

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 483**

51 Int. Cl.:

C10M 145/14 (2006.01)

C10M 151/02 (2006.01)

C10M 153/02 (2006.01)

C10N 50/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2005 PCT/EP2005/000509**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2005 WO05108532**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2005 E 05701058 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 1753847**

54 Título: **Grasa lubricante con alta resistencia al agua**

30 Prioridad:

30.04.2004 US 834861

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

07.09.2018

73 Titular/es:

**EVONIK OIL ADDITIVES GMBH (100.0%)
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**SCHERER, MARKUS, DR.;
FISCHER, MATTHIAS;
MÜLLER, MICHAEL;
KINKER, BERNARD y
PAUKER, ALEXNDRA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 680 483 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

Grasa lubricante con alta resistencia al agua

5 La presente invención se refiere a una grasa lubricante con alta resistencia al agua.

Las grasas lubricantes se conocen en sí y se utilizan de múltiples maneras. Las grasas lubricantes, en lo sucesivo denominadas también "grasas", son sustancias de sólidas a semilíquidas, que se generan mediante la dispersión de un agente espesante en una sustancia lubricante líquida. Pueden estar contenidas otras sustancias aditivas (aditivos), que confieren propiedades especiales.

La consistencia de base de una grasa se determina por la combinación de líquido de base y agente espesante. El líquido de base es por regla general un aceite de base habitual en la industria de las sustancias lubricantes, por ejemplo aceite mineral, aceite sintético o aceite vegetal.

Como agentes espesantes se utilizan muy frecuentemente, sin embargo no exclusivamente, jabones metálicos sencillos. Además, sin embargo con menor frecuencia, se usan jabones metálicos complejos, arcilla modificada orgánicamente (bentonita) o poliurea. Desde el punto de vista físico, los agentes espesantes forman la fase sólida de la dispersión y determinan con ello, además del aceite de base, de manera decisiva las propiedades físicas/mecánicas de la grasa, tal como por ejemplo comportamiento a baja temperatura, resistencia al agua, punto de goteo o comportamiento de separación de aceite. Los expertos conocen las diferentes combinaciones de aceite de base y agente espesante y determinan el campo de utilización de la grasa en la aplicación técnica.

Últimamente, además de los agentes espesantes conocidos, se usan con mayor frecuencia polímeros. Estos provocan, además de un aumento de la viscosidad del aceite de base (acción como espesante), con frecuencia también una variación de la estructura del agente espesante inorgánico (acción como modificador de la estructura). La acción de polímeros como espesantes o mejoradores del índice de viscosidad ya está establecida desde hace tiempo en la industria de las sustancias lubricantes en aceites de base, por ejemplo aceites minerales, aceites sintéticos o aceites vegetales y son el estado de la técnica. Sin embargo, la utilización de polímeros y su acción en grasas es relativamente nueva y solo se documentan con pocos ejemplos en la bibliografía.

El documento US 3.476.532, Hartman, 4 de noviembre de 1969 describe complejos que contienen metal de polietileno oxidado, que contiene grupos oxígeno funcionales, por ejemplo grupos carbonilo, carboxilo o hidroxilo. El material puede aprovecharse para producir composiciones de tipo grasa lubricante. La composición consiste en una mezcla de polietileno oxidado y un agente complejante seleccionado de al menos sales metálicas bivalentes, ácidos grasos y complejos metálicos.

El documento US 3.705.853, Fau *et al*, 23 de septiembre de 1970 describe una grasa lubricante que consiste en un aceite mineral parafínico, un agente espesante de jabón de complejo de calcio y un terpolímero orgánico que consiste en el 65% de etileno, el 5% de comonomero de éster y el 0,01-3% de comonomero que contiene ácido con un índice de fusión de entre 0,5 y 200. Las grasas tienen una mejor resistencia al agua, medida con la prueba de lavado con agua según la norma ASTM D 1264.

El documento US 4.877.557, Kaneshige *et al.*, 31 de octubre de 1989 describe una composición de sustancia lubricante, que contiene un aceite lubricante sintético, un aditivo de protección frente al desgaste y un copolímero líquido, modificado, de etileno y alfa-olefina con un peso molecular promedio en número de entre 300 y 12000 g/mol.

El documento US 5.116.522, Brown *et al*, 23 de agosto de 1989 describe una composición de sustancia lubricante que consiste en copolímeros de etileno, un aceite lubricante, un agente espesante y un mejorador del índice de viscosidad. A este respecto, en el caso del copolímero de etileno se trata de un polímero de isobutileno o de un copolímero de etileno, butileno o isobutileno con una olefina C3 a C30. Como mejoradores del índice de viscosidad se usan copolímeros, que consisten en el 60-90% de etileno y el 40-10% de acetato de vinilo, acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo. La composición tiene una muy buena capacidad de adherencia a alta temperatura y reblandecimiento a baja temperatura.

El documento EP 806.469 y US 5.858.934, Wiggins *et al*, 8 de mayo de 1996 describen una composición de grasa lubricante biodegradable mejorada a partir de un aceite de base de base natural o a base de un triglicérido sintético, un aditivo de rendimiento que consiste en un alquifenol, un benzotriazol o en una amina aromática y un agente espesante que es el producto de reacción de un material a base de un metal y un ácido carboxílico o sus ésteres. Adicionalmente, la grasa lubricante puede contener igualmente un modificador de viscosidad, un mejorador del punto de solidificación o la combinación de ambos. No se entra más en detalle en la naturaleza del modificador de la viscosidad o del mejorador del punto de solidificación.

El documento US 6.300.288, Curtis *et al.*, 31 de marzo de 1994 describe una grasa lubricante que consiste en un aceite con una viscosidad típica para una sustancia lubricante, un polímero modificado con una funcionalidad ácido, que consiste en un copolímero de α -olefina/dieno o un copolímero de α -olefina/dieno hidrogenado, una especie

metálica, capaz de interactuar con la funcionalidad ácido del polímero para conseguir una asociación entre los grupos ácido, y un coagente espesante. La grasa lubricante tiene propiedades reológicas mejoradas. El coagente espesante y la especie metálica pueden configurar conjuntamente un material espesado, superbásico, en el caso especial un carboxilato superbásico.

5 El documento US 2.577.706 describe un agente lubricante, que contiene un mayor porcentaje de una grasa lubricante, que consiste esencialmente en un aceite lubricante, la sal de metal alcalino de un ácido orgánico como espesante y una pequeña cantidad, suficiente para mejorar la capacidad de resistencia contra el emulsionamiento de la grasa lubricante en agua, de un compuesto polimérico, conteniendo el compuesto polimérico unidades de repetición saponificables, seleccionadas de grupos carboxilo y éster de ácido carboxílico, de los que del 10% al 60% están saponificados por metales, seleccionados de metales alcalinos y alcalinotérreos.

15 En general, el uso de polímeros no funcionalizados, puramente poliolefinicos, se ha descrito suficientemente en la bibliografía, por ejemplo para poliisobutilenos (PIB) en Tribol. Schmierungstech. (1995), 42 (2), 92-96 y para polietilenos lineales, ramificados y parcialmente ramificados; polipropilenos isotácticos, poli-1-butenos y poli(4-metil-1-pentenos) en J. Synth. Lubric. 4 (1987).

20 El uso de copolímeros que varían de manera reactiva a base de copolímeros de olefina (OCP) estaba limitado hasta la fecha a pocos ejemplos y se describe entre otros en NLGI Spokesman, vol. 59, n.º 10, febrero de 1999.

25 El uso de poli(acrilatos de alquilo) y poli(metacrilatos de alquilo) (PAMA) como mejoradores del índice de viscosidad y mejoradores del punto de solidificación se conoce en la bibliografía y la técnica (Wilfried J. Bartz u.a., Schmierfette, expert-Verl., 2000, ISBN 3-8169-1533-7, Wilfried J. Bartz u.a. Additive für Schmierstoffe, expert-Verl., 1994, ISBN 3-8169-0916-7).

30 Según el estado de la técnica expuesto anteriormente, mediante la adición de polímeros a grasas lubricantes se mejoran determinados parámetros físicos, por ejemplo propiedades reológicas o la resistencia al agua de las grasas. Por otro lado debe retenerse que existe una necesidad permanente de mejorar adicionalmente estas propiedades. A este respecto, pretende conseguirse en particular un perfil de propiedades mejorado. A este respecto, la mejora de una propiedad, tal como por ejemplo la resistencia al agua, no debe estar asociada con un empeoramiento demasiado intenso de otras propiedades, tal como por ejemplo la manejabilidad o la homogeneidad.

35 En particular, las grasas lubricantes deben presentar una resistencia al agua especialmente alta, una consistencia excelente así como una alta homogeneidad.

40 Un objetivo adicional puede considerarse poner a disposición grasas lubricantes con propiedades de temperatura mejoradas. Así deben mejorarse en particular las propiedades a bajas temperaturas. Por lo demás, las grasas lubricantes deben poder utilizarse en un intervalo de temperaturas especialmente amplio.

45 Por tanto, un objetivo de la presente invención era crear una grasa lubricante con una homogeneidad especialmente alta.

50 Por lo demás, las grasas lubricantes deben poder producirse de manera económica. A este respecto, la producción debe poder tener lugar a gran escala, sin que para ello se necesiten instalaciones nuevas o constructivamente complejas.

55 Estos, así como otros objetivos no mencionados explícitamente, que sin embargo pueden derivarse o deducirse sin problemas de las relaciones discutidas en el presente documento de manera introductoria, se alcanzan mediante grasas lubricantes con todas las características de la reivindicación 1. Modificaciones convenientes de las grasas lubricantes según la invención se protegen en las reivindicaciones dependientes de la reivindicación 1. En cuanto al procedimiento para la producción así como al uso, las reivindicaciones 10 y 13 ofrecen una solución al objetivo en el que se basan.

60 Dado que una grasa lubricante, que comprende al menos un agente espesante y al menos un aceite lubricante, contiene al menos un mejorador de la estructura polimérico, que puede obtenerse mediante la polimerización de composiciones monoméricas, que consisten en

a) del 0 al 40% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de al menos un (met)acrilato de fórmula (I)



en la que R representa hidrógeno o metilo, R¹ significa un resto alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono,

- 5 b) del 40 al 99,99% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de al menos un (met)acrilato de fórmula (II)



- 10 en la que R representa hidrógeno o metilo, R² significa un resto alquilo lineal o ramificado con de 6 a 30 átomos de carbono,

- 15 c) del 0,01 al 5% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de monómeros que comprenden grupos ácido, comprendiendo al menos una parte de los monómeros según el componente c) al menos un grupo carboxilo,

d) del 0 al 59,99% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de comonómeros, y

- 20 la grasa lubricante comprende del 0,1 al 10% en peso de mejoradores de la estructura poliméricos, se consigue de una manera no predecible sin más poner a disposición grasas lubricantes, que presentan propiedades mejoradas.

Al mismo tiempo, mediante las grasas lubricantes según la invención pueden conseguirse una serie de ventajas adicionales. A estas pertenecen, entre otras:

- 25
- Las grasas lubricantes según la invención presentan una resistencia al agua muy alta.
 - Las grasas lubricantes según la invención muestran una buena homogeneidad. A este respecto, la consistencia de la grasa lubricante puede ajustarse en un amplio intervalo.

30

 - Las grasas lubricantes según la invención presentan propiedades de temperatura muy buenas. Así, las grasas lubricantes según la invención pueden utilizarse en un intervalo de temperatura especialmente amplio. Además, las propiedades a bajas temperaturas son excelentes.

35

 - Por lo demás, las grasas lubricantes según la invención pueden producirse posteriormente mediante la modificación de grasas lubricantes conocidas, añadiéndose a una grasa conocida un mejorador de la estructura polimérico. De este modo pueden evitarse en particular altos costes de almacenamiento. Por lo demás, puede reaccionarse rápidamente a los deseos de los clientes. A este respecto, la consistencia de la grasa lubricante solo varía ligeramente, mientras que la resistencia al agua aumenta enormemente.

40

 - Las grasas lubricantes de la presente invención pueden producirse de manera especialmente fácil y sencilla. A este respecto pueden utilizarse instalaciones a gran escala, habituales.

45

 - Por lo demás, en los procedimientos para la producción de las grasas lubricantes pueden utilizarse en particular componentes que pueden obtenerse comercialmente.

Las grasas lubricantes según la invención comprenden modificadores de la estructura poliméricos. Estos polímeros conducen en general a una mejora de la resistencia al agua. A este respecto, se asume que estos polímeros experimentan una interacción fisicoquímica con los agentes espesantes, por ejemplo las moléculas de jabón, sin que de este modo deba tener lugar una limitación.

50

Las mezclas, a partir de las que pueden obtenerse los mejoradores de la estructura poliméricos, pueden contener del 0 al 40% en peso, en particular del 0,5 al 20% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de al menos un (met)acrilato de fórmula (I)

55



en la que R representa hidrógeno o metilo, R¹ significa un resto alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono.

- 5 La expresión (met)acrilatos comprende metacrilatos y acrilatos así como mezclas de los dos. Estos monómeros son ampliamente conocidos. A este respecto, el resto alquilo puede ser lineal, cíclico o ramificado.

Ejemplos del componente a) son entre otros

- 10 (met)acrilatos, que se derivan de alcoholes saturados, tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de iso-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo y (met)acrilato de pentilo;

(met)acrilatos de cicloalquilo, tal como (met)acrilato de ciclopentilo;

- 15 (met)acrilatos, que se derivan de alcoholes insaturados, tal como (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo y (met)acrilato de vinilo.

- 20 Como componente adicional, las composiciones que deben polimerizarse para la producción de mejoradores de la estructura poliméricos preferidos contienen del 40 al 99,99% en peso, en particular del 55 al 95% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de al menos un (met)acrilato de fórmula (II)



- 25 en la que R representa hidrógeno o metilo, R² significa un resto alquilo lineal o ramificado con de 6 a 30 átomos de carbono.

A estos pertenecen, entre otros,

- 30 (met)acrilatos, que se derivan de alcoholes saturados, tal como (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexil, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de 2-terc-butilheptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 3-iso-propilheptilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de 5-metilundecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de 2-metildodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de 5-metiltridecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de 5-iso-propilheptadecilo, (met)acrilato de 4-terc-butiloctadecilo, (met)acrilato de 5-etiloctadecilo, (met)acrilato de 3-iso-propiloctadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilato de cetileicosilo, (met)acrilato de estearileicosilo, (met)acrilato de docosilo y/o (met)acrilato de eicosiltetracontilo;

- 40 (met)acrilatos de cicloalquilo, tal como (met)acrilato de 2,4,5-tri-t-butil-3-vinilciclohexilo, 2,3,4,5-tetra-t-butilciclohexil(met)acrilato;

(met)acrilatos, que se derivan de alcoholes insaturados, tal como por ejemplo (met)acrilato de oleílo;

- 45 (met)acrilatos de cicloalquilo, tal como (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de bornilo.

- 50 Los (met)acrilatos con un resto alcohol de cadena larga, en particular los compuestos según el componente (b), pueden obtenerse por ejemplo mediante la reacción de (met)acrilatos y/o los ácidos correspondientes con alcoholes grasos de cadena larga, generándose en general una mezcla de ésteres, tal como por ejemplo (met)acrilatos con restos alcohol con diferente longitud de cadena. A estos alcoholes grasos pertenecen, entre otros, Oxo Alcohol® 7911 y Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100 de Monsanto; Alphanol® 79 de ICI; Nafol® 1620, Alfol® 610 y Alfol® 810 de Sasol; Epal® 610 y Epal® 810 de Ethyl Corporation; Linevol® 79, Linevol® 911 y Dobanol® 25L de Shell AG; Lial 125 de Sasol; los tipos Dehydax® y Lorol® de Cognis.

- 60 Según un aspecto especial de la presente invención, la mezcla para la producción de mejoradores de la estructura poliméricos preferidos presenta al menos el 60% en peso, preferiblemente al menos el 70% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de monómeros según la fórmula (II).

En general se prefieren los metacrilatos con respecto a los acrilatos.

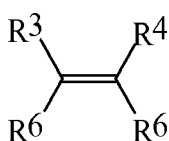
Según un aspecto especial de la presente invención se utilizan preferiblemente mezclas de (met)acrilatos de alquilo de cadena larga según el componente b), presentando las mezclas al menos un (met)acrilato con de 6 a 15 átomos de carbono en el resto alcohol así como al menos un (met)acrilato con de 16 a 30 átomos de carbono en el resto alcohol. Preferiblemente, el porcentaje de los (met)acrilatos con de 6 a 15 átomos de carbono en el resto alcohol se encuentra en el intervalo de desde el 20 hasta el 95% en peso, con respecto al peso de la composición monomérica para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos. El porcentaje de los (met)acrilatos con de 16 a 30 átomos de carbono en el resto alcohol se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde el 0,5 hasta el 60% en peso, con respecto al peso de la composición monomérica para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos.

El componente c) de la composición que debe usarse para la producción de mejoradores de la estructura poliméricos preferidos comprende en particular monómeros que comprenden grupos ácido o sus sales.

Sales preferidas son en particular las sales de metales alcalinos, tal como por ejemplo las sales de litio, de sodio y/o de potasio; las sales de metales alcalinotérreos, tal como por ejemplo las sales de calcio y/o de bario, así como las sales de aluminio y las sales de amonio.

El porcentaje de los componentes c) asciende en general a del 0,01 al 5% en peso, preferiblemente del 0,1 al 5% en peso y de manera especialmente preferible del 0,5 a 5% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos.

En el mundo técnico se conocen monómeros que comprenden grupos ácido. Estos pueden representarse de manera múltiples mediante la fórmula (III)



(III),

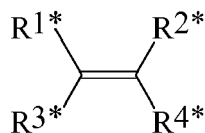
en la que R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, CN, grupos alquilo lineales o ramificados con de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 6 y de manera especialmente preferible de 1 a 4 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con de 1 a $(2n+1)$ átomos de halógeno, siendo n el número de los átomos de carbono del grupo alquilo (por ejemplo CF_3), grupos alqueno o alquino lineales o ramificados, α , β -insaturados, con de 2 a 10, preferiblemente de 2 a 6 y de manera especialmente preferible de 2 a 4 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con de 1 a $(2n-1)$ átomos de halógeno, preferiblemente cloro, siendo n el número de los átomos de carbono del grupo alquilo, por ejemplo $\text{CH}_2=\text{CCl}$ -, grupos cicloalquilo con de 3 a 8 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con de 1 a $(2n-1)$ átomos de halógeno, preferiblemente cloro, siendo n el número de los átomos de carbono del grupo cicloalquilo; grupos arilo con de 6 a 24 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con de 1 a $(2n-1)$ átomos de halógeno, preferiblemente cloro, y/o grupos alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono, siendo n el número de los átomos de carbono del grupo arilo; COOR^7 , en la que R^7 es independientemente hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo y/o aluminio, un grupo amonio con hasta 20 átomos de carbono o un grupo alquilo con de 1 a 40 átomos de carbono;

R^5 y R^6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno (preferiblemente flúor o cloro), grupos alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono y COOR^7 , en la que R^7 es independientemente hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio con hasta 20 átomos de carbono o un grupo alquilo con de 1 a 40 átomos de carbono, en la que R^7 es hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo y/o aluminio o un grupo alquilo con de 1 a 40 átomos de carbono, o R^5 y R^6 pueden formar conjuntamente un grupo de fórmula $(\text{CH}_2)_n$, que puede estar sustituido con de 1 a $2n'$ átomos de halógeno o grupos alquilo C_1 a C_4 , o de fórmula $\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{C}(=\text{O})$, siendo n' de 2 a 6, preferiblemente 3 o 4 y pudiendo ser Y NR^8 , S u O , preferiblemente O , siendo R^8 hidrógeno, grupos alquilo o arilo lineales o ramificados con de 1 a 20 átomos de carbono; siendo al menos 2 de los restos R^3 , R^4 , R^5 y R^6 hidrógeno o halógeno y comprendiendo al menos uno de los restos R^3 , R^4 , R^5 y R^6 al menos un grupo de fórmula $-\text{COOM}$, en la que M representa hidrógeno.

Estos compuestos pueden copolimerizarse en general con los monómeros según el componente a), b) y d). A estos pertenecen entre otros los compuestos etilénicamente insaturados, tal como por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, monoéster del ácido fumárico, pudiendo comprender el resto alcohol en general de 1 a 30 átomos de carbono, ácido maleico, monoéster del ácido maleico, pudiendo comprender el resto alcohol en general de 1 a 30 átomos de carbono, ácido vinilbenzoico y estirenos sulfonados, tal como ácido estirenosulfónico. Por lo demás pueden utilizarse las sales derivadas de estos ácidos, en particular las sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y/o de aluminio.

El componente d) de la composición que debe usarse para la producción de mejoradores de la estructura poliméricos preferidos comprende en particular monómeros etilénicamente insaturados, que pueden copolimerizarse con los monómeros según los componentes a) a c).

- 5 Sin embargo, comonómeros especialmente adecuados para la polimerización según la presente invención son los que corresponden a la fórmula:



- 10 en la que R^{1*} y R^{2*} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, CN, grupos alquilo lineales o ramificados con de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 6 y de manera especialmente preferible de 1 a 4 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con de 1 a (2n+1) átomos de halógeno, siendo n el número de los átomos de carbono del grupo alquilo (por ejemplo CF₃), grupos alqueno o alquino lineales o ramificados α, β-insaturados, con de 2 a 10, preferiblemente de 2 a 6 y de manera especialmente preferible de 2 a 4 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con de 1 a (2n-1) átomos de halógeno, preferiblemente cloro, siendo n el número de los átomos de carbono del grupo alquilo, por ejemplo CH₂=CCl-, grupos cicloalquilo con de 3 a 8 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con de 1 a (2n-1) átomos de halógeno, preferiblemente cloro, siendo n el número de los átomos de carbono del grupo cicloalquilo; grupos arilo con de 6 a 24 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con de 1 a (2n-1) átomos de halógeno, preferiblemente cloro, y/o grupos alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono, siendo n el número de los átomos de carbono del grupo arilo; COOR^{9*}, en la que R^{9*} es un grupo alquilo con de 1 a 40 átomos de carbono; C(=Y*)R^{5*}, C(=Y*)NR^{6*}R^{7*}, Y*C(=Y*)R^{5*}, SO₂R^{5*}, OSO₂R^{5*}, NR^{8*}SO₂R^{5*}, PR^{5*}₂, P(=Y*)R^{5*}₂, Y*PR^{5*}₂, Y*P(=Y*)R^{5*}₂, NR^{8*}₂, que puede estar cuaternizado con un grupo R^{8*}, arilo o heterocíclico adicional, pudiendo ser Y* NR^{8*}, S u O, preferiblemente O; R^{5*} es un grupo alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono, un alquilitio con de 1 a 20 átomos de carbono, OR^{10*} (R^{10*} es hidrógeno o un metal alcalino), alcoxi con de 1 a 20 átomos de carbono, ariloxi o heterocícliciloxi; R^{6*} y R^{7*} son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono, o R^{6*} y R^{7*} pueden formar conjuntamente un grupo alquileno con de 2 a 7, preferiblemente de 2 a 5 átomos de carbono, formando un anillo de 3 a 8 miembros, preferiblemente de 3 a 6 miembros, y siendo R^{8*} hidrógeno, grupos alquilo o arilo lineales o ramificados con de 1 a 20 átomos de carbono;
- 20 R^{3*} y R^{4*} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno (preferiblemente flúor o cloro), grupos alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono y COOR^{9*}, en la que R^{9*} es un grupo alquilo con de 1 a 40 átomos de carbono, o R^{3*} y R^{4*} pueden formar conjuntamente un grupo de fórmula (CH₂)_{n'}, que pueden estar sustituidos con de 1 a 2n' átomos de halógeno o grupos alquilo C₁ a C₄, o de fórmula C(=O)-Y*-C(=O), siendo n' de 2 a 6, preferiblemente 3 o 4 y siendo Y* tal como se definió anteriormente; y siendo al menos 2 de los restos R^{1*}, R^{2*}, R^{3*} y R^{4*} hidrógeno o halógeno.

A estos pertenecen entre otros:

- 40 (met)acrilatos de arilo, tal como metacrilato de bencilo o metacrilato de fenilo, pudiendo los restos arilo en cada caso no estar sustituidos o estar sustituidos hasta cuatro veces;

metacrilatos de alcoholes halogenados, tal como metacrilato de 2,3-dibromopropilo, metacrilato de 4-bromofenilo, metacrilato de 1,3-dicloro-2-propilo, metacrilato de 2-bromoetilo, metacrilato de 2-yodoetilo, metacrilato de clorometilo;

- 45 halogenuros de vinilo, tal como por ejemplo cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno;

ésteres vinílicos, tal como acetato de vinilo;

- 50 estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral, tal como por ejemplo α-metilestireno y α-etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo, tal como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados, tal como por ejemplo monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos;

- 55 compuestos de vinilo heterocíclicos, tal como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados,
- 60 viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados;

vinil e isoprenil éteres;

derivados del ácido maleico, tal como por ejemplo los diésteres del ácido maleico, pudiendo comprender el resto alcohol en general de 1 a 30 átomos de carbono, anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido metilmaleico, maleinimida, metilmaleinimida;

derivados del ácido fumárico, tal como por ejemplo los diésteres del ácido fumárico, pudiendo comprender el resto alcohol en general de 1 a 30 átomos de carbono;

dienos, tal como por ejemplo divinilbenceno.

De manera especialmente preferible, las composiciones para la producción de mejoradores de la estructura preferidos comprenden comonomeros según el componente d), que pueden representarse mediante la fórmula (IV),



en la que R es independientemente hidrógeno o metilo, R⁹ es independientemente un grupo que comprende de 2 a 1000 átomos de carbono con al menos un heteroátomo, X es independientemente un átomo de azufre o de oxígeno o un grupo de fórmula NR¹⁰, en la que R¹⁰ representa independientemente hidrógeno o un grupo con de 1 a 20 átomos de carbono y n un número entero mayor o igual a 3.

El resto R⁹ representa un grupo que comprende de 2 a 1000, en particular de 2 a 100, preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono. La expresión "grupo que presenta de 2 a 1000 átomos de carbono" identifica restos de compuestos orgánicos con de 2 a 1000 átomos de carbono. Comprende grupos aromáticos y heteroaromáticos así como grupos alquilo, cicloalquilo, alcoxi, cicloalcoxi, alqueno, alcanóilo, alcoxycarbonilo así como grupos heteroalifáticos. A este respecto, dichos grupos pueden estar ramificados o no ramificados. Por lo demás, estos grupos pueden presentar sustituyentes habituales. Los sustituyentes son, por ejemplo, grupos alquilo lineales y ramificados con de 1 a 6 átomos de carbono, tal como por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, 2-metilbutilo o hexilo; grupos cicloalquilo, tal como por ejemplo ciclopentilo y ciclohexilo; grupos aromáticos, tal como fenilo o naftilo; grupos amino, grupos éter, grupos éster así como halogenuros.

Según la invención los grupos aromáticos identifican restos de compuestos aromáticos de uno o varios núcleos con preferiblemente de 6 a 20, en particular de 6 a 12 átomos de C. Los grupos heteroaromáticos identifican restos arilo, en los que al menos un grupo CH está sustituido por N y/o al menos dos grupos CH adyacentes están sustituidos por S, NH u O, presentando los grupos heteroaromáticos de 3 a 19 átomos de carbono.

Los grupos aromáticos o heteroaromáticos preferidos según la invención se derivan de benceno, naftalina, bifenilo, difenil éter, difenilmetano, difenildimetilmetano, bisfenona, difenilsulfona, tiofeno, furano, pirrol, tiazol, oxazol, imidazol, isotiazol, isoxazol, pirazol, 1,3,4-oxadiazol, 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-tiadiazol, 1,3,4-triazol, 2,5-difenil-1,3,4-triazol, 1,2,5-trifenil-1,3,4-triazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3-triazol, 1,2,3,4-tetrazol, benzo[b]tiofeno, benzo[b]furano, indol, benzo[c]tiofeno, benzo[c]furano, isoindol, benzoxazol, benzotiazol, bencimidazol, bencisoxazol, bencisotiazol, benzopirazol, benzotiadiazol, benzotriazol, dibenzofurano, dibenzotiofeno, carbazol, piridina, bupiridina, pirazina, pirazol, pirimidina, piridazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina, 1,2,4,5-triazina, tetrazina, quinolina, isoquinolina, quinoxalina, quinazolina, cinnolina, 1,8-naftiridina, 1,5-naftiridina, 1,6-naftiridina, 1,7-naftiridina, ftalazina, piridopirimidina, purina, pteridina o quinolizina, 4H-quinolizina, difenil éter, antraceno, benzopirrol, benzooxatiadiazol, benzooxadiazol, benzopiridina, benzopirazina, benzopirazidina, benzopirimidina, benzotriazina, indolizina, piridopiridina, imidazopirimidina, pirazinopirimidina, carbazol, aciridina, fenazina, benzoquinolina, fenoxazina, fenotiazina, acridizina, benzopteridina, fenantrolina y fenantreno, que dado el caso también pueden estar sustituidos.

A los grupos alquilo preferidos pertenecen el grupo resto, etilo, propilo, isopropilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo, terc-butilo, pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, nonilo, 1-decilo, 2-decilo, undecilo, dodecilo, pentadecilo y el grupo eicosilo.

A los grupos cicloalquilo preferidos pertenecen el grupo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y el ciclooctilo, que dado el caso están sustituidos con grupos alquilo ramificados o no ramificados.

A los grupos alqueno preferidos pertenecen el grupo vinilo, alilo, 2-metil-2-propeno, 2-butenilo, 2-pentenilo, 2-decenilo y el grupo 2-eicosenilo.

A los grupos alquino preferidos pertenecen el grupo etinilo, propargilo, 2-metil-2-propino, 2-butinilo, 2-pentinilo y el grupo 2-decinilo.

A los grupos alcanoílo preferidos pertenecen el grupo formilo, acetilo, propionilo, 2-metilpropionilo, butirilo, valeroílo, pivaloílo, hexanoílo, decanoílo y dodecanoílo.

5 A los grupos alcoxicarbonilo preferidos pertenecen el grupo metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, butoxicarbonilo, terc-butoxicarbonilo, grupo hexiloxicarbonilo, 2-metilhexiloxicarbonilo, deciloxicarbonilo o dodeciloxicarbonilo.

10 A los grupos alcoxi preferidos pertenecen los grupos alcoxi, cuyo resto de hidrocarburo es uno de los grupos alquilo preferidos mencionados anteriormente.

A los grupos cicloalcoxi preferidos pertenecen grupos cicloalcoxi, cuyo resto de hidrocarburo es uno de los grupos cicloalquilo preferidos mencionados anteriormente.

15 A los heteroátomos preferidos, que están contenidos en el resto R^{10} , pertenecen entre otros el oxígeno, nitrógeno, azufre, boro, silicio y fósforo.

20 Según una forma de realización especial de la presente invención, el resto R^8 en la fórmula (IV) presenta al menos un grupo de fórmula $-OH$ o $-NR^{10}R^{10}$, en la que R^{10} comprende independientemente hidrógeno o un grupo con de 1 a 20 átomos de carbono.

Preferiblemente, el grupo X en la fórmula (IV) puede presentarse mediante la fórmula NH.

25 La razón en número de heteroátomos con respecto a átomos de carbono en el resto R^9 de fórmula (IV) puede encontrarse en intervalos amplios. Preferiblemente, está razón se encuentra en el intervalo de desde 1:1 hasta 1:10, en particular de 1:1 a 1:5 y de manera especialmente preferible de 1:2 a 1:4.

30 El resto R^9 de fórmula (IV) comprende de 2 a 1000 átomos de carbono. Según un aspecto especial, el resto R^9 presenta como máximo 10 átomos de carbono.

A los comonomeros especialmente preferidos pertenecen, entre otros,

35 (met)acrilatos de hidroxialquilo, tal como metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3,4-dihidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexanodiol, (met)acrilato de 1,10-decanodiol;

40 metacrilatos que contienen carbonilo, tal como metacrilato de 2-carboxietilo, metacrilato de carboximetilo, metacrilato de oxazolidinietilo, N-(metacrililoiloxi)formamida, metacrilato de acetonoilo, N-metacrililoilmorfolina, N-metacrililoil-2-pirrolidinona, N-(2-metacrililoiloxietil)-2-pirrolidinona, N-(3-metacrililoiloxipropil)-2-pirrolidinona, N-(2-metacrililoiloxipentadecil)-2-pirrolidinona, N-(3-metacrililoiloxiheptadecil)-2-pirrolidinona, dimetacrilatos de glicol, tal como metacrilato de 1,4-butanodiol, metacrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-etoxietoximetilo, metacrilato de 2-etoxietilo;

45 metacrilatos de éter-alcoholes, tal como metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de viniloxietoxietilo, metacrilato de metoxietoxietilo, metacrilato de 1-butoxipropilo, metacrilato de 1-metilo-(2-vinilo)etilo, metacrilato de ciclohexiloximetilo, metacrilato de metoximetoxietilo, metacrilato de benciloximetilo, metacrilato de furfurilo, metacrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-etoxietoximetilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de aliloximetilo, metacrilato de 1-etoxibutilo, metacrilato de metoximetilo, metacrilato de 1-etoxietilo, metacrilato de etoximetilo y (met)acrilatos etoxilados, que presentan preferiblemente de 1 a 20, en particular de 2 a 8 grupos etoxi;

50 (met)acrilatos de aminoalquilo y aminoalquil(met)acrilatoamida, tal como N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida, metacrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de 3-dietilaminopentilo, (met)acrilato de 3-dibutilaminohexadecilo;

55 nitrilos del ácido (met)acrílico y otros metacrilatos que contienen nitrógeno, tal como N-(metacrililoiloxietil)diisobutilcetimina, N-(metacrililoiloxietil)dihexadecilcetimina, metacrililoilamidoacetónitrilo, 2-metacrililoiloxietilmetilcianuro, metacrilato de cianometilo;

60 (met)acrilatos heterocíclicos, tal como (met)acrilato con 2-(1-imidazolil)etilo, (met)acrilato 2-(4-morfolinil)etilo y 1-(2-metacrililoiloxietil)-2-pirrolidón;

metacrilatos de oxiranilo, tal como 2,3-epoxibutilmetacrilato, 3,4-epoxibutilmetacrilato, 10,11-epoxiundecilmetacrilato, 2,3-epoxiciclohexilmetacrilato, 10,11-epoxihexadecilmetacrilato;

metacrilato de glicidilo;

65

metacrilatos que contienen azufre, tal como metacrilato de etilsulfinitilo, metacrilato de 4-tiocianatobutilo, metacrilato de etilsulfoniltilo, tiocianato-metilmacrilato, metacrilato de metilsulfinitilmetilo, sulfuro de bis(metacrililoiloxietilo);

- 5 metacrilatos que contienen fósforo, boro y/o silicio, tal como metacrilato de 2-(dimetilfosfato)propilo, metacrilato de 2-(etilenfosfito)propilo, metacrilato de dimetilfosfinometilo, metacrilato de dimetilfosfonoetilo, fosfonato de dietilmacrilato, metacrilato de dipropilo, metacrilato de 2-(dibutilfosfono)etilo, borato de 2,3-butilenmetacrilato, metildietoximetacrilato, dietilfosfatoetilmacrilato.

- 10 Estos monómeros pueden utilizarse individualmente o como mezcla.

Los (met)acrilatos etoxilados pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la transesterificación de (met)acrilatos de alquilo con alcoholes etoxilados, que presentan de manera especialmente preferible de 1 a 20, en particular de 2 a 8 de grupos etoxi. El resto hidrófobo de los alcoholes etoxilados puede comprender preferiblemente de 1 a 40, en particular de 4 a 22 átomos de carbono, pudiendo utilizarse restos alcohol lineales así como ramificados. Según una forma de realización preferida adicional, los (met)acrilatos etoxilados presentan un grupo OH.

- 20 Ejemplos de etoxilatos comerciales, a lo que puede recurrirse para la producción de (met)acrilatos etoxilados, son éteres de las marcas Lutensol[®] A, en particular Lutensol[®] A 3 N, Lutensol[®] A 4 N, Lutensol[®] A 7 N y Lutensol[®] A 8 N, éteres de las marcas Lutensol[®] TO, en particular Lutensol[®] TO 2, Lutensol[®] TO 3, Lutensol[®] TO 5, Lutensol[®] TO 6, Lutensol[®] TO 65, Lutensol[®] TO 69, Lutensol[®] TO 7, Lutensol[®] TO 79, Lutensol[®] 8 y Lutensol[®] 89, éteres de las marcas Lutensol[®] AO, en particular Lutensol[®] AO 3, Lutensol[®] AO 4, Lutensol[®] AO 5, Lutensol[®] AO 6, Lutensol[®] AO 7, Lutensol[®] AO 79, Lutensol[®] AO 8 y Lutensol[®] AO 89, éteres de las marcas Lutensol[®] ON, en particular Lutensol[®] ON 30, Lutensol[®] ON 50, Lutensol[®] ON 60, Lutensol[®] ON 65, Lutensol[®] ON 66, Lutensol[®] ON 70, Lutensol[®] ON 79 y Lutensol[®] ON 80, éteres de las marcas XL de Lutensol[®], en particular Lutensol[®] XL 300, Lutensol[®] XL 400, Lutensol[®] XL 500, Lutensol[®] XL 600, Lutensol[®] XL 700, Lutensol[®] XL 800, Lutensol[®] XL 900 y Lutensol[®] XL 1000, éteres de las marcas Lutensol[®] AP, en particular Lutensol[®] AP 6, Lutensol[®] AP 7, Lutensol[®] AP 8, Lutensol[®] AP 9, Lutensol[®] AP 10, Lutensol[®] AP 14 y Lutensol[®] AP 20, éteres de las marcas IMBENTIN[®], en particular de las marcas IMBENTIN[®]-AG, de las marcas U IMBENTIN[®], las marcas C de IMBENTIN[®], las marcas T de IMBENTIN[®], las marcas OA IMBENTIN[®], de las marcas IMBENTIN[®] POA, de las marcas IMBENTIN[®] N así como de las marcas IMBENTIN[®]-O así como éteres de las marcas Marlipal[®], en particular Marlipal[®] 1/7, Marlipal[®] 1012/6, Marlipal[®] 1618/1, Marlipal[®] 24/20, Marlipal[®] 24/30, Marlipal[®] 24/40, Marlipal[®] O13/20, Marlipal[®] O13/30, Marlipal[®] O13/40, Marlipal[®] O25/30, Marlipal[®] O25/70, Marlipal[®] O45/30, Marlipal[®] O45/40, Marlipal[®] O45/50, Marlipal[®] O45/70 y Marlipal[®] O45/80.

- 35 De estos se prefieren especialmente los (met)acrilatos de aminoalquilo y las aminoalquil(met)acrilamidas, por ejemplo N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida (DMPAM), y los (met)acrilatos de hidroxialquilo, por ejemplo metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA).

- 40 Las mezclas muy especialmente preferidas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos presentan metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo y/o estireno.

Estos componentes pueden utilizarse individualmente o como mezclas.

- 45 Los mejoradores de la estructura poliméricos preferidos presentan en general un peso molecular en el intervalo de desde 10000 hasta 1000000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de desde $15 \cdot 10^3$ hasta $500 \cdot 10^3$ g/mol y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde $20 \cdot 10^3$ hasta $300 \cdot 10^3$ g/mol, sin que de este modo deba tener lugar una limitación. Estos valores se refieren al promedio en peso del peso molecular de los polímeros polidispersos en la composición. Esta magnitud puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel de manera conocida.

- 50 La producción de los mejoradores de la estructura poliméricos a partir de las composiciones descritas anteriormente es en sí conocida. Así, estos polímeros pueden tener lugar en particular mediante polimerización por radicales, así como procedimientos relacionados, tal como por ejemplo ATRP (=atom transfer radical polymerisation, polimerización por radicales con transferencia atómica) o RAFT (=reversible addition fragmentation chain transfer, transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible).

Las polimerización por radicales libres habitual se explica, entre otros, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición. En general se utiliza para ello un iniciador de la polimerización.

- 60 A estos pertenecen, entre otros, los iniciadores azoicos conocidos ampliamente en el mundo técnico, tal como AIBN y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, así como peroxi-compuestos, tal como peróxido de metilacetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de cetona, peroxoato de terc-butilo, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoil-peroxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc-butilo,

peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), mezclas de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente entre sí así como mezclas de los compuestos mencionados anteriormente con compuestos no mencionados, que pueden formar igualmente radicales.

- 5 El procedimiento ATRP es en sí conocido. A este respecto se asume que se trata de una polimerización por radicales "viva", sin que mediante la descripción del mecanismo deba tener lugar una limitación. En estos procedimientos se hace reaccionar un compuesto de metal de transición con un compuesto, que presentan un grupo atómico transferible. A este respecto, el grupo atómico transferible se transfiere al compuesto de metal de transición, con lo que se oxida el metal. En esta reacción se forma un radical, que se añade a grupos etilénicos. Sin embargo, la transferencia del grupo atómico al compuesto de metal de transición es reversible, de modo que el grupo atómico se transfiere de vuelta a la cadena polimérica creciente, con lo que se forma un sistema de polimerización controlado. Por consiguiente puede controlarse la estructura del polímero, el peso molecular y la distribución del peso molecular.
- 10
- 15 Esta gestión de la reacción se describe, por ejemplo, por J-S. Wang, *et al.*, J.Am.Chem.Soc., vol. 117, págs. 5614-5615 (1995), de Matyjaszewski, *Macromolecules*, vol. 28, págs. 7901 - 7910 (1995). Además, las solicitudes de patente WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 y WO 99/10387 dan a conocer variantes de la ATRP explicada anteriormente.

- 20 Por lo demás, los polímeros según la invención pueden obtenerse por ejemplo también a través de métodos RAFT. Este procedimiento se explica detalladamente por ejemplo en el documento WO 98/01478, al que se hace referencia expresamente con fines de divulgación.

La polimerización puede realizarse a presión normal, presión deficiente o excesiva. Tampoco la temperatura de polimerización es crítica. Sin embargo, en general se encuentra en el intervalo de -20° - 200°C, preferiblemente de 0° - 130°C y de manera especialmente preferible de 60° - 120°C.

25

La polimerización puede realizarse con o sin disolvente. A este respecto, el término del disolvente debe entenderse de manera amplia.

30

Preferiblemente, la polimerización se realiza en un disolvente apolar. A estos pertenecen disolventes hidrocarbonados, tal como por ejemplo disolventes aromáticos, tal como tolueno, benceno y xileno, hidrocarburos saturados, tal como por ejemplo ciclohexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, que también pueden estar en forma ramificada. Estos disolventes pueden usarse individualmente y como mezcla. Disolventes especialmente preferidos son aceites minerales, aceites naturales y aceites sintéticos así como mezclas de los mismos. De estos se prefieren muy especialmente los aceites minerales.

35

En una forma de realización preferida, los mejoradores de la estructura poliméricos pueden ser copolímeros estadísticos.

40

El modificador de la estructura polimérico está presente en la grasa lubricante en una cantidad en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 10% en peso, de manera especialmente preferible del 0,5 al 5% en peso, con respecto al peso total.

45

A los aceites lubricantes, que están contenidos en las grasas lubricantes según la invención, pertenecen en particular aceites minerales, aceites sintéticos y aceites naturales.

Los aceites minerales son en sí conocidos y están disponibles comercialmente. Se obtienen en general a partir de petróleo o petróleo crudo mediante destilación y/o refinado y dado el caso procedimientos de purificación y de afinado adicionales, entrando dentro del término aceite mineral en particular los porcentajes de mayor punto de ebullición del petróleo bruto o petróleo. En general, el punto de ebullición del aceite mineral se encuentra por encima de los 200°C, preferiblemente por encima de los 300°C, a 5000 Pa. La producción mediante combustión a baja temperatura de petróleo de esquisto, coquización de hulla, destilación con exclusión de aire de lignito así como hidrogenación de hulla o lignito es igualmente posible. En un porcentaje pequeño se producen aceites minerales también a partir de materias primas de origen vegetal (por ejemplo de jojoba, colza) o animal (por ejemplo aceite de pie de buey). Por consiguiente, los aceites minerales presentan, según la procedencia, diferentes porcentajes de hidrocarburos aromáticos, cíclicos, ramificados y lineales.

50

55

En general se diferencian porcentajes básicos de parafina, nafténicos y aromáticos en petróleos brutos o aceites minerales, representando los términos porcentaje básico de parafina iso-alcanos de cadena más larga o muy ramificados y representando porcentaje nafténico cicloalcanos. Además, los aceites minerales presentan, según la procedencia y el afinado, diferentes porcentajes de n-alcanos, iso-alcanos con un grado de ramificación reducido, denominadas parafinas ramificadas con monometilo, y compuestos con heteroátomos, en particular O, N y/o S, a los que se les atribuyen propiedades polares. Sin embargo, la asociación es difícil, dado que moléculas de alcano individuales pueden presentar tanto grupos ramificados de cadena larga como restos cicloalcano y porcentajes

60

65

aromáticos. Para los propósitos de la presente invención, la asociación puede tener lugar por ejemplo según la norma DIN 51 378. Los porcentajes polares también pueden determinarse según la norma ASTM D 2007.

5 El porcentaje de los n-alcanos asciende en aceites minerales preferidos a menos del 3% en peso, el porcentaje de los compuestos que contienen O, N y/o S a menos del 6% en peso. El porcentaje de los compuestos aromáticos y de las parafinas ramificadas con monometilo se encuentra en general en cada caso en el intervalo de desde el 0 hasta el 40% en peso. Según un aspecto interesante, el aceite mineral comprende principalmente alcanos nafténicos y básicos de parafina, que presentan en general más de 13, preferiblemente más de 18 y de manera muy especialmente preferible más de 20 átomos de carbono. El porcentaje de estos compuestos es en general $\geq 60\%$ en peso, preferiblemente $\geq 80\%$ en peso, sin que de este modo deba tener lugar una limitación. Un aceite mineral preferido contiene del 0,5 al 30% en peso de porcentajes aromáticos, del 15 al 40% en peso de porcentajes nafténicos, del 35 al 80% en peso de porcentajes básicos de parafina, hasta el 3% en peso de n-alcanos y del 0,05 al 5% en peso de compuestos polares, en cada caso con respecto al peso total del aceite mineral.

15 Un análisis de aceites minerales especialmente preferidos, que tuvo lugar por medio de procedimientos convencionales, tal como separación de urea y cromatografía de líquidos en gel de sílice, muestra por ejemplo los siguientes componentes, refiriéndose los datos de porcentaje al peso total del aceite mineral utilizado en cada caso:

20 n-alcanos con aproximadamente de 18 a 31 átomos de C:

el 0,7 – 1,0%,

alcanos poco ramificados con de 18 a 31 átomos de C:

25 el 1,0 – 8,0%,

compuestos aromáticos con de 14 a 32 átomos de C:

30 el 0,4 – 10,7%,

iso- y ciclo-alcanos con de 20 a 32 átomos de C:

el 60,7 – 82,4%,

35 compuestos polares:

el 0,1 – 0,8%,

pérdida:

40 el 6,9 – 19,4%.

45 Indicaciones valiosas en cuanto al análisis de aceites minerales así como una enumeración de aceites minerales, que presentan una composición diferente, se encuentra por ejemplo en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición en CD-ROM, 1997, palabra clave "lubricants and related products".

50 Los aceites sintéticos comprenden, entre otros, ésteres orgánicos, por ejemplo diésteres y poliésteres, polialquilenglicoles, poliéteres, hidrocarburos sintéticos, en particular poliolefinas, de las que se prefieren las polialfaolefinas (PAO), aceites de silicona y perfluoroalquil éter. En la mayoría de los casos son algo más caros que los aceites minerales, pero tienen ventajas en cuanto a su rendimiento.

Los aceites naturales son aceites animales o vegetales, tal como por ejemplo aceites de pie de buey o aceites de jojoba.

55 Estos aceites lubricantes también pueden utilizarse como mezclas y están disponibles comercialmente de múltiples maneras.

Preferiblemente, la grasa lubricante comprende del 69,9 al 98,9% en peso, en particular del 75 al 95% en peso de aceite lubricante, con respecto al peso total.

60 Los agentes espesantes contenidos en las grasas lubricantes según la invención se conocen en sí en el mundo técnico y pueden obtenerse comercialmente. Estos están entre otros en Ullmanns's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición, tomo 20,2003, Wiley, ISBN 3-527-30385-5, en T. Mang y W. Dresel, Lubricants and Lubrication, 2001, Wiley, ISBN 3-527-29536-4, y Wilfried J. Bartz u.a., Schmierfette, expert-Verl., 2000, ISBN 3-8169-1533-7. A estos pertenecen en particular los espesantes de jabón, espesantes inorgánicos y espesantes poliméricos.

Los espesantes de jabón comprenden en general al menos un componente metálico así como al menos un componente aniónico de ácido carboxílico.

- 5 A los componentes metálicos habituales pertenecen en particular los metales alcalinos, tal como litio, sodio y potasio, los metales alcalinotérreos, tal como calcio o bario así como aluminio.

10 El componente aniónico de ácido carboxílico comprende en general aniones, que se derivan de ácidos carboxílicos de cadena larga, que presentan de manera múltiple de 6 a 30 átomos de carbono. A estos pertenecen en particular el ácido esteárico, el ácido 12-hidroxiesteárico, el ácido octadecanoico, el ácido eicosanoico y el ácido hexadecanoico.

15 Por lo demás, el componente aniónico de ácido carboxílico puede comprender aniones, que se derivan de ácidos carboxílicos de cadena corta con de 1 a 6 átomos de carbono o de ácidos carboxílicos aromáticos. A estos pertenecen en particular el ácido acético, ácido propanoico y el ácido butanoico así como el ácido benzoico.

20 Los espesantes de jabón pueden utilizarse como tales en el procedimiento, para producir una dispersión que comprende una estructura de grasa. Por lo demás, estos también pueden producirse *in situ* a partir de los ácidos correspondientes o sus derivados, por ejemplo sus ésteres, así como compuestos metálicos básicos.

Los ácidos preferidos se explicaron anteriormente. En cuando a los ésteres debe retenerse que se prefieren los ésteres con un resto alcohol de cadena corta con de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo el éster metílico, etílico, propílico y/o butílico.

- 25 A los compuestos básicos preferidos pertenecen en particular los óxidos, hidróxidos y carbonatos de los metales mencionados anteriormente.

A los espesantes de jabón preferidos pertenecen entre otros 12-hidroxiestearato de litio, jabones complejos de litio, jabones complejos de aluminio y jabones complejos de calcio.

30 Por lo demás, los compuestos básicos para la producción de los jabones pueden añadirse en una cantidad deficiente o en exceso, generándose compuestos infra- o superbásicos.

35 Por lo demás pueden utilizarse espesantes inorgánicos. A estos pertenecen en particular las arcillas organofílicas, que pueden estar derivadas de la bentonita, y gel de sílice.

Además, también pueden usarse espesantes poliméricos. Estos comprenden poliureas así como polvo termoplástico, tal como politetrafluoretileno y fluoroetilpropileno.

- 40 Preferiblemente, la grasa lubricante comprende del 0,01 al 30% en peso, de manera especialmente preferible del 0,2 al 15% en peso y de manera muy especialmente preferible del 0,5 al 10% en peso de espesante, con respecto al peso total.

45 La razón en peso de aceite lubricante con respecto a agente espesante en la grasa lubricante se encuentra en general en el intervalo de desde 100:1 hasta 100:30, preferiblemente de 100:2 a 100:25, en particular de 100:5 a 100:15.

Además, la grasa lubricante según la invención puede contener aditivos y sustancias aditivas adicionales.

- 50 A estos aditivos pertenecen, entre otros, los mejoradores del índice de viscosidad, antioxidantes, agentes antienviejecimiento, agentes antidesgaste, inhibidores de la corrosión, detergentes, dispersantes, aditivos EP, agentes de reducción de la fricción, colorantes, sustancias olorosas, desactivadores metálicos y/o desemulsionantes.

55 Preferiblemente, una grasa lubricante según la invención presenta una resistencia al agua de desde el 1 hasta el 50%, de manera especialmente preferible en el intervalo de desde el 5 hasta el 35%. La penetración cónica de grasas lubricantes preferidas se encuentra en el intervalo de desde 175 hasta 385 dmm, de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 220 dmm hasta 340 dmm.

- 60 La resistencia al agua puede determinarse según la norma ASTM D 4049. La penetración cónica puede medirse según la norma ASTM D 1403.

65 Según un aspecto especial de la presente invención pueden utilizarse grasas lubricantes especiales a temperaturas muy bajas. Preferiblemente, las grasas lubricantes pueden utilizarse por debajo de una temperatura de 0°C, de manera especialmente preferible de -10°C. Además, las grasas lubricantes preferidas también pueden utilizarse a altas temperaturas de al menos 50°C, de manera especialmente preferible al menos 90°C.

La producción de las grasas lubricantes según la invención puede tener lugar basándose en los procedimientos habituales, pudiendo tomarse estos del estado de la técnica mencionado anteriormente.

5 En general, en una fase de formación de la estructura se genera la estructura de grasa lubricante o matriz de grasa lubricante mediante operaciones fisicoquímicas. A este respecto transcurren diferentes operaciones, tal como por ejemplo la agregación de las unidades cristalinas de espesante, la formación de micelas de jabón mediante deposición y adsorción de moléculas de aceite de base, la fusión parcial de las micelas de jabón (= calentamiento por encima del punto de fusión de las moléculas de jabón) y finalmente la recristalización de las moléculas de jabón
10 (=enfriamiento dirigido).

De múltiples maneras se genera en una primera etapa a partir de productos previsto un jabón metálico. En la fase de reacción se generan moléculas de jabón metálico mediante la reacción de las sustancias de partida correspondientes en el aceite de base. A este respecto, las moléculas de jabones metálicos se encuentran como
15 cristales finos. Esta etapa es opcional, dado que esta no es necesaria mediante la elección de compuestos previos correspondientes.

La adición de los mejoradores de la estructura poliméricos puede tener lugar antes, durante o después de la fase de formación de estructura. Por ejemplo, el mejorador de la estructura polimérico puede producirse en primer lugar en un aceite mineral. A continuación puede añadirse un espesante, o compuestos previos para la producción del
20 espesante, a la mezcla obtenida.

Por lo demás, el mejorador de la estructura polimérico puede añadirse tras la fase de formación de estructura, por ejemplo a una grasa lubricante. Preferiblemente, el mejorador de la estructura polimérico se añade en una
25 composición líquida a 25°C a una dispersión, que presenta una estructura de grasa.

El término "estructura de grasa" se conoce en el mundo técnico, pudiendo denominarse esta estructura como de tipo esponja. Esta estructura de la dispersión puede demostrarse por ejemplo mediante imágenes microscópicas, manteniéndose el aceite lubricante en un agente espesante.
30

La composición puede representar tanto una dispersión como una disolución. Por consiguiente, estas composiciones presentan al menos un medio líquido.

A los medios especialmente preferidos pertenecen en particular los aceites lubricantes, que pueden utilizarse
35 igualmente para la producción de la dispersión, que comprende al menos un agente espesante y al menos un aceite lubricante.

Los medios líquidos para dispersar o disolver los mejoradores de la estructura poliméricos descritos anteriormente son en sí conocidos, debiendo ser estos medios compatibles con la dispersión, que comprende al menos un agente espesante y al menos un aceite lubricante. A este respecto, por compatibilidad se entiende la capacidad de
40 mezclado del medio con la dispersión, que comprende al menos un agente espesante y al menos un aceite lubricante.

Según un aspecto especial de la presente invención, la composición líquida a 25°C, que presenta al menos un
45 mejorador de la estructura polimérico, presenta a 25°C una viscosidad en el intervalo de desde 0,01 mm²/s hasta 100000 mm²/s, preferiblemente de 0,1 mm²/s a 20000 mm²/s y de manera especialmente preferible desde 1 mm²/s hasta 10000 mm²/s según la norma DIN 51562.

La concentración del mejorador de la estructura polimérico en la composición líquida a 25°C se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde el 1 hasta el 99% en peso, de manera especialmente preferible en el
50 intervalo de desde el 5 hasta el 89% en peso y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de desde el 10 hasta el 80% en peso, con respecto al peso total de la composición.

La razón del peso de la dispersión con respecto al peso de la composición líquida a 25°C, que comprende al menos un mejorador de la estructura polimérico, se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 100:1 hasta 1:1, de
55 manera especialmente preferible en el intervalo de desde 50:1 hasta 5:1 y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de desde 25:1 hasta 10:1.

La composición líquida a 25°C puede añadirse entre otros durante una fase mecánica que sigue a la fase de
60 formación de estructura.

Por lo demás, la composición líquida a 25°C puede añadirse a una grasa lubricante terminada tras la fase mecánica. Mediante este aspecto especial de la presente invención puede producirse por ejemplo una gran cantidad de una
65 grasa lubricante sencilla, que puede adaptarse a continuación en una etapa adicional a las necesidades especiales de los clientes finales mediante la adición de la composición líquida a 25°C, que puede contener aditivos adicionales.

ES 2 680 483 T3

De este modo es posible una producción especialmente económica de cantidades reducidas de grasas lubricantes especiales.

5 Según una forma de realización especial de la presente invención, la resistencia al agua puede mejorarse al menos el 30%, de manera especialmente preferible al menos el 50% y de manera muy especialmente preferible al menos el 70%, con respecto a la resistencia al agua de la dispersión, a la que se añade la composición líquida a 25°C.

10 Según un aspecto especial de la presente invención, la dispersión que comprende la estructura grasa así como la composición líquida a 25°C es esencialmente biodegradable. Preferiblemente, estas se miden según RAL-ZU 64.

La adición de la composición líquida a 25°C para la dispersión que comprende la estructura de grasa solo puede tener lugar mediante métodos conocidos en general. A estos pertenecen, entre otros, agitar, mezclar, amasar, laminar y/o homogeneizar.

15 La temperatura, en la que se añade la composición líquida a 25°C a la dispersión que comprende la estructura de grasa, no es en sí misma crítica. En el caso de una alta temperatura con frecuencia tiene que incorporarse la composición líquida a 25°C en la dispersión. Sin embargo, la estructura de grasa a la temperatura de entrega tiene que ser estable.

20 Preferiblemente, la composición líquida se añade a 25°C a una temperatura a la dispersión que comprende la estructura de grasa, que está por debajo del punto de solidificación de la dispersión antes de la adición de la composición líquida. El punto de goteo puede determinarse según la norma ASTM D 2265.

25 De manera especialmente preferible se añade la composición líquida a 25°C a una temperatura a una dispersión que comprenden la estructura de grasa, que está al menos 40°C, de manera muy especialmente preferible al menos 60°C, por debajo del punto de solidificación de la dispersión antes de la adición de la composición líquida.

30 Según una variante preferida del procedimiento según la invención puede añadirse la composición líquida a 25°C a una temperatura en el intervalo de desde 0°C hasta 75°C, en particular en el intervalo de 25°C a 70°C.

A continuación se explicará más detalladamente la invención mediante ejemplos y ejemplos comparativos, sin que deba limitarse la invención a estos ejemplos.

35 A continuación se usarán las siguientes abreviaturas.

KV 100, KV 40 = viscosidad cinemática, medida según la norma DIN 51562 a 100°C y 40°C

40 Normalmente se miden las disoluciones poliméricas descritas en el ejemplo en un aceite de medición 150 N, el dato en () muestra la concentración de polímero usada.

[η] designa el índice de viscosidad límite, medido según la norma DIN ISO 16281, parte 6.

Ejemplo de producción 1

45 Producción de polímeros de PAMA/ácido metacrílico

50 En un matraz de cuatro bocas de 2 litros equipado con agitador, termómetro y enfriador a reflujo se disuelven 6,1 g de ácido metacrílico y 603,9 g de un metacrilato de alquilo C10-C18 en 499 g de aceite 100 N, por ejemplo 100 SN de la empresa Kuwait Petroleum. La disolución se inertiza mediante la adición de 10 g de hielo seco y a continuación se aumenta la temperatura hasta 82°C. Tras alcanzar la temperatura se inicia la polimerización mediante la adición de 0,73 g de iniciador (hexanoato de terc-butilper-2-etilhexilo). Tras 4 horas de tiempo de reacción se añaden 1,21 g de iniciador y tras 4 horas más se añaden 111 g de aceite 100 N. La disolución polimérica producida es de aproximadamente al 50%.

55 KV 100 (al 2% en aceite 150 N): 10,11 mm²/s

KV 40 (al 2% en aceite 150 N): 58,43 mm²/s

[η] 136 cm³/g

60 Ejemplo de producción 2

Producción de un polímero PAMA sin función ácido

65 Producción análoga al ejemplo 1

ES 2 680 483 T3

Polimerización por lotes, 82°C, al 55% en aceite 100 N

495,0 g de aceite 100 N

5 605,0 g de metacrilato de alquilo C12-C18

0,73 g de iniciador (0,12%)

Etapa de alimentación posterior (tras 4 h): 1,21 g de iniciador (0,20%)

10

Dilución hasta el 50% con 110,0 g de aceite 100 N

KV 100 (al 2% en aceite 150 N): 9,98 mm²/s

15 KV 40 (al 2% en aceite 150 N): 55,58 mm²/s

[η] 127 cm³/g

Ejemplo de producción 3:

20

Producción de una grasa de jabón de Li de calidad 2 NLGI (EG 2768)

En un recipiente de autoclave para grasa lubricante de 6 l, equipado con un calentamiento de camisa de aceite así como un agitador planetario mecánico se vierten 272 g de aceite de ricino hidrogenado (HCO, 181,6 mg de KOH/g), 40 g de hidróxido de litio, 32 g de Vanlube NA (una difenilamina de la empresa Vanderbilt, 32 g de Lubad 199 (un salicilato de calcio de la empresa Shell), y 1440 g de aceite de la empresa Shell HVI 650 así como 1330 g de aceite HVI 160 de la empresa Shell. Se cierra el recipiente se mantiene una hora a 100°C/100 rpm. A continuación se evacúa el agua de reacción generado y se calienta la mezcla hasta 210°C. Tras alcanzar la temperatura pico se enfría la mezcla hasta 165°C a 200 rpm con una velocidad de 1°C/min. A continuación se sigue enfriando a 100 rpm hasta una temperatura de 50°C. El recipiente se abre y la grasa generada se homogeneiza al menos 2 veces a través de un molino de tres cilindros y se llena a un cubo.

25

30

Datos físicos:

35 Penetración cónica (IP 50) sin procesar: 285 dmm, tras 60 movimientos 288 dmm (calidad 2 NLGI), tras 100060 movimientos: 317 dmm.

Punto de goteo (norma ASTM D566): 197,7°C

40 Lavado con agua (norma ASTM D 1264): 7,5%

Eliminación por pulverización de agua (norma ASTM D 4049): 33,8%

Ejemplo 1

45

En una mezcladora (Kenwood Chef) se mezclaron 990 g de la grasa lubricante que puede obtenerse según el ejemplo de producción 3 EG 2768, de calidad 2 según la clasificación NLGI, a base de jabones de Li con 10 g de una disolución, que comprende el 50% en peso de polímeros con grupos ácido, que se obtuvieron según el ejemplo de producción 1, y un aceite lubricante, a 60°C. La mezcla obtenida se homogeneizó a continuación a través de un molino de tres cilindros (Exact 50 de la empresa Exact Apparatebau). Las propiedades de la grasa lubricante modificada se determinaron a continuación.

50

Para ello se midieron en particular el punto de goteo según la norma ASTM D 566, la penetración cónica según la norma ASTM D 217 y la resistencia al agua según la norma ASTM D 4049. Los datos obtenidos se exponen en la tabla 1.

55

Ejemplo comparativo 1

El ejemplo 1 se repitió esencialmente, no incorporándose sin embargo ninguna disolución. Los datos obtenidos se exponen en la tabla 1.

60

Ejemplo comparativo 2

El ejemplo 1 se repitió esencialmente, incorporándose sin embargo una disolución, que comprende el 50% en peso de polímeros sin grupos ácido, que se obtuvieron según el ejemplo de producción 2 y un aceite lubricante. Los datos obtenidos se exponen en la tabla 1.

65

Tabla 1

	Penetración cónica tras 60 movimientos	Punto de goteo	Resistencia al agua	Mejora con respecto a la grasa original
Ej. 1	291	197°C	20%	41%
Ej. comp. 1	288	198°C	34%	-
Ej. comp. 2	279	198°C	27%	21%

Ejemplo 2

5 En una mezcladora (Kenwood Chef) se mezclaron 990 g de la grasa de lubricación Farmlub que puede obtenerse de F&S Mannheim, de la clasificación de calidad 2 NLGI a base de lados de Li con 10 g de una disolución, que comprende el 50% en peso de polímeros con grupos ácido, que se obtuvieron según el ejemplo de producción 1, y un aceite lubricante, a 60°C. La mezcla obtenida se homogeneizó a continuación a través de un molino de tres cilindros (Exact 50 de la empresa Exact Apparatebau). A continuación se determinaron las propiedades de la grasa lubricante modificada.

10 Para ello se midieron en particular el punto de goteo según la norma ASTM D 566, la penetración cónica según la norma ASTM D 217 y la resistencia al agua según la norma ASTM D 4049. Los datos obtenidos se exponen en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 3

20 El ejemplo 2 se repitió esencialmente, no incorporando sin embargo nada de líquido. Los datos obtenidos se exponen en la tabla 2.

Ejemplo 3

25 El ejemplo 2 se repitió esencialmente, incorporándose 40 g de la dispersión, que comprende el 50% en peso de polímeros con grupos ácido, que se obtuvieron según el ejemplo de producción 1, y un aceite lubricante, a 960 g de grasa lubricante de la empresa F&S Mannheim. Los datos obtenidos se exponen en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 4

30 Se repitió esencialmente el ejemplo 2, incorporándose sin embargo 10 g de una disolución, que comprende el 50% en peso de polímeros sin grupos ácido, que se obtuvieron según el ejemplo de producción 2, y un aceite lubricante. Los datos obtenidos se exponen en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

35 El ejemplo 3 se repitió esencialmente, incorporándose sin embargo 20 g de una disolución, que comprende el 50% en peso de polímeros sin grupos ácido, que se obtuvieron según el ejemplo de producción 2, y un aceite lubricante, a 980 g de grasa de la empresa F&S. Los datos obtenidos se exponen en la tabla 2.

40 Tabla 2

	Penetración cónica tras 60 movimientos	Punto de goteo	Resistencia al agua	Mejora con respecto a la grasa original
Ej. 2	291	182°C	20%	68%
Ej. comp. 3	251	186°C	62%	-
Ej. 3	294	185°C	11%	82%
Ej. comp. 4	-	188°C	40%	35%
Ej. comp. 5	-	183°C	28%	55%

REIVINDICACIONES

1.- Grasa lubricante que comprende al menos un agente espesante y al menos un aceite lubricante, caracterizada porque la grasa lubricante contiene al menos un mejorador de la estructura polimérico, que puede obtenerse mediante la polimerización de composiciones monoméricas, que consisten en

a) del 0 al 40% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de al menos un (met)acrilato de fórmula (I)



en la que R representa hidrógeno o metilo, R¹ significa un resto alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono,

b) del 40 al 99,99% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de al menos un (met)acrilato de fórmula (II)



en la que R representa hidrógeno o metilo, R² significa un resto alquilo lineal o ramificado con de 6 a 30 átomos de carbono,

c) del 0,01 al 5% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de monómeros que comprenden grupos ácido, comprendiendo al menos una parte de los monómeros según el componente c) al menos un grupo carboxilo,

d) del 0 al 59,99% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de comonómeros; y

la grasa lubricante comprende del 0,1 al 10% en peso de mejoradores de la estructura poliméricos.

2.- Grasa lubricante según la reivindicación 1, caracterizada porque el componente c) comprende al menos un monómero, que se selecciona del grupo que consiste en ácido metacrílico y/o ácido acrílico.

3.- Grasa lubricante según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el mejorador de la estructura polimérico presenta un promedio en peso del peso molecular en el intervalo de desde 15000 g/mol hasta 1000000 g/mol.

4.- Grasa lubricante según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el espesante es un espesante de jabón, un espesante inorgánico y/o un espesante orgánico polimérico.

5.- Grasa lubricante según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la grasa lubricante comprende aditivos.

6.- Grasa lubricante según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la grasa lubricante presenta una resistencia al agua de desde el 1 hasta el 50%, medida según la norma ASTM D 4049.

7.- Grasa lubricante según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la grasa lubricante presenta una penetración cónica en el intervalo de desde 175 dmm hasta 385 dmm, medida según la norma ASTM D 1403.

8.- Grasa lubricante según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la grasa lubricante comprende del 1 al 30% en peso de espesante.

9.- Grasa lubricante según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la grasa lubricante comprende del 69,9 al 98,9% en peso de aceite lubricante.

10.- Procedimiento para la producción de grasa lubricante, produciéndose una mezcla, que comprende al menos un agente espesante, al menos un aceite lubricante y un mejorador de la estructura polimérico, que puede obtenerse mediante la polimerización de composiciones monoméricas, que consiste en

- 5 a) del 0 al 40% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de uno o varios compuestos de éster etilénicamente insaturados de fórmula (I)



- 10 en la que R representa hidrógeno o metilo, R¹ significa un resto alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono,

- 15 b) del 40 al 99,99% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de uno o varios compuestos de éster etilénicamente insaturados de fórmula (II)



- 20 en la que R representa hidrógeno o metilo, R² significa un resto alquilo lineal o ramificado con de 6 a 30 átomos de carbono,

- 25 c) del 0,01 al 5% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de monómeros que comprenden grupos ácido, comprendiendo al menos una parte de los monómeros según el componente c) al menos un grupo carboxilo,

- d) del 0 al 59,99% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción de los mejoradores de la estructura poliméricos, de comonómeros; y

- 30 la grasa lubricante comprende del 0,1 al 10% en peso de mejoradores de la estructura poliméricos.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el mejorador de la estructura polimérico se añade a una dispersión que presenta una estructura de grasa, que comprende al menos un agente espesante y al menos un aceite lubricante.

- 35 12.- Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizada porque el mejorador de la estructura polimérico se añade a la dispersión en una composición líquida a 25°C.

- 40 13.- Uso de un polímero, que puede obtenerse mediante la polimerización de composiciones monoméricas, que consisten en

a) del 0 al 40% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción del mejorador de la estructura polimérico, de uno o varios compuestos de éster etilénicamente insaturados de fórmula (I)



- 45 en la que R representa hidrógeno o metilo, R¹ significa un resto alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono,

b) del 40 al 99,99% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción del mejorador de la estructura polimérico, de uno o varios compuestos de éster etilénicamente insaturados de fórmula (II)



5 en la que R representa hidrógeno o metilo, R² significa un resto alquilo lineal o ramificado con de 6 a 30 átomos de carbono

10 c) del 0,01 al 5% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción del mejorador de la estructura polimérico, de monómeros que comprenden grupos ácido, comprendiendo al menos una parte de los monómeros según el componente c) al menos un grupo carboxilo,

15 d) del 0 al 59,99% en peso, con respecto al peso de las composiciones monoméricas para la producción del mejorador de la estructura polimérico, de comonómeros, como mejoradores de la estructura en grasas lubricantes; y la grasa lubricante comprende del 0,1 al 10% en peso de mejoradores de la estructura poliméricos.