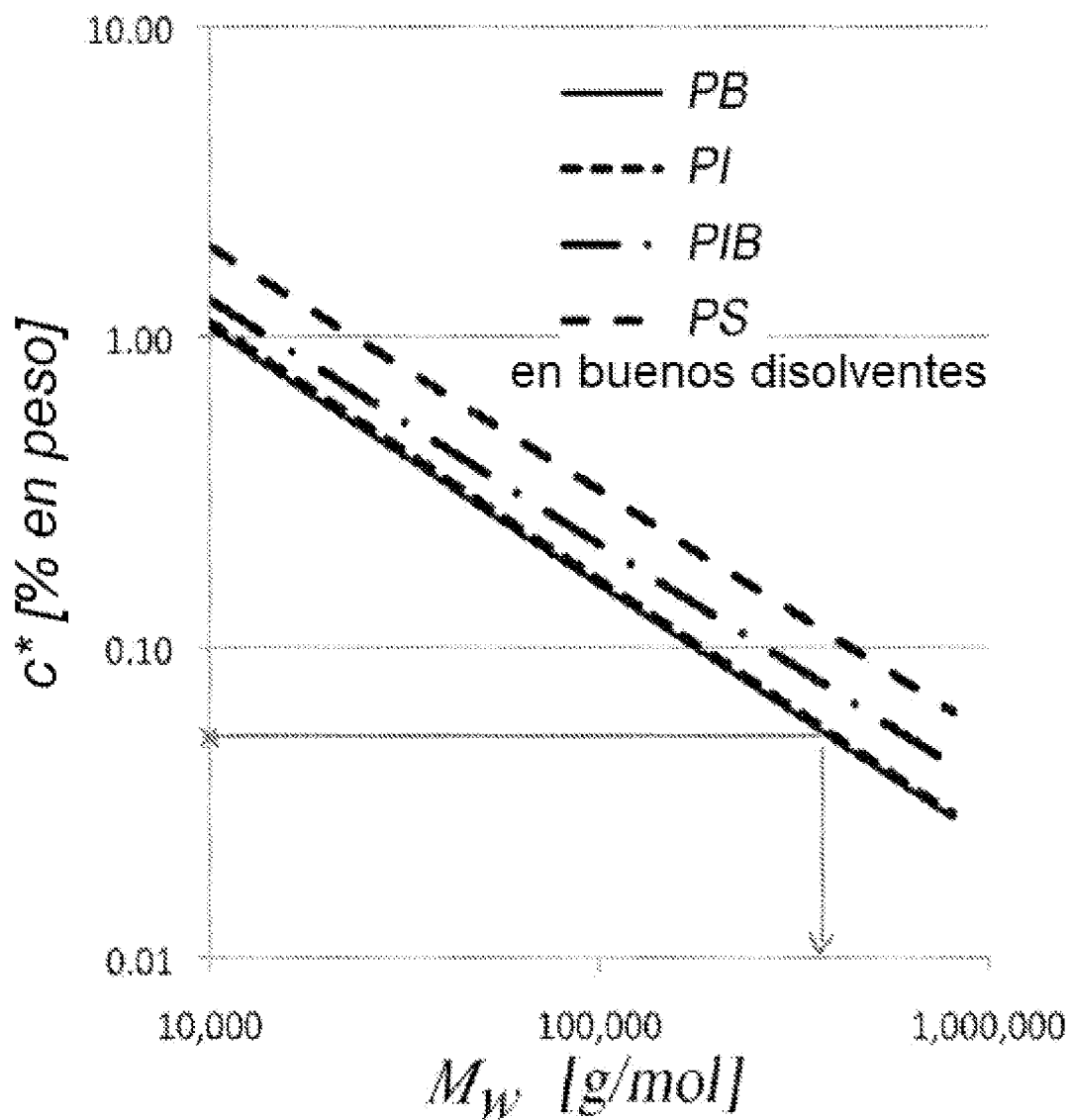


FIG. 40

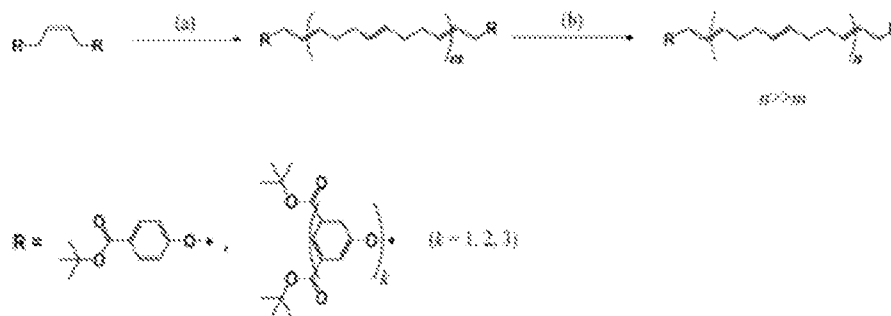


FIG. 41

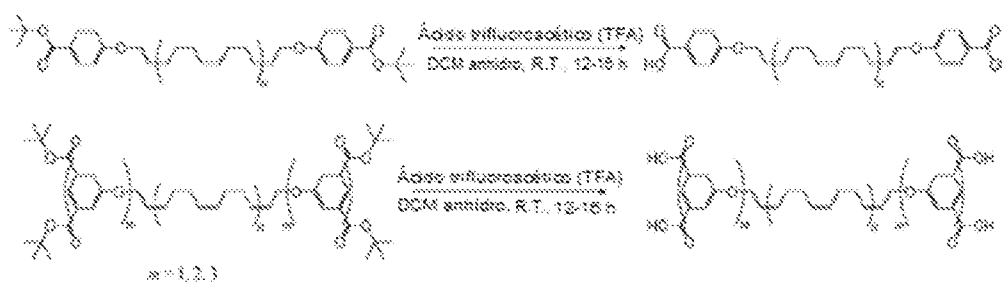


Figura 42

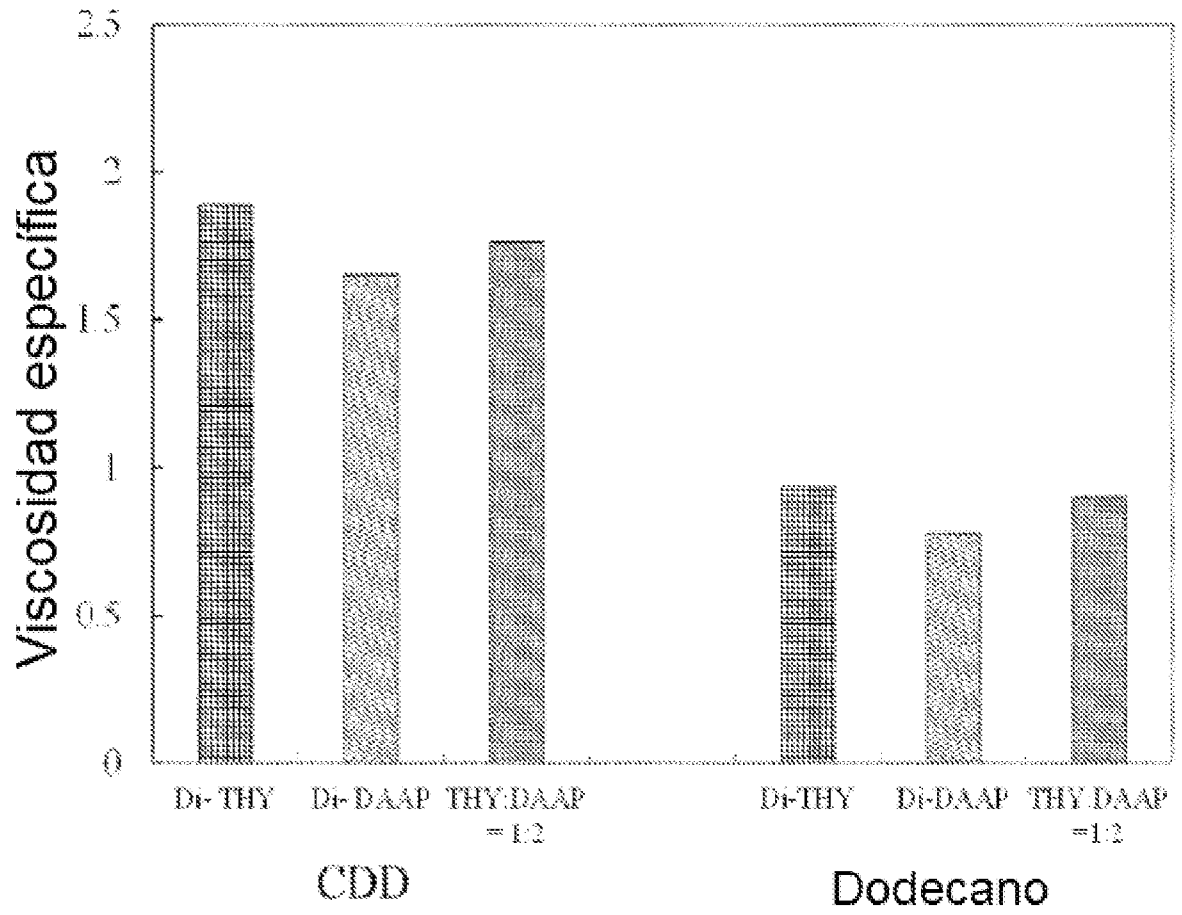


FIG. 43

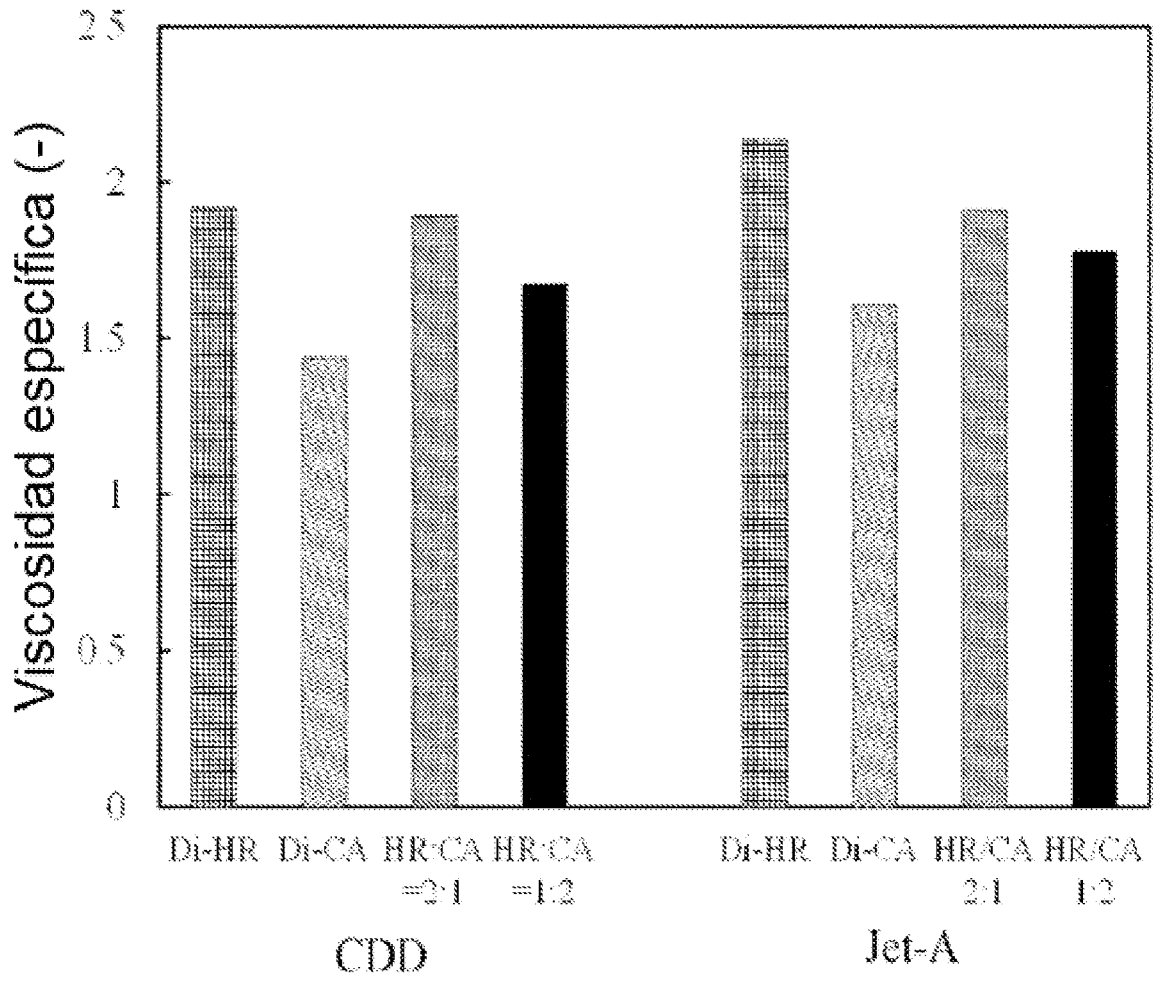


FIG. 44

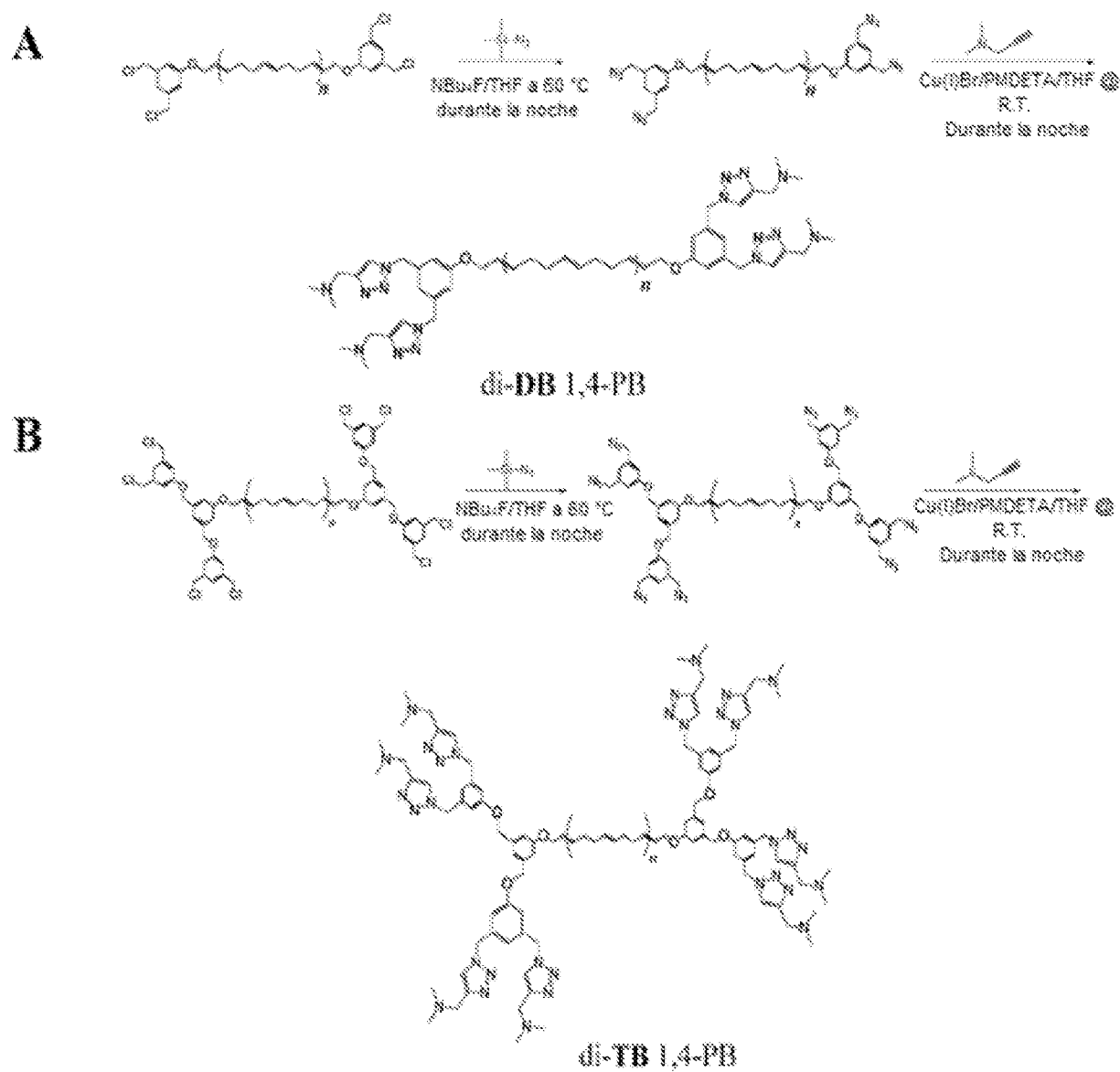


FIG. 45

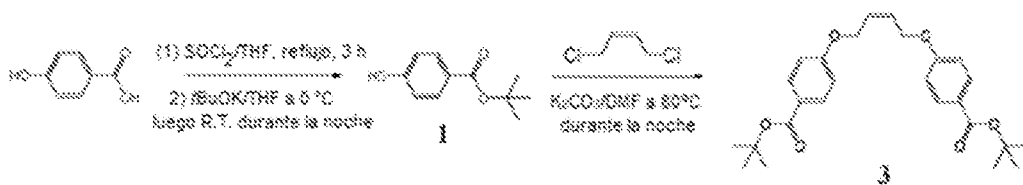


FIG. 46A

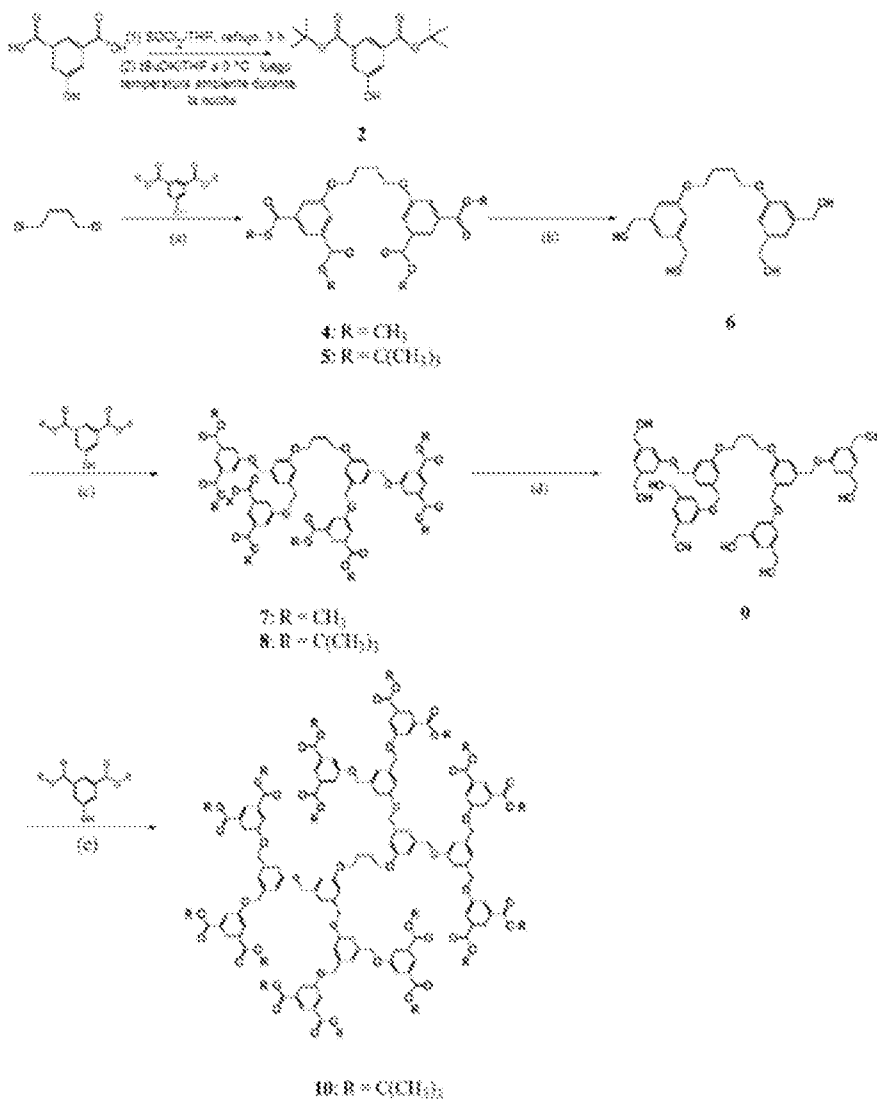


FIG. 46B