



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



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

CARTA PATENTE N.º PI 0510330-4

Patente de Invenção

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

(21) Número do Depósito : PI 0510330-4

(22) Data do Depósito : 20/01/2005

(43) Data da Publicação do Pedido : 17/11/2005

(51) Classificação Internacional : C10M 145/14; C10M 151/02; C10M 153/02; C10N 50/10

(30) Prioridade Unionista : 30/04/2004 US 10/834,861

(54) Título : Graxa lubrificante com alta resistência à água, seu processo de fabricação, e uso de um polímero

(73) Titular : EVONIK ROHMAX ADDITIVES GMBH, Sociedade Alemã. Endereço: Kirschenallee, 64293 Darmstadt, Alemanha (DE).

(72) Inventor : BERNHARD KINKER. Endereço: 4515 Durham Road, Kintnersville PA 18930, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; ALEXANDRA PAUKER. Endereço: Rimdidimstrasse 12, 64405 Fischbachtal, Alemanha.; MARKUS SCHERER. Endereço: Merheimer strasse 214, 50733 Köln, Alemanha. Cidadania: Alemã.; MATTHIAS FISCHER. Endereço: Uhlandstrasse 9, 67592 Flörsheim-Dalsheim, Alemanha. Cidadania: Alemã.; MICHAEL MÜLLER. Endereço: Pater-Delp-Strasse 32,64625 Bensheim, Alemanha. Cidadania: Alemã.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 20/01/2005, observadas as condições legais.

Expedida em : 29 de Outubro de 2014.

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



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"GRAXA LUBRIFICANTE COM ALTA RESISTÊNCIA À ÁGUA, SEU PROCESSO DE FABRICAÇÃO, E USO DE UM POLÍMERO"**.

5 A presente invenção refere-se à graxa lubrificante com alta resistência à água.

Graxas lubrificantes são em si conhecidas e freqüentemente usadas. Graxas lubrificantes, a seguir também designadas como "graxas", são substâncias sólidas até semilíquidas, que se formam pela dispersão de um agente de espessamento em um lubrificante líquido. Podem estar contidas ou
10 tras substâncias aditivas (aditivos) que emprestam propriedades particulares.

A consistência fundamental de uma graxa é determinada pela combinação de líquido básico e agente de espessamento. Via de regra, o líquido básico é um óleo básico usual na indústria de lubrificantes, por exemplo, óleo mineral, óleo de síntese ou óleo vegetal.

15 Como agentes de espessamento, são utilizados com muita freqüência, porém, não exclusivamente, sabões metálicos simples. Além disso, porém, mais raramente, utilizam-se sabões metálicos complexos, argila organicamente modificada (bentonita) ou poliuréia. Do ponto de vista físico, os agentes de espessamento formam a fase sólida da dispersão e determinam
20 nesse caso, além do óleo básico, decisivamente as propriedades físicas/mecânicas da graxa, tal como por exemplo, o comportamento de baixa temperatura, resistência à água, ponto de gotejamento ou o poder de separação de óleo.

As diferentes combinações de óleo básico e agentes de espessamentos são conhecidas pelo técnico e determinam a faixa de uso da graxa
25 na aplicação técnica.

Atualmente, além dos agentes de espessamento conhecidos utilizam-se muitas vezes os polímeros. Além de aumentar a viscosidade do óleo básico (efeito como espessante), eles causam freqüentemente também
30 um mudança da estrutura do agente de espessamento inorgânico (efeito como modificador de estrutura). O efeito de polímeros como espessantes ou aperfeiçoadores do índice de viscosidade já é reconhecido há muito tempo

na indústria de lubrificantes no caso dos óleos básicos, por exemplo, óleos minerais, óleos de síntese ou óleos vegetais e é estado da técnica. No entanto, o uso de polímeros e seu efeito nas graxas é relativamente recente e provado na literatura apenas com poucos exemplos.

5 A US 3.476.532, Hartman, 4 de novembro de 1969 descreve complexos metálicos de polietileno oxidado, contendo grupos de oxigênio funcionais, por exemplo, grupos carbonila, carboxila ou hidróxi. O material pode ser usado para produzir composições do tipo de graxas lubrificantes. A composição consiste em uma mistura de polietileno oxidado e de um agente
10 de complexação selecionado a partir de pelo menos dois sais de metais bivalentes, ácidos graxos e complexos metálicos.

 A US 3.705.853, Fau et al., 23 de setembro de 1970 descreve uma graxa lubrificante consistindo em um óleo mineral parafínico, um agente de espessamento de sabões de complexo de cálcio e de um terpolímero orgânico consistindo em 65% de etileno, 5% de comonômero de éster e 0,01-
15 3% de comonômero contendo ácido com um índice de fusão entre 0,5 e 200. As graxas têm uma melhor resistência à água, medida com o teste de lavagem com água segundo ASTM D 1264.

 A US 4.877.557, Kaneshige et al., 31 de outubro de 1989 descreve uma composição lubrificante, contendo um óleo lubrificante sintético,
20 um aditivo protetor de desgaste e um copolímero líquido, modificado de etileno e alfa-olefina com um peso molecular médio em base numérica entre 300 e 12000 g/mol.

 A US 5.116.522, Brown et al., 23 de agosto de 1989 descreve
25 uma composição lubrificante consistindo em copolímeros de etileno, de um óleo lubrificante, um agente de espessamento e um aperfeiçoador do índice de viscosidade. Com isso, no caso do copolímero de etileno trata-se de um polímero de isobutileno ou de um copolímero de etileno, butileno ou isobutileno com uma C3- até C30-olefina. Como aperfeiçoador do índice de viscosidade são usados copolímeros, que consistem em 60 até 90% de etileno e
30 40 até 10% de acetato de vinila, acrilatos de alquila ou metacrilatos de alquila. A composição tem uma capacidade de aderência à alta temperatura e

amolecimento a baixa temperatura muito boa.

A EP 806.469 e US 5.858.934, Wiggins et al., 8 de maio de 1996 descrevem uma composição de graxa lubrificante biologicamente degradável aperfeiçoada de um óleo básico à base natural ou à base de um triglicerídeo sintético, um aditivo de performance consistindo em um alquilfenol, um benzotriazol ou de uma amina aromática e um agente de espessamento, que é o produto de reação de um material à base de metal e de um ácido carboxílico ou seu éster. Adicionalmente, a graxa lubrificante também pode conter modificadores de viscosidade, aperfeiçoadores do ponto de solidificação ou a combinação dos dois.

Não há outros pormenores sobre a natureza do modificador de viscosidade ou do aperfeiçoador do ponto de solidificação.

A US 6.300.288, Curtis et al., 31 de março de 1994 descreve uma graxa lubrificante consistindo em um óleo com uma viscosidade típica para o lubrificante, em um polímero modificado com uma funcionalidade de ácido, consistindo em um copolímero de α -olefina/dieno ou um copolímero de α -olefina/dieno hidrogenado, uma espécie metálica, capaz para a interação com a funcionalidade de ácido do polímero para obter uma associação entre os grupos ácidos e de um agente de co-espessamento. A graxa lubrificante tem propriedades reológicas aperfeiçoadas. O agente de co-espessamento e a espécie metálica podem formar juntos um material espessado, superbásico, no caso especial, um carboxilato superbásico.

Em geral, o uso de polímeros puramente poliolefinicos, não funcionalizados, é bastante descrito na literatura, por exemplo, para poliisobutileno (PIBs), em Tribol. Schmierungstech. (1995), 42 (2), 92-96 e para polietileno linear, ramificado e parcialmente ramificado, polipropilenos isotáticos, poli-1-butenos e poli(4-metil-1-pentenos), em J. Synth. Lubric. 4 (1987).

O uso de copolímeros modificados de modo reativo à base de copolímeros de olefina (OCPs) fica limitado até agora, a poucos exemplos e entre outros, está descrito em NLGI Spokesman, volume 59, nº 10, fevereiro de 1999.

O uso de acrilatos de polialquila e metacrilatos de polialquila

(PAMAs) como aperfeiçoadores do índice de viscosidade e aperfeiçoadores do ponto de solidificação é conhecido da literatura e técnica (Wilfried J. Bartz e outros, Schmierfette, expert-Verl., 2000, ISBN 3-8169-1533-7, Wilfried J. Bartz et al., Additive für Schmierstoffe, expert-Verl., 1994, ISBN 3-8169-0916-7).

De acordo com o estado da técnica apresentado anteriormente, certos parâmetros físicos, por exemplo, propriedades reológicas ou a resistência das graxas à água são aperfeiçoados pela adição de polímeros às graxas lubrificantes. Por outro lado, insiste-se que haja uma permanente necessidade de continuar a aperfeiçoar essas propriedades. Neste caso é especialmente válido obter um melhor perfil de propriedades. Neste caso, o aperfeiçoamento de uma propriedade, tal como por exemplo, a resistência à água, não deveria estar ligada com uma piora demasiadamente forte de outras propriedades, tal como por exemplo, a manuseabilidade ou a homogeneidade. As graxas lubrificantes deveriam apresentar especialmente uma resistência à água particularmente alta, uma excelente consistência, bem como uma alta homogeneidade.

Nisso pode ser vislumbrada uma tarefa adicional, a de disponibilizar lubrificantes com propriedades térmicas aperfeiçoadas. Desse modo, especialmente, as propriedades deveriam ser aperfeiçoadas a baixas temperaturas. Além disso, as graxas lubrificantes poderiam ser usadas em uma faixa de temperatura particularmente ampla.

Portanto, uma tarefa da presente invenção é fabricar uma graxa lubrificante com uma homogeneidade particularmente alta.

Além disso, as graxas lubrificantes deveriam ser fabricadas com custos favoráveis. Neste caso, a produção deveria ser efetuada em grande escala técnica, sem que para isso, sejam necessárias novas instalações ou construtivamente onerosas.

Essas, assim como outras tarefas não explicitamente citados, mas que são sem mais nada deduzíveis ou conclusíveis dos contextos preliminarmente aqui discutidos, são resolvidas através das graxas lubrificantes com todas as características da reivindicação 1. Variações convenientes das

graxas lubrificantes de acordo com a invenção, são protegidas nas subreivindicações relativas à reivindicação 1. Com respeito ao processo para a produção, bem como ao uso, as reivindicações 15 e 18 fornecem uma solução da tarefa subjacente.

5 Pelo fato, de que uma graxa lubrificante, que compreende pelo menos um agente de espessamento e pelo menos um óleo lubrificante, conter pelo menos um aperfeiçoador de estrutura polimérico, que pode ser obtido através da polimerização de composições de monômeros, que consiste em

10 a) 0 até 40 % em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura poliméricos, de pelo menos um (met)acrilato da fórmula (I)



na qual R representa hidrogênio ou metila, R¹ representa um radical alquila de cadeia linear ou ramificada com 1 até 5 átomos de carbono,

15 b) 40 até 99,99% em peso, com relação ao peso das composições de monômero para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica, de pelo menos um (met)acrilato da fórmula (II)



20 na qual R representa hidrogênio ou metila, R² representa um radical alquila de cadeia linear ou ramificada com 6 até 30 átomos de carbono,

c) 0,01 até 20% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica, de monômero que abrange grupos de ácidos ou seus sais,

25

- d) 0 até 59,99% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica de comonômeros consegue disponibilizar lubrificantes de maneira não assim facilmente previsível, que apresentam propriedades aperfeiçoadas.

5

Ao mesmo tempo, através das graxas lubrificantes de acordo com a invenção podem ser obtidas uma série de outras vantagens. Nessas incluem-se entre outras:

10

- as graxas lubrificantes de acordo com a invenção apresentam uma resistência muito elevada à água.
- As graxas lubrificantes de acordo com a invenção mostram uma boa homogeneidade. Neste caso, a consistência da graxa lubrificante é ajustável em uma ampla faixa.

15

- As graxas lubrificantes de acordo com a invenção apresentam propriedades térmicas muito boas. Desse modo, as graxas lubrificantes de acordo com a invenção podem ser usadas em uma faixa de temperatura particularmente ampla. Além disso, as propriedades a baixas temperaturas são excelentes.

20

- Além disso, as graxas lubrificantes de acordo com a invenção, podem ser fabricadas posteriormente pela modificação de graxas lubrificantes conhecidas, em que é acrescentado um aperfeiçoador de estrutura polimérico a uma graxa conhecida. Por esse meio, evitam-se especialmente os altos custos de armazenagem. Além disso, é possível reagir rapidamente aos desejos do cliente. Neste caso, a consistência da graxa lubrificante só se altera insignificadamente, ao passo que a resistência à água aumenta fortemente.

25

30

- As graxas lubrificantes da presente invenção podem ser fabricadas de modo particularmente fácil e simples. Neste caso, podem ser usadas grandes instalações usuais, em escala industrial.

- Além disso, nos processos para a fabricação das graxas lubrificantes podem ser usados especialmente componentes comerciais à venda.

5 As graxas lubrificantes de acordo com a invenção compreendem aperfeiçoadores de estrutura polimérica. Em geral, esses polímeros levam a um aperfeiçoamento da resistência à água. Neste caso, presume-se que esses polímeros realizam interação física-química com os agentes de espessamento, por exemplo, com as moléculas de sabão, sem que por este meio haja uma limitação.

10 Misturas, das quais são obteníveis os aperfeiçoadores de estrutura poliméricos, podem conter 0 até 40% em peso, especialmente 0,5 até 20% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura poliméricos, de pelo menos um (met)acrilato da fórmula (I)



15 na qual R representa hidrogênio ou metila, R¹ significa um radical alquila de cadeia linear ou ramificada com 1 até 5 átomos de carbono.

A expressão (met)acrilatos compreende metacrilatos e acrilatos, bem como misturas de ambos. Esses monômeros são muito conhecidos. Neste caso, o radical alquila pode ser linear, cíclico ou ramificado.

20 Exemplos de componente a) são entre outros:

(met)acrilatos, que derivam de álcoois saturados, tais como (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de n-propila, (met)acrilato de iso-propila, (met)acrilato de n-butila, (met)acrilato de terc-butila e (met)acrilato de pentila;

25 (met)acrilatos de cicloalquila, tal como (met)acrilato de ciclopentila;

(met)acrilatos que se derivam de álcoois insaturados, tais como (met)acrilato de 2-propinila, (met)acrilato de alila e (met)acrilato de vinila.

Como outro componente, as composições a serem polimerizadas para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica preferidos contêm 40 até 99,99% em peso, especialmente 55 até 95% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica, pelo menos de um (met)acrilato da fórmula (II)



na qual R representa hidrogênio ou metila, R² significa um radical alquila de cadeia linear ou ramificada com 6 até 30 átomos de carbono.

Nestes incluem-se entre outros:

- 10 (met)acrilatos, que se derivam de álcoois saturados, tais como (met)acrilato de hexila, (met)acrilato de 2-etil-hexila, (met)acrilato de heptila, (met)acrilato de 2-terc-butil-heptila, (met)acrilato de octila, (met)acrilato de 3-isopropil-heptila, (met)acrilato de nonila, (met)acrilato de decila, (met)acrilato de undecila, (met)acrilato de 5-metilundecila, (met)acrilato de dodecila, (met)acrilato de 2-metildodecila, (met)acrilato de tridecila, (met)acrilato de 5-metiltridecila, (met)acrilato de tetradecila, (met)acrilato de pentadecila, (met)acrilato de hexadecila, (met)acrilato de 2-metil-hexadecila, (met)acrilato de heptadecila, (met)acrilato de 5-iso-propil-heptadecila, (met)acrilato de 4-terc-butiloctadecila, (met)acrilato de 5-etiloctadecila, (met)acrilato de 3-isopropiloctadecila, (met)acrilato de octadecila, (met)acrilato de nonadecila, (met)acrilato de eicosila, (met)acrilato de cetileicosila, (met)acrilato de estea-
 15 rileicosila, (met)acrilato de docosila e/ou (met)acrilato de eicosiltetracontila;

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

que se derivam de álcoois insaturados, como por exemplo (met)acrilato de oleíla;

(met)acrilatos de cicloalquila, tais como (met)acrilato de 3-vinilciclohexila, (met)acrilato de ciclohexila, (met)acrilato de bornila.

Os (met)acrilatos com radical de álcool em cadeia longa, especialmente os compostos de acordo com o componente (b), podem ser obtidos, por exemplo, através da reação de (met)acrilatos e/ou dos ácidos correspondentes com álcoois graxos em cadeia longa, sendo que em geral, forma-se uma mistura de ésteres, tais como por exemplo, (met)acrilatos com radicais de álcool com diversos comprimentos de cadeia. A esses álcoois graxos pertencem, entre outros, Oxo Alcohol® 7911 e Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100 da Monsanto; Alphanol® 79 da ICI; Nafol® 1620, Alfol® 610 e Alfol® 810 da Sasol; Epal® 610 e Epal® 810 da Ethyl Corporation; Linevol® 79, Linevol 911 e Dobanol® 25L da Shell AG; Lial 125 da Sasol; tipos Dehyd-
5
10 dad® e Lorol® da Cognis.

De acordo com um aspecto particular da presente invenção, a mistura para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica preferidos apresenta pelo menos 60 % em peso, preferentemente pelo menos
15 70% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica, monômeros de acordo com a fórmula (III).

Em geral, os metacrilatos são preferidos comparados com os acrilatos.

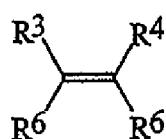
De acordo com um aspecto particular da presente invenção, utilizam-se preferentemente misturas de (met)acrilatos de alquila em cadeia longa de acordo com o componente b), sendo que as misturas apresentam pelo menos um (met)acrilato com 6 até 15 átomos de carbono no radical álcool bem como pelo menos um (met)acrilato com 16 até 30 átomos de carbono no radical álcool. Preferentemente, a porção dos (met)acrilatos com 6
25 até 15 átomos de carbono apresenta-se no radical álcool na faixa de 20 até 95% em peso, com relação ao peso da composição de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica. A porção dos (met)acrilatos com 16 até 30 átomos de carbono no radical álcool apresenta-se
30 preferentemente na faixa de 0,5 até 60% em peso, com relação ao peso da composição de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica.

O componente c) da composição a ser usada para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica preferidos abrange especialmente monômeros compreendendo grupos de ácidos ou seus sais.

Sais preferidos são especialmente os sais de metais alcalinos, tais como por exemplo, os sais de lítio, sódio e/ou potássio, os sais de metais alcalino-terrosos, tais como por exemplo, os sais de cálcio e/ou bário, bem como os sais de alumínio e os sais de amônio.

Em geral, a porção dos componentes c) importa em 0,01 até 20% em peso, preferentemente em 0,1 até 10% em peso e de modo particularmente preferido, em 0,5 até 5% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica.

Monômeros abrangendo grupos de ácidos são conhecidos na técnica. Esses podem ser muitas vezes representados pela fórmula (III)



(III),

na qual R^3 e R^4 independentes, são selecionados do grupo formado de hidrogênio, halogênio, CN, grupos alquila de cadeia linear ou ramificada com 1 até 20, preferentemente 1 até 6 e de modo particularmente preferido, 1 até 4 átomos de carbono, os quais podem ser substituídos por 1 até $(2n+1)$ átomos de halogênio, em que n é o número de átomos de carbono do grupo alquila (por exemplo, CF_3), grupos alquenila ou alquinila de cadeia linear ou ramificada α , β -insaturados com 2 até 10, preferentemente de 2 até 6 e de modo particularmente preferido, de 2 até 4 átomos de carbono, que podem ser substituídos por 1 até $(2n-1)$ átomos de halogênio, preferentemente cloro, em que n é o número de átomos de carbono do grupo alquila, por exemplo, $\text{CH}_2=\text{CCl}$ -, grupos cicloalquila com 3 até 8 átomos de carbono, que podem ser substituídos com 1 até $(2n-1)$ átomos de halogênio, preferentemente cloro, em que n é o número de átomos de carbono do grupo cicloalquila, grupos arila com 6 até 24 átomos de carbono, que podem ser substituídos com 1 até $(2n-1)$ átomos de halogênio, preferentemente cloro e/ou grupos

alquila com 1 até 6 átomos de carbono, em que n é o número de átomos de carbono do grupo arila, COOR^7 , $-\text{SO}_3\text{R}^7$ e/ou PO_3R^7_2 , em que R^7 independente, é hidrogênio, um metal alcalino, um metal alcalino-terroso e/ou alumínio, um grupo amônio com até 20 átomos de carbono ou um grupo alquila com 1 até 40 átomos de carbono;

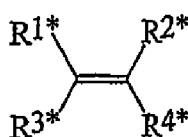
R^5 e R^6 independentes, são selecionados do grupo formado de hidrogênio, halogênio (preferentemente flúor ou cloro), grupos alquila com 1 até 6 átomos de carbono e COOR^7 , $-\text{SO}_3\text{R}^7$ e/ou PO_3R^7_2 , em que R^7 independente, é hidrogênio, um metal alcalino, um grupo amônio com até 20 átomos de carbono ou um grupo alquila com 1 até 40 átomos de carbono, em que R^7 é hidrogênio, um metal alcalino, um metal alcalino-terroso e/ou alumínio ou um grupo alquila com 1 até 40 átomos de carbono ou R^5 e R^6 podem formar juntos um grupo da fórmula $(\text{CH}_2)_n$, que pode ser substituído com 1 até $2n'$ átomos de halogênio ou por grupos C_1 até C_4 alquila, ou da fórmula $\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{C}(=\text{O})$, na qual n' é de 2 até 6, preferentemente 3 ou 4 e Y pode ser NR^8 , S ou O, preferentemente O, sendo que R^8 representa hidrogênio, grupos alquila ou arila em cadeia linear ou ramificada com 1 até 20 átomos de carbono; sendo que pelo menos dois dos radicais R^3 , R^4 , R^5 e R^6 são hidrogênio ou halogênio e pelo menos um dos radicais R^3 , R^4 , R^5 e R^6 abrange pelo menos um grupo da fórmula $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_3\text{M}$ e/ou PO_3M_2 , em que M independente, representa hidrogênio, um metal alcalino, um metal alcalino-terroso e/ou alumínio.

Em geral, esses compostos podem ser copolimerizados com os monômeros de acordo com o componente a), b) e d). Nestes incluem-se, entre outros, compostos etilenicamente insaturados, tais como por exemplo, ácido vinilsulfônico, ácido vinilfosfônico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, monoéster do ácido fumárico, em que o radical álcool pode abranger geralmente 1 até 30 átomos de carbono, ácido maléico, monoéster do ácido maléico, em que o radical álcool pode abranger geralmente, 1 até 30 átomos de carbono, ácido vinilbenzóico e estirenos sulfonados, tal como ácido estirenosulfônico. Além disso, podem ser usados os sais derivados desses ácidos, especialmente os sais de metais alcalino, alcalino-terroso

e/ou de alumínio.

O componente d) da composição a ser usada para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura piolímerica preferidos, abrange especialmente monômeros etilicamente insaturados, que podem ser copolimerizados com os monômeros de acordo com os componentes a) até c).

No entanto, os comonômeros para a polimerização de acordo com a presente invenção particularmente adequados correspondem à fórmula:



na qual R^{1*} e R^{2*} independentes, são selecionados do grupo formado de hidrogênio, halogênios, CN, grupos alquila de cadeia linear ou ramificada com 1 até 20, preferentemente 1 até 6 e de modo particularmente preferido, 1 até 4 átomos de carbono, que podem ser substituídos com 1 até $(2n+1)$ átomos de halogênio, em que n é o número de átomos de carbono do grupo alquila (por exemplo, CF_3), grupos alquenila ou alquinila de cadeia linear ou ramificada α, β -insaturados com 2 até 10, preferentemente de 2 até 6 e de modo particularmente preferido, de 2 até 4 átomos de carbono, os quais podem ser substituídos com 1 até $(2n-1)$ átomos de halogênio, preferentemente cloro, em que n é o número de átomos de carbono do grupo alquila, por exemplo, $\text{CH}_2=\text{CCl}$ -, grupos cicloalquila com 3 até 8 átomos de carbono, que podem ser substituídos com 1 até $(2n-1)$ átomos de halogênio, preferentemente cloro, em que n é o número de átomos de carbono do grupo cicloalquila, grupos arila com 6 até 24 átomos de carbono, os quais podem ser substituídos com 1 até $(2n-1)$ átomos de halogênio, preferentemente cloro e/ou por grupos alquila com 1 até 6 átomos de carbono, em que n é o número de átomos de carbono do grupo arila; COOR^{9*} , em que R^{9*} é um grupo alquila com 1 até 40 átomos de carbono, $\text{C}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}$, $\text{C}(=\text{Y}^*)\text{NR}^{6*}\text{R}^{7*}$, $\text{Y}^*\text{C}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}$, SOR^{5*} , SO_2R^{5*} , $\text{OSO}_2\text{R}^{5*}$, $\text{NR}^{8*}\text{SO}_2\text{R}^{5*}$, PR^{5*}_2 , $\text{P}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}_2$, $\text{Y}^*\text{PR}^{5*}_2$, $\text{Y}^*\text{P}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}_2$, NR^{8*}_2 , que pode ser quaternizado com um grupo R^{8*}_2 , arila ou heterociclila adicional, em que Y^* pode ser NR^{8*} , S ou O, preferen-

temente O; R^{5*} é um grupo alquila com 1 até 20 átomos de carbono, um alquiltio com 1 até 20 átomos de carbono, OR^{10*} (R^{10*} é hidrogênio ou um metal alcalino), alcóxi de 1 até 20 átomos de carbono, arilóxi ou heterociclióxi; R^{6*} e R^{7*} independentes, são hidrogênio ou um grupo alquila com 1 até 20 átomos de carbono ou R^{6*} e R^{7*} podem formar juntos um grupo alquilenos com 2 até 7, preferentemente 2 até 5 átomos de carbono, sendo que eles formam um anel com 3 até 8 elos, preferentemente com 3 até 6 elos e R^{8*} é hidrogênio, grupos alquila ou arila de cadeia linear ou ramificada com 1 até 20 átomos de carbono;

10 R^{3*} e R^{4*} independentes, são selecionados do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio (preferentemente flúor ou cloro), grupos alquila com 1 até 6 átomos de carbono e COOR^{9*}, em que R^{9*} é um grupo alquila com 1 até 40 átomos de carbono ou R^{3*} e R^{4*} podem formar juntos um grupo da fórmula (CH₂)_{n'}, que pode ser substituído com 1 até 2n' átomos de halogênio ou grupos C₁ até C₄ alquila ou da fórmula C(=O)-Y*-C(=O), em que n' é de 2 até 6, preferentemente 3 ou 4 e Y* é definido tal como acima; e em que pelo menos 2 dos radicais R^{1*}, R^{2*}, R^{3*} e R^{4*} são hidrogênio ou halogênio.

Nestes incluem-se entre outros:

20 (met)acrilatos de arila, tal como metacrilato de benzila ou metacrilato de fenila, sendo que os radicais arila podem ser respectivamente insubstituídos ou até 4 vezes substituídos;

metacrilatos de álcoois halogenados, tais como

metacrilato de 2,3-dibromopropila,

25 metacrilato de 4-bromofenila,

metacrilato de 1,3-dicloro-2-propila,

metacrilato de 2-bromoetila,

metacrilato de 2-iodoetila,

metacrilato de clorometila,

30 halogenetos de vinila, tais como por exemplo, cloreto de vinila, fluoreto de vinila, cloreto de vinilideno e fluoreto de vinilideno;

ésteres vinílicos, como acetato de vinila;

estireno, estirenos substituídos com um substituinte alquila na cadeia lateral, tais como por exemplo, α -metilestireno e α -etilestireno, estirenos substituídos com um substituinte alquila no anel, tal como viniltolueno e p-metilestireno, estirenos halogenados, tais como por exemplo, monocloro-
 5 estirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos e tetrabromoestirenos;

compostos de vinila heterocíclicos, tais 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-vinilpirrolidona, 3-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazóis e viniltiazóis hidrogenados, viniloxazóis e viniloxazóis hidrogenados;

éter vinílico e éter isoprenílico;

derivados de ácido maléico, tais como por exemplo, os diésteres
 15 do ácido maléico, sendo que o radical álcool pode abranger geralmente 1 até 30 átomos de carbono, anidrido de ácido maléico, anidrido de ácido metilmaleico, maleinimida, metilmaleinimida;

derivados de ácido fumárico, tais como por exemplo, os diésteres do ácido fumárico, sendo que o radical álcool pode abranger geralmente
 20 1 até 30 átomos de carbono;

dienos, tal com por exemplo, divinilbenzeno.

De modo particularmente preferido, as composições para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura preferidos abrangem comonômeros de acordo com o componente d), que são representáveis pela fórmula
 25 (IV)



na qual R independente, representa hidrogênio ou metila, R^9 independente, representa um grupo que abrange 2 até 1000 átomos de carbono com pelo menos um heteroátomo, X independente representa um átomo de enxofre ou oxigênio ou um grupo da fórmula NR^{10} , em que R^{10} independente, repre-

senta hidrogênio ou um grupo com 1 até 20 átomos de carbono e n representa um número inteiro maior ou igual a 3.

O radical R⁹ representa um grupo que abrange 2 até 1000, especialmente 2 até 100, preferentemente 2 até 20 átomos de carbono. A expressão "grupo que apresenta 2 até 1000 átomos de carbono" caracteriza radicais de compostos orgânicos com 2 até 1000 átomos de carbono. Ele abrange grupos aromáticos e heteroaromáticos, bem como grupos alquila, cicloalquila, alcóxi, cicloalcóxi, alquenila, alcanóila, alcóxicarbonila, bem como grupos heteroalifáticos. Neste caso, os grupos mencionados podem ser ramificados ou não-ramificados. Além disso, esses grupos podem apresentar substituintes usuais. Substituintes são, por exemplo, grupos alquila lineares e ramificados com 1 até 6 átomos de carbono, tais como, por exemplo, metila, etila, propila, butila, pentila, 2-metilbutila ou hexila; grupos cicloalquila, tais como por exemplo, ciclopentila e ciclohexila; grupos aromáticos, tais como fenila ou naftila; grupos amino, grupos éter, grupos éster, bem como halogenetos.

De acordo com a invenção, os grupos aromáticos designam radicais de compostos aromáticos mononucleares ou polinucleares com preferentemente 6 até 20, especialmente 6 até 12 átomos de carbono. Grupos heteroaromáticos caracterizam radicais arila, em que pelo menos um grupo CH é substituído com N e/ou pelo menos dois grupos CH vizinhos são substituídos com S, NH ou O, sendo que os grupos heteroaromáticos apresentam 3 até 19 átomos de carbono.

Grupos aromáticos ou heteroaromáticos preferidos de acordo com a invenção derivam-se de benzeno, naftaleno, bifenila, éter difenílico, difenilmetano, difenildimetilmetano, bisfenona, difenilsulfona, tiofeno, furano, pirrol, tiazol, oxazol, imidazol, isotiazol, isoxazol, pirazol, 1,3,4-oxadiazol, 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-tiadiazol, 1,3,4-triazol, 2,5-difenil-1,3,4-triazol, 1,2,5-trifenil-1,3,4-triazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3-triazol, 1,2,3,4-tetrazol, benzo[b]tiofeno, benzo[b]furano, indol, benzo[c]tiofeno, benzo[c]furano, isoindol, benzoxazol, benzotiazol, benzimidazol, benzisoxazol, benzisotiazol, benzopirazol, benzotiadiazol, benzotriazol, dibenzofu-

rano, dibenzotiofeno, carbazol, piridina, biperidina, pirazina, pirazol, pirimidina, piridazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina, 1,2,4,5-triazina, tetrazina, quinolina, isoquinolina, quinoxalina, quinazolina, cinolina, 1,8-naftiridina, 1,5-naftiridina, 1,6-naftiridina, 1,7-naftiridina, ftalazina, piridopirimidina, purina, pteridina ou quinolizina, 4H-quinolizina, éter difenílico, antraceno, benzopirrol, benzooxatiadiazol, benzooxadiazol, benzopiridina, benzopirazina, benzopirazidina, benzopirimidina, benzotriazina, indolizina, piridopiridina, imidazopirimidina, pirazinopirimidina, carbazol, aciridina, fenazina, benzoquinolina, fenoxazina, fenotiazina, acridizina, benzopteridina, fenantrolina e fenantreno, que também podem ser eventualmente substituídos.

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

Nos grupos cicloalquila preferidos incluem-se o grupo ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclohexila, cicloheptila e ciclooctila, que são eventualmente substituídos com grupos alquila ramificados ou não-ramificados.

Nos grupos alquenila preferidos incluem-se o grupo vinila, alila, 2-metil-2-propeno, 2-butenila, 2-pentenila, 2-decenila e o grupo 2-eicosenila.

Nos grupos alquinila preferidos incluem-se o grupo etinila, propargila, 2-metil-2-propina, 2-butinila, 2-pentinila e o grupo 2-decinila.

Nos grupos alcanóila preferidos incluem-se o grupo formila, acetila, propionila, 2-metilpropionila, butirila, valeroila, pivaloila, hexanoila, decanoila e o grupo dodecanoila.

Nos grupos alcóxicarbonila preferidos incluem-se o grupo metóxicarbonila, etóxicarbonila, propóxicarbonila, butóxicarbonila, terc-butoxicarbonila, o grupo hexilóxicarbonila, 2-metil-hexilóxicarbonila, decilóxicarbonila ou dodecilóxicarbonila.

Nos grupos alcóxi preferidos incluem-se os grupos alcóxi, cujo radical hidrocarboneto é um dos grupos alquila preferidos mencionados acima.

Nos grupos cicloalcóxi preferidos incluem-se grupos cicloalcóxi, cujo radical hidrocarboneto é um dos grupos cicloalquila preferidos mencionados acima.

5 Nos heteroátomos preferidos, que estão contidos no radical R^{10} , incluem-se entre outros, oxigênio, nitrogênio, enxofre, boro, silício e fósforo.

De acordo com uma forma de realização particular da presente invenção o radical R^9 na fórmula (IV) apresenta pelo menos um grupo da fórmula $-OH$ ou $-NR^{10}R^{10}$, na qual R^{10} independente abrange hidrogênio ou um grupo com 1 até 20 átomos de carbono.

10 Preferentemente, o grupo X na fórmula (IV) é representável pela fórmula NH.

A proporção numérica de heteroátomos para átomos de carbono no radical R^9 da fórmula (IV) pode encontrar-se em amplas faixas. Preferentemente, essa proporção encontra-se na faixa de 1:1 até 1:10, especialmente 15 te 1:1 até 1:5 e de modo particularmente preferido, de 1:2 até 1:4.

O radical R^9 da fórmula (IV) abrange 2 até 1000 átomos de carbono. De acordo com um aspecto particular, o radical R^9 apresenta no máximo 10 átomos de carbono.

20 Nos comonômeros particularmente preferidos incluem-se entre outros:

(met)acrilatos de hidroxialquila, tais como
metacrilato de 3-hidroxipropila,
metacrilato de 3,4-dihidroxibutila,
metacrilato de 2-hidroxietila,
25 metacrilato de 2-hidroxipropila,
(met)acrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexanodiol,
(met)acrilato de 1,10-decanodiol;
metacrilatos contendo carbonila, tais como
metacrilato de 2-carboxietila,
30 metacrilato de carboximetila,
metacrilato de oxazolidinietila,
N-(metacriloilóxi)formamida,

- metacrilato de acetona,
 N-metacrilato de morfolina,
 N-metacrilato de 2-pirrolidina,
 N-(2-metacrilato de etil)-2-pirrolidina,
 5 N-(3-metacrilato de propil)-2-pirrolidina,
 N-(2-metacrilato de pentadecil)-2-pirrolidina,
 N-(3-metacrilato de heptadecil)-2-pirrolidina;
 dimetacrilatos de glicol, tais como metacrilato de 1,4-butanodiol,
 metacrilato de 2-butoxi etila, metacrilato de 2-etoxi etoxi etila, metacrilato de
 10 2-etoxi etila,
 metacrilatos de álcoois de éter, tais como
 metacrilato de tetrahidrofurfurila,
 metacrilato de vinil etoxi etila,
 metacrilato de metoxi etoxi etila,
 15 metacrilato de 1-butoxi propila,
 metacrilato de 1-metil-(2-vinilóxi) etila,
 metacrilato de ciclohexil etoxi etila;
 metacrilato de metoxi metoxi etila,
 metacrilato de benzil etoxi etila,
 20 metacrilato de furfurila,
 metacrilato de 2-butoxi etila,
 metacrilato de 2-etoxi etoxi etila,
 metacrilato de 2-etoxi etila,
 metacrilato de alil etoxi etila,
 25 metacrilato de 1-etoxi butila,
 metacrilato de metoxi etila,
 metacrilato de 1-etoxi etila,
 metacrilato de etoxi etila e (met)acrilatos etoxilados, que apre-
 sentam preferentemente 1 até 20, especialmente 2 até 8 grupos etóxi;
 30 (met)acrilatos de aminoalquila e (met)acrilamidas de aminoalqui-
 la, tais como N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida,
 metacrilato de dimetilaminopropila,

metacrilato de 3-dietilaminopentila,
 (met)acrilato de 3-dibutilaminohexadecila;
 nitrilas do ácido (met)acrílico e outros metacrilatos nitrogenados,

tais como

- 5 N-(metacrilóiloxietil)diisobutilcetimina,
 N-(metacrilóiloxietil)dihexadecilcetimina,
 metacrilóilamidoacetônitrila,
 2-metacrilóiloxietilmetilcianamida,
 metacrilato de cianometila;
- 10 (met)acrilatos heterocíclicos, tais como (met)acrilato de 2-(1-
 imidazolil)etila, (met)acrilato de 2-(4-morfolinil)etila e 1-(2-metacrilóiloxietil)-2-
 pirrolidona;
 metacrilatos de oxiranila, tais como
 metacrilato de 2,3-epoxibutila,
 15 metacrilato de 3,4-epoxibutila,
 metacrilato de 10,11-epoxiundecila,
 metacrilato de 2,3-epoxiciclohexila,
 metacrilato de 10,11-epoxihexadecila;
 metacrilato de glicidila;
- 20 metacrilatos contendo enxofre, tais como
 metacrilato de etilsulfiniletila,
 metacrilato de 4-tiocianatobutila,
 metacrilato de etilsulfoniletila,
 metacrilato de tiocianatometila,
 25 metacrilato de metilsulfinilmetila,
 sulfeto de bis(metacrilóiloxietila);
 metacrilatos contendo fósforo, boro e/ou silício, tais como
 metacrilato de 2-(dimetilfosfato)propila,
 metacrilato de 2-(etilenofosfito)propila,
 30 metacrilato de dimetilfosfinometila,
 metacrilato de dimetilfosfonoetila,
 dietilmetacrilóilfosfonato,

dipropilmetacrilatoilfosfato, metacrilato de 2-(dibutilfosfono)etila,
 2,3-butilenometacrilatoetilborato,
 metildietoximetacrilatoiletoxissilano,
 metacrilato de dietilfosfatoetila.

5 Esses monômeros podem ser usados individualmente ou como
 mistura. Os (met)acrilatos etoxilados podem ser obtidos, por exemplo, atra-
 vés da transesterificação de (met)acrilatos de alquila com álcoois etoxilados,
 que apresentam de modo particularmente preferido, 1 até 20, especialmente
 2 até 8 grupos etóxi. O radical hidrófobo dos álcoois etoxilados pode abran-
 10 ger preferentemente 1 até 40, especialmente 4 até 22 átomos de carbono,
 podendo ser usados tanto radicais de álcoois lineares, quanto também rami-
 ficados. De acordo com uma outra forma de realização preferida, os
 (met)acrilatos etoxilados apresentam um grupo terminal OH.

Exemplos de etoxilatos comercializáveis, que podem ser usados
 15 para a fabricação de (met)acrilatos etoxilados, são éteres das marcas Lutensol[®]
 A, especialmente Lutensol[®] A 3 N, Lutensol[®] A 4 N, Lutensol[®] A 7 N e
 Lutensol[®] A 8 N, éteres das marcas Lutensol[®] TO, especialmente Lutensol[®]
 TO 2, Lutensol[®] TO 3, Lutensol[®] TO 5, Lutensol[®] TO 6, Lutensol[®] TO 65,
 Lutensol[®] TO 69, Lutensol[®] TO 7, Lutensol[®] TO 69, Lutensol[®] 8 e Lutensol[®]
 20 89, éteres das marcas Lutensol[®] AO, especialmente Lutensol[®] AO 3, Lutensol[®]
 AO 4, Lutensol[®] AO 5, Lutensol[®] AO 6, Lutensol[®] AO 7, Lutensol[®] AO
 79, Lutensol[®] AO 8 e Lutensol[®] AO 89, éteres das marcas Lutensol[®] ON,
 especialmente Lutensol[®] ON 30, Lutensol[®] ON 50, Lutensol[®] ON 60, Lutensol[®]
 ON 65, Lutensol[®] ON 66, Lutensol[®] ON 70, Lutensol[®] ON 79 e Lutensol[®]
 25 ON 80, éteres das marcas Lutensol[®] XL, especialmente Lutensol[®] XL
 300, Lutensol[®] XL 400, Lutensol[®] XL 500, Lutensol[®] XL 600, Lutensol[®] XL
 700, Lutensol[®] XL 800, Lutensol[®] XL 900 e Lutensol[®] XL 1000, éteres das
 marcas Lutensol[®] AP, especialmente Lutensol[®] AP 6, Lutensol[®] AP 7, Lu-
 tensol[®] AP 8, Lutensol[®] AP 9, Lutensol[®] AP 10, Lutensol[®] AP 14 e Lutensol[®]
 30 AP 20, éteres das marcas IMBENTIN[®], especialmente das marcas IMBEN-
 TINI[®]-AG, das marcas IMBENTIN[®]-U, das marcas IMBENTIN[®]-C, das mar-
 cas IMBENTIN[®]-T, das marcas IMBENTIN[®]-OA, das marcas IMBENTIN[®]-

POA, das marcas IMBENTIN[®]-N, bem como das marcas IMBENTIN[®]-O, bem como éteres das marcas Marlipal[®], especialmente Marlipal[®] 1/7, especialmente Marlipal[®] 1012/6, especialmente Marlipal[®] 1618/1, especialmente Marlipal[®] 24/20, especialmente Marlipal[®] 24/30, especialmente Marlipal[®] 24/40, especialmente Marlipal[®] O13/20, especialmente Marlipal[®] O13/30, especialmente Marlipal[®] O13/40, Marlipal[®] O25/30, Marlipal[®] O25/70, Marlipal[®] O45/30, Marlipal[®] O45/40, Marlipal[®] O45/50, Marlipal[®] O45/70 e Marlipal[®] O45/80.

Destes, são particularmente preferidos os (met)acrilatos de aminoalquila e (met)acrilamidas de aminoalquila, por exemplo, metacrilamida de N-(3-dimetilaminopropila) (DMAPMAM) e (met)acrilatos de hidroxialquila, por exemplo, metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA).

Misturas preferidas de modo muito particular para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica, apresentam metacrilato de metila, metacrilato de butila, metacrilato de laurila, metacrilato de estearila e/ou estireno.

Esses componentes podem ser usados individualmente ou como misturas.

Em geral, os aperfeiçoadores de estrutura polimérica preferidos apresentam um peso molecular na faixa de 10.000 até 1.000.000 g/mol, preferentemente na faixa de $15 \cdot 10^3$ até $500 \cdot 10^3$ g/mol e de modo particularmente preferido, na faixa de $20 \cdot 10^3$ até $300 \cdot 10^3$ g/mol, sem que por este meio, seja efetuada uma limitação. Esses valores referem-se à média de peso do peso molecular dos polímeros polidispersos na composição. Essa grandeza pode ser determinada de maneira conhecida através de cromatografia de permeação de gel.

A fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica a partir das composições descritas anteriormente é, em si conhecida, conhecida. Desse modo, estes polímeros podem ser realizados especialmente por polimerização via radicais livres, bem como por processos afins, tal como por exemplo, ATRP (=Polimerização via radicais livre de transferência de átomo) ou RAFT (= Transferência de cadeia de fragmentação por adição reversível).

A polimerização via radicais livres usual é descrita entre outros, na Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition. Em geral, utiliza-se para este fim um iniciador de polimerização.

Neste incluem-se, entre outros, os azoiniciadores amplamente conhecidos na técnica, tal como AIBN e 1,1-azobisciclohexanocarbonitrila, bem como compostos peróxi, tais como peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurato, hexanoato de terc-butilper-2-etila, peróxido de cetona, peroxoato de terc-butila, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzofila, peroxibenzoato de terc-butila, terc-butilperoxiisopropilcarbonato, 2,5-bis(2-etil-hexanoil-peróxi)-2,5-dimetil-hexano, hexanoato de terc-butilperóxi-2-etila, hexanoato de terc-butilperóxi-3,5,5-trimetila, peróxido de dicumila, 1,1-bis(terc-butilperóxi) ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperóxi)-3,5,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumila, hidroperóxido de terc-butila, bis(4-terc-butilciclohexil) peroxidicarbonato, misturas de dois ou mais dos compostos mencionados acima uns com os outros, bem como misturas dos compostos mencionados acima com compostos não mencionados, que também podem formar radicais.

O processo ATRP é em si conhecido. Presume-se, que se trate neste caso, de uma polimerização via radicais livres "vivente", sem que através da descrição do mecanismo, deva resultar uma limitação anismo. Nesses processos, um composto de metal de transição é reagido com um composto, o qual apresenta um grupo de átomos transferível. Neste caso, o grupo de átomos transferível é transferido para o composto de metal de transição, pelo que o metal é oxidado. Nessa reação forma-se um radical, que é adicionado aos grupos etilênicos. No entanto, a transferência do grupo de átomos para o composto de metal de transição é reversível, de modo que o grupo de átomos é retransferido para a cadeia de polímeros em crescimento, pelo que se forma um sistema de polimerização controlado. Em consequência disto, a formação do polímero, o peso molecular e a distribuição do peso molecular podem ser controlados. Essa condução da reação é descrita por exemplo, por J-S. Wang, et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 117 páginas 5614-5615 (1995), por Matyjaszewski, Macromolecules, vol. 28, página 7901-7910

(1995). Além disso, os pedidos de patente WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 e WO 99/10387 publicam variantes do ATRP anteriormente elucidado.

Além disso, os polímeros de acordo com a invenção, por exemplo, também podem ser obtidos através de métodos RAFT. Esse processo é detalhadamente descrito por exemplo, na WO 98/01478, ao qual é feita referência expressa para fins de publicação.

A polimerização pode ser efetuada em pressão normal, subpressão ou sobrepressão. Também a temperatura de polimerização não é crítica. Em geral, no entanto, ela se encontra na faixa de -20° - 200° C, preferentemente em 0° - 130° C, de modo particularmente preferido, em 60° - 120° C.

A polimerização pode ser efetuada com ou sem solvente. O termo do solvente neste caso, é para ser amplamente entendido.

Preferentemente, a polimerização é efetuada em um solvente apolar. Nestes, incluem-se solventes de hidrocarbonetos, tais como solventes aromáticos, tais como tolueno, benzeno e xileno, hidrocarbonetos saturados, tais como por exemplo, ciclohexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, que também podem apresentar-se ramificados. Esses solventes podem ser usados individualmente ou como mistura. Solventes particularmente preferidos são óleos minerais, óleos naturais e óleos sintéticos, bem como misturas dos mesmos. Desses, os óleos minerais são preferidos de modo muito particular.

Os aperfeiçoadores de estrutura poliméricas podem ser copolímeros estatísticos. Além disso, esses polímeros podem representar polímeros de enxerto e/ou copolímeros por blocos.

De acordo com um aspecto particular da presente invenção, o aperfeiçoador de estrutura polimérica é obtenível mediante polimerização de enxerto, sendo polimerizada uma composição abrangendo os componentes a) até d) em uma base de enxerto, que abrange um copolímero de olefina (OCP), que é formado principalmente de etileno e propileno e/ou um copolímero hidrogenado (HSD) de dienos e estireno.

Os copolímeros de poliolefina (OCP) aplicáveis para este fim,

são em si conhecidos. Neste caso, trata-se em primeira linha de polímeros formados etileno-, propileno-, isopreno-, butileno- e/ou outras -olefinas com 5 até 20 átomos de carbono. Do mesmo modo, são utilizáveis sistemas, que são enxertados com pequenas quantidades de monômero contendo oxigênio ou nitrogênio (por exemplo, 0,05 até 5% em peso, de anidrido de ácido málico). Os copolímeros, que contêm os componentes dieno, são geralmente hidrogenados, para diminuir a sensibilidade à oxidação, bem como a tendência dos polímeros à reticulação.

Em geral, o peso molecular Mw encontra-se em 10,000 até 300,000, preferentemente entre 50,000 e 150,000. Tais copolímeros de olefina são descritos por exemplo, nas publicações de patentes alemãs DE-A 16 44 941, DE-A 17 69 834, DE-A 19 39 037, DE-A 19 63 039 e DE-A 20 59 981 abertas à inspeção pública.

Os copolímeros de etileno-propileno são particularmente bem úteis, do mesmo modo, são possíveis os terpolímeros com os componentes ter conhecidos, tal como etilideno-norborneno (compare Macromolecular Reviews, Volume 10 (1975)), no entanto, deve ser incluída sua tendência à reticulação no processo de envelhecimento. Neste caso, a distribuição pode ser amplamente estatística, mas vantajosamente também podem ser usados polímeros de seqüência com blocos de etileno. Nesse caso, a proporção dos monômeros de etileno-propileno é variável dentro de determinados limites, que podem ser aplicados a partir de cerca de 75% para etileno e cerca de 80% para propileno como limite superior. Em conseqüência de sua baixa tendência à solubilidade em óleo, o polipropileno já é menos adequado do que os copolímeros de etileno-propileno. Além de polímeros com incorporação de propileno principalmente atáctica, também são utilizáveis aqueles com acentuada incorporação de propileno iso- ou sindiotáctica.

Tais produtos são vendidos comercialmente por exemplo, pelos nomes comerciais Dutral® CO 034, Dutral® CO 038, Dutral® CO 043, Dutral® CO 058, Buna® EPG 2050 ou Buna® EPG 5050.

Os copolímeros de estireno-dieno hidrogenados (HSD) são igualmente conhecidos, sendo que esses polímeros são descritos por exem-

plo, na DE 21 56 122. Nesse caso, trata-se geralmente, de copolímeros de isopreno- ou butadieno-estireno hidrogenados. A proporção de dieno para estireno encontra-se preferentemente na faixa de 2:1 até 1:2, de modo particularmente preferido, em cerca de 55:45. O peso molecular Mw encontra-se
5 geralmente em 10.000 até 300.000, preferentemente entre 50.000 e 150.000. A fração das ligações duplas após a hidrogenação perfaz de acordo com um aspecto particular da presente invenção, no máximo 15%, de modo particularmente preferido, no máximo, 5%, com relação ao número das ligações duplas antes da hidrogenação.

10 Copolímeros de estireno-dieno hidrogenados podem ser comercialmente obtidos pelo nome comercial [®]SHELLVIS 50, 150, 200, 250 ou 260.

A fabricação dos copolímeros de enxerto apresentados anteriormente, que apresentam pelo menos um bloco de HSD e/ou OCP, bem
15 como pelo menos um bloco abrangendo os componentes a), b), c) e/ou d) descritos anteriormente, é conhecido na técnica. Por exemplo, a fabricação pode ser efetuada através de uma polimerização em solução. Tais processos são descritos entre outros, na DE-A 12 35 491, BE-A 592.880, US-A 4.281.081, US-A 4.338.418 e US-A-4.290.025.

20 O aperfeiçoador de estrutura polimérica está preferentemente presente na graxa lubrificante em uma quantidade na faixa de 0,1 até 10 % em peso, de modo particularmente preferido, de 0,5 até 5 % em peso, com relação ao peso total.

Nos óleos lubrificantes, que estão contidos nas graxas lubrificantes de acordo com a invenção, incluem-se especialmente óleos minerais,
25 óleos sintéticos e óleos naturais.

Óleos minerais são em si conhecidos e podem ser obtidos comercialmente. Em geral, eles são obtidos a partir de petróleo ou óleo bruto mediante destilação e/ou refinação e eventualmente outros processos de
30 purificação e beneficiamento, incluindo-se no termo óleo mineral especialmente as frações do óleo bruto ou petróleo com ponto de ebulição elevado. Em geral, o ponto de ebulição do óleo mineral é superior a 200°C, preferen-

temente superior a 300°C, a 5000 Pa. Do mesmo modo, a fabricação é possível através de carbonização lenta de óleo de xisto, coqueificação de carvão mineral, destilação sob exclusão de ar de linhita bem como hidrogenação de carvão mineral ou linhita. Em uma pequena fração, os óleos minerais

5 também são produzidos a partir de matérias-primas de origem vegetal (por exemplo, de jojoba, colza) ou animal (por exemplo, óleo de mocotó. Portanto, de acordo com a origem, os óleos minerais apresentam diferentes frações de hidrocarbonetos aromáticos, cíclicos, ramificados e lineares.

Em geral, diferenciam-se entre frações à base de parafina, naftênicas e aromáticas nos óleos brutos ou óleos minerais, sendo que os termos fração à base de parafina representa os iso-alcanos em cadeia mais longa ou muito ramificada e fração naftênica representa cicloalcanos. Além disso, os óleos minerais, dependendo da origem e beneficiamento, apresentam diferentes frações de n-alcanos, iso-alcanos com um pequeno grau de ramificação, as chamadas parafinas ramificadas com monometila e compostos com heteroátomos, especialmente O, N e/ou S, aos quais são concedidos propriedades condicionalmente polares. No entanto, a classificação é complicada, pois algumas moléculas de alcano podem apresentar tanto grupos ramificados em cadeia longa, quanto também radicais cicloalcano e frações aromáticas. Para a finalidade da presente invenção, a classificação pode ser efetuada por exemplo, de acordo com a DIN 51.378. Frações polares também podem ser determinadas de acordo com a ASTM D 2007.

10

15

20

A fração dos n-alcanos nos óleos minerais preferidos perfaz menos do que 3% em peso, a fração dos compostos contendo O, N e/ou S, menos do que 6% em peso. A fração dos compostos aromáticos e das parafinas ramificadas de monometila encontra-se geralmente em cada caso, na faixa de 0 até 40% em peso. De acordo com um aspecto interessante, o óleo mineral abrange principalmente alcanos naftênicos e à base de parafina, que geralmente apresentam mais do que 13, preferentemente mais do que 18 e de modo particularmente preferido, mais do que 20 átomos de carbono. Em geral, a fração desses compostos é $\geq 60\%$ em peso, preferentemente $\geq 80\%$ em peso, sem que por este meio, seja realizada uma limitação. Um óleo mi-

25

30

neral preferido contém 0,5 até 30 % em peso, de frações aromáticas, 15 até 40 % em peso, de frações naftênicas, 35 até 80 % em peso, de frações à base de parafina, até 3 % em peso, de n-alcanos e 0,05 até 5 % em peso, de compostos polares, em cada caso com relação ao peso total do óleo mineral.

Uma análise de óleos minerais particularmente preferidos, que foi efetuada por meio de processos tradicionais, tal como separação de uréia e cromatografia líquida em sílica-gel, mostra por exemplo, os seguintes componentes, sendo que os dados de porcentagem se referem ao peso total do óleo mineral respectivamente usado:

- n-alcanos com cerca de 18 até 31 átomos de carbono:
0,7 - 1,0%
- alcanos pouco ramificados com 18 até 31 átomos de carbono:
1,0 - 8,0%,
- compostos aromáticos com 14 até 32 átomos de carbono:
0,4 - 10,7%,
- iso- e ciclo-alcanos com 20 até 32 átomos de carbono:
60,7 - 82,4%,
- compostos polares:
0,1 - 0,8%,
- perda:
6,9 - 19,4%.

Referências valiosas com respeito à análise de óleos minerais, bem como uma listagem de óleos minerais, que apresentam a composição variante, encontram-se por exemplo, em Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM, 1997, palavra-chave "lubricants and related products".

Óleos sintéticos abrangem entre outros, ésteres orgânicos, por exemplo, diésteres e poliésteres, polialquilenoglicóis, poliéteres, hidrocarbonetos sintéticos, especialmente poliolefinas, das quais as polialfaolefinas (PAO) são preferidas, óleos de silicone e éteres perfluoralquílicos. Na maioria das vezes, elas são um pouco mais onerosas do que os óleos minerais,

mas têm vantagens com respeito ao seu rendimento.

Óleos naturais são óleos animais ou vegetais, tais como por exemplo, óleos de mocotó ou óleos de jojoba.

Esses óleos lubrificantes também podem ser usados como misturas e são muitas vezes obtidos comercialmente.

Preferentemente, a graxa lubrificante abrange 69,9 até 98,9% em peso, especialmente 75 até 95% em peso, de óleo lubrificante, com relação ao peso total.

Os agentes de espessamento contidos nas graxas lubrificantes de acordo com a invenção, são em si conhecidos na técnica e podem ser obtidos comercialmente. Esses são descritos entre outros, na Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, volume 20, 2003, Wiley, ISBN 3-527-30385-5, em T. Mang und W. Dresel, Lubricants and Lubrication, 2001, Wiley, ISBN 3-527-29536-4 e Wilfried J. Bartz e outros, Schmierfette, expert-Verl., 2000, ISBN 3-8169-1533-7. Nestes incluem-se especialmente espessantes de sabões, espessantes inorgânicos e espessantes polímeros.

Em geral, os espessantes de sabões abrangem pelo menos um componente de metal, bem como pelo menos um componente de ânion de ácido carboxílico.

Nos componentes metálicos usuais incluem-se especialmente os metais alcalinos, tais como lítio, sódio e potássio, os metais alcalino-terrosos, tal como cálcio ou bário, bem como alumínio.

Em geral, o componente de ânion de ácido carboxílico abrange ânions, que são derivados de ácidos carboxílicos de cadeia longa, que muitas vezes apresentam 6 até 30 átomos de carbono. Nestes incluem-se especialmente o ácido esteárico, o ácido 12-hidroxiesteárico, o ácido octadecanóico, o ácido eicosanóico e o ácido hexadecanóico.

Além disso, o componente de ânion do ácido carboxílico pode abranger ânions, que são derivados de ácidos carboxílicos de cadeia curta com 1 até 6 átomos de carbono ou de ácidos carboxílicos aromáticos. Nestes incluem-se especialmente o ácido acético, ácido propanóico e o ácido butanóico, bem como o ácido benzóico.

Os espessantes de sabões podem ser usados como tais no processo, para produzir uma dispersão compreendendo uma estrutura de graxa. Além disso, esses também podem ser produzidos in situ a partir dos ácidos correspondentes ou seus derivados, por exemplo, seus ésteres, bem como compostos de metal básicos.

Os ácidos preferidos foram apresentados anteriormente. Com respeito aos ésteres, verifica-se que são preferidos ésteres com um radical álcool em cadeia curta com 1 até 6 átomos de carbono, por exemplo, os ésteres metílico, etílico, propílico e/ou butílico.

Nos compostos básicos preferidos incluem-se especialmente os óxidos, hidróxidos e carbonatos dos metais mencionados acima.

Nos espessantes de sabões preferidos incluem-se entre outros, o 12-hidroxiestearato de lítio, sabões do complexo de lítio, sabões do complexo de alumínio e sabões do complexo de cálcio.

Além disso, os compostos básicos para a fabricação dos sabões podem ser acrescentados em um excesso ou escassez, formando-se compostos sub- ou superbásicos.

Além disso, podem ser usados agentes de espessamento inorgânicos. Nestes incluem-se especialmente argilas organofílicas, que podem ser derivadas de bentonita e sílica-gel.

Além disso, também podem ser usados espessantes poliméricos. Esses abrangem poliuréias, bem como termoplastos em pó, tais como politetrafluoretileno e fluoretilenopropileno.

Preferentemente, a graxa lubrificante abrange 0,01 até 30% em peso, de modo particularmente preferido, 0,2 até 15% em peso e de modo muito particularmente preferido, 0,5 até 10% em peso, de espessante, com relação ao peso total.

A proporção de peso de óleo lubrificante para agente de espessamento na graxa lubrificante encontra-se geralmente na faixa de 100:1 até 100:30, preferentemente de 100:2 até 100:25, especialmente de 100:5 até 100:15.

Além disso, a graxa lubrificante de acordo com a invenção, pode

conter outros aditivos e substâncias aditivas.

Nesses aditivos incluem-se entre outros, aperfeiçoadores do índice de viscosidade, antioxidantes, agentes protetores do envelhecimento, agentes protetores de desgaste, inibidores de corrosão, detergentes, agentes de dispersão, aditivos EP, redutores de fricção, corantes, aromatizantes, desativadores de metais e/ou desemulsificantes.

Preferentemente, uma graxa lubrificante de acordo com a invenção, apresenta uma resistência à água de 1 até 50%, de modo particularmente preferido, na faixa de 5 até 35%. A penetração do cone de graxas lubrificantes preferidas encontra-se na faixa de 175 até 385 dmm, de modo particularmente preferido, na faixa de 220 dmm até 340 dmm.

A resistência à água pode ser determinada de acordo com ASTM D 4049. A penetração do cone pode ser medida de acordo com ASTM D 1403.

Segundo um aspecto particular da presente invenção, graxas lubrificantes especiais podem ser usadas em temperaturas muito baixas. Preferentemente, as graxas lubrificantes podem ser usadas abaixo de uma temperatura de 0°C, de modo particularmente preferido, de -10°C. Além disso, graxas lubrificantes preferidas também podem ser usadas a altas temperaturas de pelo menos 50°C, de modo particularmente preferido, pelo menos 90°C.

A fabricação das graxas lubrificantes de acordo com a invenção, pode ser efetuada com base nos processos usuais, sendo que esta pode ser deduzida pelo estado da técnica mencionado acima.

Em geral, a estrutura da graxa lubrificante ou a matriz da graxa lubrificante é produzida em uma fase de formação de estrutura através de processos físico-químicos. Neste caso, decorrem diversos processos, tais como por exemplo, a agregação dos cristalitos do espessante, a formação de micélios de sabões através de inserção e adsorção de moléculas de óleo básico, a união por fusão dos micélios de sabão (= aquecimento acima do ponto de fusão das moléculas de sabão) e finalmente, a recristalização das moléculas de sabão (= resfriamento controlado).

Muitas vezes, um sabão de metal é produzido em um primeiro estágio a partir de pré-produtos. Na fase de reação, as moléculas dos sabões de metal são produzidas mediante reação das substâncias de partida correspondentes no óleo básico. Neste caso, as moléculas dos sabões de metal apresentam-se como cristais finos. Esse estágio é opcional, pois este não é necessário devido à escolha de pré-compostos correspondentes.

A adição dos aperfeiçoadores de estrutura polimérica pode ser efetuada antes, durante ou após a fase de formação de estrutura. Por exemplo, o aperfeiçoador de estrutura polimérica pode ser inicialmente produzido em um óleo mineral. Em seguida, um espessante ou pré-compostos para a produção do espessante pode ser acrescentado à mistura obtida.

Além disso, o aperfeiçoador de estrutura polimérica, após a fase de formação de estrutura pode ser acrescentado por exemplo, a uma graxa lubrificante. Preferentemente, o aperfeiçoador de estrutura polimérica em uma composição líquida a 25°C é acrescentado a uma dispersão, que apresenta uma estrutura graxa.

O termo "estrutura graxa" é conhecido no mundo profissional, sendo que essa estrutura pode ser designada como esponjosa. Essa estrutura da dispersão pode ser detectada por exemplo, por imagens microscópicas, sendo que o óleo lubrificante é mantido em um agente de espessamento.

A composição pode representar tanto uma dispersão, como também uma solução. Portanto, essas composições apresentam pelo menos um meio líquido.

Aos meio particularmente preferidos, incluem-se especialmente óleos lubrificantes, que também podem ser usados para a produção da dispersão, que abrange pelo menos um agente de espessamento e pelo menos um óleo lubrificante.

Meios líquidos para dispersar ou dissolver os aperfeiçoadores de estrutura poliméricas descritos acima são em si conhecidos, sendo que esses meios deveriam ser compatíveis com a dispersão, que abrange pelo menos um agente de espessamento e pelo menos um óleo lubrificante. Nes-

te caso, entende-se por compatibilidade, a miscibilidade do meio com a dispersão, que abrange pelo menos um agente de espessamento e pelo menos um óleo lubrificante.

De acordo com um aspecto particular da presente invenção, a
5 composição líquida a 25°C, que apresenta pelo menos um aperfeiçoador de estrutura polimérica, apresenta a 25°C uma viscosidade na faixa de 0,01 mm²/s até 1.000.000 mm²/s, preferentemente 0,1 mm²/s até 20.00 mm²/s e de modo particularmente preferido, de 1 mm²/s até 10.000 mm²/s de acordo com a DIN 51562.

10 A concentração do aperfeiçoador de estrutura polimérica na composição líquida a 25°C, apresenta-se preferentemente na faixa de 1 até 99% em peso, de modo particularmente preferido, na faixa de 5 até 89% em peso e de modo muito particularmente preferido, na faixa de 10 até 80% em peso, com relação ao peso total da composição.

15 A proporção do peso da dispersão para o peso da composição líquida a 25°C, que abrange pelo menos um aperfeiçoador de estrutura polimérica, encontra-se preferentemente na faixa de 100:1 até 1:1, de modo particularmente preferido, na faixa de 50:1 até 5:1 e de modo muito particularmente preferido, na faixa de 25:1 até 10:1.

20 A composição líquida a 25°C pode ser acrescentada entre outros, durante uma fase mecânica seguinte durante a fase de formação da estrutura.

Além disso, a composição líquida a 25°C pode ser acrescentada a uma graxa lubrificante pronta após a fase mecânica. Através desse aspecto particular da presente invenção, pode ser fabricada por exemplo, uma
25 grande quantidade de uma simples graxa lubrificante, que em seguida, em outro estágio, pode ser adaptada às necessidades especiais do consumidor final através da adição de uma composição líquida a 25°C, que pode conter outros aditivos. Por esse meio, é possível uma fabricação particularmente
30 econômica de pequenas quantidades de graxas lubrificantes especiais.

De acordo com uma forma de realização particular da presente invenção, a resistência à água pode ser aperfeiçoada em pelo menos 30 %,

de modo particularmente preferido, em pelo menos 50 % e de modo muito particularmente preferido, em pelo menos 70 %, com relação à resistência à água da dispersão, na qual é acrescentada a composição líquida a 25°C.

De acordo com um aspecto particular da presente invenção, a dispersão abrangendo a estrutura graxa, bem como a composição líquida a 25°C é essencialmente degradável biologicamente. Preferentemente, essa é medida de acordo com RAL-ZU 64.

A adição da composição líquida a 25°C à dispersão abrangendo a estrutura graxa pode ser efetuada por métodos geralmente conhecidos.

Nestes incluem-se entre outros, agitação, mistura, amassamento, laminação e/ou homogeneização.

A temperatura, na qual se acrescenta a dispersão abrangendo a composição líquida a 25°C à estrutura graxa, não é crítica em si. A uma temperatura elevada, a composição líquida a 25°C pode ser freqüentemente incorporada com mais facilidade na dispersão. Todavia, a estrutura graxa tem que ser estável à temperatura de adição.

Preferentemente, a composição líquida a 25°C é acrescentada à dispersão que abrange a estrutura graxa a uma temperatura, que está abaixo do ponto de gotejamento da dispersão antes da adição da composição líquida. O ponto de gotejamento pode ser determinado de acordo com ASTM D 2265.

De modo particularmente preferido, a composição líquida a 25°C é acrescentada à dispersão abrangendo a estrutura graxa a uma temperatura de pelo menos 40°C, de modo muito particularmente preferido, pelo menos 60°C, abaixo do ponto de gotejamento da dispersão antes da adição da composição líquida.

De acordo com uma variante preferida do processo de acordo com a invenção, a composição líquida a 25°C pode ser acrescentada a uma temperatura na faixa de 0°C até 75°C, especialmente na faixa de 25°C até 70°C.

A seguir, a invenção é mais detalhadamente elucidada por exemplos e exemplos comparativos, sem que a invenção seja limitada a es-

ses exemplos.

A seguir, são usadas as seguintes abreviações.

KV 100, KV 40 = viscosidade cinemática, medida segundo a DIN 51562 a 100°C e 40°C.

- 5 Tipicamente, as soluções de polímeros descritas nos exemplos são medidas em um óleo de medição de 150 N, a indicação em () mostra a concentração do polímero usada.

[η] designa o índice de viscosidade limite, medido segundo DIN ISO 16281, parte 6.

- 10 Exemplo de preparação 1:

Produção de polímeros de PAMA/ácido metacrílico

- Em um balão de quatro bocas de 2 litros, equipado com agitador, termômetro e resfriador de refluxo, são dissolvidos 6,1 g de ácido metacrílico e 603,9 g de um metacrilato de C10-C18-alquila em 499 g de óleo 100 N, por exemplo, 100 SN da firma Kuwait Petroleum. A solução é inertizada mediante adição de 10 g de gelo seco e em seguida, a temperatura é aumentada para 82°C. Após alcançar a temperatura, a polimerização é iniciada através da adição de 0,73 g de iniciador (hexanoato de terc-butilper-2-
15 etil-hexila). Após um tempo de reação de quatro horas, acrescentam-se 1,21 g de iniciador e depois de mais 4 horas, 111 g de óleo 100 N. A solução de polímero formada é de aproximadamente 50 %.

KV 100 (a 2 % em óleo 150 N): 10,11 mm²/s

KV 40 (a 2 % em óleo 150 N): 58,43 mm²/s

[η] 136 cm³/g

- 25 Exemplo de preparação 2

Produção de um polímero de PAMA sem função de ácido

Produção análoga ao exemplo 1.

Polimerização às bateladas, 82°C, a 55 % em óleo 100 N

495,0 g de óleo 100 N

- 30 605,0 g de metacrilato de C12-C18-alquila

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

Estágio de realimentação (após 4 horas): 1,21 g de iniciador

(0,20 %) diluir para 50 % com 110,0 g de óleo 100 N

KV 100 (a 2 % em óleo 150 N): 9,98 mm²/s

KV 40 (a 2 % em óleo 150 N): 55,58 mm²/s

[η] 127 cm³/g

5 Exemplo de preparação 3:

Produção de um graxa de sabão de Li grau 2 NLGI (EG 2768)

Em uma caldeira de autoclave de graxa lubrificante de 6 litros, equipada com um aquecimento de camisa de óleo, bem como de um agitador planetário mecânico, colocam-se 272 g de óleo de castor hidrogenado (HCO, 181,6 mg de KOH/g), 40 g de hidróxido de lítio, 32 g de Vanlube NA (uma difenilamina da Fa. Vanderbilt, 32 g de Lubad 199 (um salicilato de cálcio da Fa. Shell) e 1440 g de um óleo HVI 650 da Fa. Shell, bem como 1330 g de óleo HVI 160 da Fa. Shell. A caldeira é fechada e mantida por uma hora a 100°C/100 rotações/minuto. Em seguida, a água de reação formada é e-
 10 vacuada e a mistura aquecida a 210°C. Depois de alcançar a temperatura de pico, resfria-se a mistura em 200 rotações/minuto com uma quota de 1°C/minuto, para 165°C. Em seguida, com 100 rotações/minuto, continua-se a resfriar para uma temperatura de 50°C. A caldeira é aberta e a graxa formada é homogeneizada pelo menos 2 vezes através de um moinho de três
 15 cilindros e enchida em um balde.

Dados físicos:

penetração do cone (IP 50) não beneficiado: 285 dmm, após 60 movimentos 288 dmm (NLGI grau 2); após 100060 movimentos: 317 dmm.

Ponto de gotejamento (ASTM D 566): 197,7°C

25 Resistência à lavagem com água (ASTM D 1264): 7,5%

Resistência à pulverização com água (ASTM D 4049): 33,8%

Exemplo 1

Em um misturador (Kenwood Chef) foram misturados 990 g da graxa lubrificante EG 2768 obtível de acordo com o exemplo de prepara-
 30 ção 3, da classificação NLGI grau 2 à base de sabões de Li com 10 g de uma solução, que compreende 50% em peso, de polímeros com grupos de ácidos, que foi obtida de acordo com o exemplo de preparação 1 e um óleo

lubrificante, a 60°C. A seguir, a mistura obtida foi homogeneizada em um moinho de três cilindros (Exact 50 da Fa. Exact Apparatebau). As propriedades da graxa lubrificante modificada foram determinadas a seguir.

5 Para isso, foram medidos especialmente o ponto de gotejamento de acordo com ASTM D 566, a penetração do cone de acordo com ASTM D 217 e a resistência à água de acordo com ASTM D 4049. Os dados obtidos são apresentados na tabela 1.

Exemplo comparativo 1

10 O exemplo 1 foi essencialmente repetido, no entanto, não foi incorporada nenhuma solução. Os dados obtidos são apresentados na tabela 1.

Exemplo comparativo 2

15 O exemplo 1 foi essencialmente repetido, no entanto, foi incorporada uma solução, que compreende 50 % em peso, de polímeros sem grupos de ácidos, que foi obtida de acordo com o exemplo de preparação 2 e um óleo lubrificante. Os dados obtidos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1

	Penetração do cone após 60 movimentos	Ponto de gotejamento	Resistência à água	Aperfeiçoamento com relação à graxa original
Exemplo 1	291	197°C	20 %	41 %
Exemplo comparativo 1	288	198°C	34 %	-
Exemplo comparativo 2	279	198°C	27 %	21 %

Exemplo 2

20 Em um misturador (Kenwood Chef) foram misturados 990 g da graxa lubrificante Farmlub vendida pela F&S Mannheim, de classificação NLGI grau 2 à base de sabões de Li com 10 g de uma solução, que compreende 50% em peso, de polímeros com grupos de ácidos, que foi obtida de acordo com o exemplo de preparação 1 e um óleo lubrificante, a 60°C. A seguir, a mistura obtida foi homogeneizada em um moinho de três cilindros
25 (Exact 50 da Fa. Exact Apparatebau). As propriedades da graxa lubrificante modificada foram determinadas a seguir.

Para isso, foram medidos especialmente o ponto de gotejamento de acordo com ASTM D 566, a penetração do cone de acordo com ASTM D

217 e a resistência à água de acordo com ASTM D 4049. Os dados obtidos são apresentados na tabela 2.

Exemplo comparativo 3

O exemplo 2 foi essencialmente repetido, sendo que no entanto, não foi incorporada nenhuma solução. Os dados obtidos são apresentados na tabela 2.

Exemplo 3

O exemplo 2 foi essencialmente repetido, sendo que 40 g da dispersão, que compreende 50 % em peso, de polímeros com grupos de ácidos, que foi obtida de acordo com o exemplo de preparação 1 e um óleo lubrificante, foram incorporados a 960 g de graxa lubrificante da Fa. F&S Mannheim. Os dados obtidos são apresentados na tabela 2.

Exemplo comparativo 4

O exemplo 2 foi essencialmente repetido, sendo incorporados, no entanto, 10 g de uma solução, que compreende 50 % em peso, de polímeros sem grupos de ácidos, que foram obtidos de acordo com o exemplo de preparação 2 e um óleo lubrificante. Os dados obtidos são apresentados na tabela 2.

Exemplo comparativo 5

O exemplo 3 foi essencialmente repetido, sendo que no entanto, 20 g de uma solução, que compreende 50 % em peso, de polímeros sem grupos de ácidos, que foram obtidos de acordo com o exemplo de preparação 2 e um óleo lubrificante, foi incorporada a 980 g de graxa da Fa. F&S. Os dados obtidos são apresentados na tabela 2.

25 Tabela 2

	Penetração do cone após 60 movimentos	Ponto de gotejamento	Resistência à água	Aperfeiçoamento com relação à graxa original
exemplo 2	291	182°C	20 %	68 %
exemplo comparativo 3	251	186°C	62 %	-
exemplo 3	294	185°C	11 %	82 %
exemplo comparativo 4	-	188°C	40 %	35 %
exemplo comparativo 5	-	183°C	28 %	55 %

REIVINDICAÇÕES

1. Graxa lubrificante abrangendo pelo menos um agente de espessamento e pelo menos um óleo lubrificante, caracterizada pelo fato de que contém pelo menos um aperfeiçoador de estrutura polimérica, que pode ser obtido através da polimerização de composições de monômeros, que
5 consiste em:

(a) 0 até 40% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros, para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura poliméricas, de pelo menos um (met)acrilato da fórmula (I)



10 na qual

R representa hidrogênio ou metila,

R¹ representa um radical alquila linear ou ramificado com 1 a 5 átomos de carbono,

(b) 40 até 99,99% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros, para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura poliméricas, de pelo menos um (met)acrilato da fórmula (II)
15



na qual

R representa hidrogênio ou metila,

R² representa um radical alquila linear ou ramificado com 6 a 30 átomos de carbono,
20

(c) 0,01 até 20% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura poliméricas, de monômero que abrangem grupos de ácidos ou seus sais,

(d) 0 até 59,99% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura po-
25

liméricas, de comonômeros.

2. Graxa lubrificante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que uma parte dos monômeros de acordo com o componente (c) abrange pelo menos um grupo carboxila, pelo menos um grupo de ácido fosfórico e/ou pelo menos um grupo de ácido sulfônico.

3. Graxa lubrificante, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o componente (c) abrange pelo menos um monômero, que é selecionado do grupo formado de ácido metacrílico e/ou ácido acrílico ou seus sais.

4. Graxa lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a composição de monômeros abrange 0,1 até 5 % em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura poliméricas, de monômeros que abrangem grupos de ácidos ou seus sais de acordo com o componente (c).

5. Graxa lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o aperfeiçoador de estrutura polimérica apresenta um peso médio do peso molecular na faixa de 15.000 g/mol até 1.000.000 g/mol.

6. Graxa lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o espessante é um espessante de sabão, um espessante inorgânico e/ou um espessante orgânico polímero.

7. Graxa lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que abrange aditivos.

8. Graxa lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que apresenta uma resistência à água de 1 até 50%.

9. Graxa lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que apresenta uma penetração de cone na faixa de 175 dmm até 385 dmm.

10. Graxa lubrificante, de com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que o aperfeiçoador de estrutura polimérica

abrange um copolímero em blocos.

11. Graxa lubrificante, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o aperfeiçoador de estrutura polimérica é obtível através de polimerização de enxerto, sendo que uma composição abrangendo os componentes (a) a (d) é polimerizada sobre uma base de enxerto, que
5 abrange um copolímero de olefina (OCP), que é principalmente formado de etileno e propileno e/ou um copolímero (HSD) de dienos e estireno.

12. Graxa lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada pelo fato de que abrange 1 até 30% em peso
10 de espessante.

13. Graxa lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que abrange 69,9 até 98,9% em peso de óleo lubrificante.

14. Graxa lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato de que a graxa lubrificante abrange
15 0,1 até 10% em peso, de aperfeiçoadores de estrutura poliméricas.

15. Processo para fabricação de graxa lubrificante, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que compreende misturar pelo menos um agente de espessamento, pelo
20 menos um óleo lubrificante e um aperfeiçoador de estrutura polimérica, como definido na reivindicação 1, para obtenção da graxa lubrificante.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o aperfeiçoador de estrutura polimérica é acrescentado a uma dispersão que apresenta estrutura graxa, a qual abrange pelo menos
25 um agente de espessamento e pelo menos um óleo lubrificante.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que o aperfeiçoador de estrutura polimérica é acrescentado à dispersão em uma composição líquida a 25°C.

18. Uso de um polímero, que pode ser obtido através da polimerização de composições de monômeros, como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é como aperfeiçoador de estrutura em graxas
30 lubrificantes.

RESUMO

Patente de Invenção: "GRAXA LUBRIFICANTE COM ALTA RESISTÊNCIA À ÁGUA, SEU PROCESSO DE FABRICAÇÃO, E USO DE UM POLÍMERO".

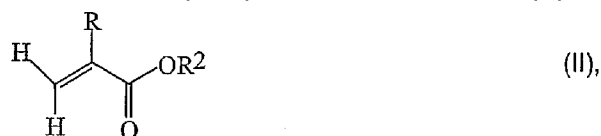
5 A presente invenção refere-se graxas lubrificantes abrangendo pelo menos um agente de espessamento e pelo menos um óleo lubrificante, sendo que a graxa lubrificante contém pelo menos um aperfeiçoador de estrutura polímero, que pode ser obtido através da polimerização de composições de monômeros, que consiste em

10 a) 0 até 40% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polímeros, de pelo menos um (met)acrilato da fórmula (I)



na qual R representa hidrogênio ou metila, R¹ representa um radical alquila de cadeia linear ou ramificada com 1 até 5 átomos de carbono,

15 b) 40 até 99,99% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polímeros, de pelo menos um (met)acrilato da fórmula (II)



na qual R representa hidrogênio ou metila, R² representa um radical alquila de cadeia linear ou ramificada com 6 até 30 átomos de carbono,

20 c) 0,01 até 20% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polímeros, de monômeros que abrangem grupos de ácidos ou seus sais,

d) 0 até 59,99% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros para a fabricação dos aperfeiçoadores de estrutura polímeros, de comonômeros.

25