



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 348 662**

51 Int. Cl.:

C10M 145/10 (2006.01)

C10M 145/14 (2006.01)

C10M 145/16 (2006.01)

C10M 177/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04754554 .6**

96 Fecha de presentación : **07.06.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1631647**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **Composición polimérica funcionalizada para grasa.**

30 Prioridad: **10.06.2003 US 458505**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.12.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.12.2010

73 Titular/es: **THE LUBRIZOL CORPORATION**
29400 Lakeland Boulevard
Wickliffe, Ohio 44092-2298, US

72 Inventor/es: **Fahmy, Mohamed, G. y**
Sivik, Matthew, R.

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de grasa y a un proceso para obtener dichas composiciones de grasa.

5

Campo de la invención

Se conoce la preparación de grasas a partir de aceite base, un espesante y, opcionalmente, otros aditivos de comportamiento, como por ejemplo antioxidantes o agentes antidesgaste. Asimismo, se han añadido polímeros a las grasas en el intento de mejorar las características de comportamiento de las grasas; por ejemplo, se han empleado polímeros para disminuir el desgaste por lavado con agua, para aumentar la repelencia al agua, para disminuir la separación de aceite, para aumentar los puntos de goteo o la penetración al cono, y como espesantes. A menudo, se añaden polímeros de polimetacrilatos o poliolefinas a las grasas. Típicamente, estos polímeros se incorporan en el aceite base y actúan como modificadores de la viscosidad. No obstante, los polímeros tienen una interacción limitada con el espesante. Esto tiene como resultado que la grasa sea más susceptible a los efectos del agua, como por ejemplo el desgaste por lavado con agua o una disminución de la repelencia al agua. La producción de grasas con una escasa resistencia al desgaste por lavado con agua o repelencia al agua disminuye la longevidad de la grasa y aumenta el desgaste de la superficie que se está lubricando.

En la patente EE.UU. N° 5.000.862 se describe un proceso para lubricar y proteger cojinetes en un molino de tratamiento de acero. Se consigue mejorar la longevidad de los rodillos de fundidor de proceso, la resistencia a la herrumbre y la corrosión mediante el uso de una grasa que contiene un aditivo de polimetacrilato. Dicho aditivo de polimetacrilato imparte una mejor resistencia al agua y un menor desgaste por lavado con agua. El polimetacrilato no

está funcionalizado y no interactúa con el aceite base y el espesante utilizados para formar las grasas.

En la patente 4.929.371 se describe el uso de aditivos de polímero para grasas seleccionados entre poliuretanos, polióxidos, poliaminas, poliacrilamidas, polialcoholes
5 vinílicos, acetatos de etilen vinilo, poliacetatos de vinilo, polivinil pirrolidonas, poliolefinas, poliolefin arilenos, poliarilenos y polimetacrilatos. Los polímeros son térmicamente estables y reducen al mínimo la oxidación a alta
10 temperatura, la corrosión, la descomposición térmica, una polimerización negativa de la grasa y el laqueado. Los polímeros son hidrófobos y prolongan la vida útil de las grasas. Los polímeros no están funcionalizados excepto cuando los polímeros puedan reaccionar con ácido bórico o compuestos
15 con contenido en boro con el resultado de un polímero borado.

En la solicitud de patente china 87105053A se describen grasas de litio preparadas por saponificación de ácido graso de C_{12} - C_{24} e hidróxido de litio, un aceite mineral o sintético y un paquete de aditivos que contiene polimetacrilato a un 1%
20 en peso de la composición de grasa. El polimetacrilato no está funcionalizado y no interactúa con el aceite base y el espesante utilizados para formar las grasas.

La patente EE.UU. 4.668.412 describe polímeros que han sido funcionalizados y que se pueden utilizar en aceites
25 lubricantes que contienen al menos un monómero de (met)acrilato, un anhídrido de ácido dicarboxílico, una amina y una base de Mannich funcionalizada. Los ésteres de (met)acrilato primero y segundo se derivan de alcoholes con 10 a 16 átomos de carbono, y 12 a 18 átomos de carbono,
30 respectivamente. El anhídrido de ácido dicarboxílico es anhídrido maleico o derivados de ellos. La amina puede tener funcionalidad primaria o secundaria. La base de Mannich está formada a partir de la reacción de fenoles, aldehídos y poliaminas a través del nitrógeno del grupo amina del
35 polímero.

En la patente US 2.451.895 se describe una grasa que comprende derivados de tioéter como aceites base, espesantes y una cantidad menor de un éster o una mezcla de ésteres de ácido acrílico. Los ésteres acrílicos hacen que la grasa sea
5 sustancialmente impermeable. La composición de polímero que se prefiere sobre todo es polimetacrilato de isobutilo.

Sería deseable contar con un aceite de viscosidad lubricante con contenido en polímeros adecuados para grasas capaces de impartir un mejor espesamiento, un menor desgaste
10 por lavado con agua, una mayor repelencia al agua, una longevidad prolongada y un menor desgaste.

La presente invención proporciona una composición de grasa que contiene polímeros con la capacidad de mejorar las grasas impartiendo una mejor resistencia al desgaste con el
15 agua y repelencia al agua. La invención proporciona además una composición de grasa que contiene polímeros capaces de mejorar el espesamiento. La invención proporciona además una composición de grasa que contiene polímeros capaces de disminuir el desgaste y aumentar la longevidad.

20

Compendio de la invención

La presente invención proporciona una grasa, en particular una composición de grasa lubricante que comprende:

- (a) Un polímero que comprende:
- 25 (i) al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 10 a 20 átomos de carbono;
- (ii) al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 4 a 11
30 átomos de carbono diferentes del monómero (i);
- (iii) al menos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado; y
- (iv) al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 3

átomos de carbono presentes en el intervalo comprendido entre 0 y 9,9% en peso de la composición de polímero;

(v) al menos una amina no monómerica con funcionalidad primaria, funcionalidad secundaria o mezclas de ellas presente en un intervalo comprendido entre 0 y 1 equivalentes del anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, y teniendo el polímero un peso molecular (Mw) en el intervalo comprendido entre 1000 y 1.000.000;

(b) otros aditivos de comportamiento presentes en el intervalo comprendido entre 0 y 20% en peso de la composición;

(c) al menos un agente espesante; y

(d) un aceite de viscosidad lubricante.

La invención proporciona asimismo un proceso para preparar una grasa, en particular una grasa lubricante que comprende las etapas de:

(1) mezclar (a) monómeros que comprenden (i) al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 10 a 20 átomos de carbono; (ii) al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 4 a 11 átomos de carbono diferente del monómero; (iii) opcionalmente, al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, con (b) al menos un iniciador; con (c) al menos un agente de transferencia de cadena;

(2) mezclar una porción del producto de la etapa (1) con al menos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado;

(3) calentar la mezcla de la etapa (2) a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 70°C a 200°C, entre 3 minutos y 12 horas, y enfriar a una temperatura en el intervalo de 80°C a 130°C;

(4) añadir la porción restante de la etapa (1) al producto de la etapa (3) y polimerizar los monómeros sin reaccionar con el resultado de un polímero;

(5) opcionalmente, añadir al polímero al menos una amina no monomérica con funcionalidad primaria, funcionalidad secundaria o mezclas de ellas con el resultado de un polímero amidado;

5 (6) añadir al menos un agente espesante al polímero de la etapa (4) o el polímero amidado de la etapa (5); o a la vez o posteriormente al polímero amidado; y un aceite de viscosidad lubricante; y

10 (7) opcionalmente, añadir al producto de la etapa (6) otros aditivos de comportamiento seleccionados del grupo que consiste en antioxidantes, inhibidores anti-herrumbre, desactivadores de metal, agentes antidesgaste, agentes contra el rayado, agentes de presión extrema, inhibidores de espuma, desemulsionantes, modificadores de la fricción, modificadores
15 de la viscosidad, depresantes del punto de vertido y mezclas de ellos; con el resultado de una composición de grasa.

La composición de grasa que contiene los polímeros de la invención tienen la capacidad de mejorar las grasas impartiendo una mejor resistencia al desgaste por lavado con
20 agua y repelencia al agua. La composición de grasa que contiene los polímeros de la invención tiene la capacidad de mejorar el espesamiento. La composición de grasa que contiene los polímeros de la invención tiene la capacidad además de disminuir el desgaste y aumentar la longevidad.

25 Los modos de realización preferibles para la presente invención se ponen de manifiesto con las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de la invención

30 Se puede controlar el peso molecular del polímero derivado del componente (a), monómeros (i)-(iv), aplicando diversas técnicas conocidas como por ejemplo la temperatura de reacción, iniciadores, la concentración de los monómeros y agentes de transferencia de cadena. El peso molecular (Mw)
35 del polímero se encuentra en el intervalo de 1000 a

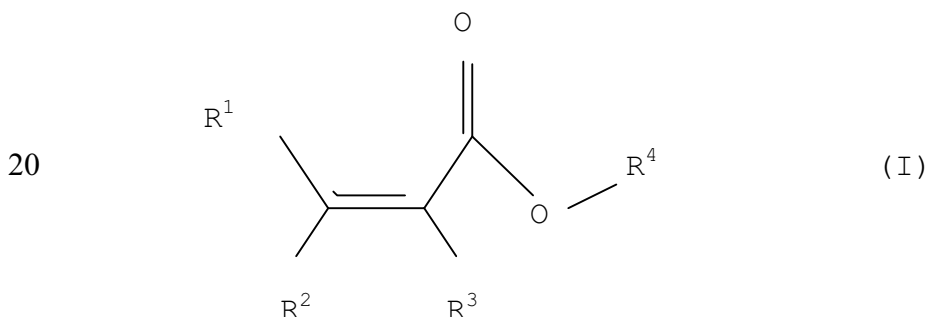
1.000.000, preferiblemente de 5000 a 750.000, más preferiblemente de 10.000 a 600.000, más preferiblemente de 100.000 a 650.000, siendo sobre todo preferible de 200.000 a 500.000.

5 El polímero está presente en la composición de grasa en el intervalo de 0,01 a 30, preferiblemente de 0,04 a 20, siendo más preferible incluso de 0,07 a 10, y siendo sobre todo preferible de 0,1 a 5 por ciento en peso de la composición de aceite lubricante.

10

Ésteres de ácido α,β -carboxílico insaturados que contienen de 10 a 20 átomos de carbono

Los ésteres derivados de al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo con 10 a 20 átomos de carbono adecuados para las composiciones de la invención pueden representarse con la fórmula:



25 en la que, R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, grupos hidrocarbilo, o mezclas de ellos. Los grupos hidrocarbilo pueden contener de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10, siendo sobre todo preferible de 1 a 4 átomos de carbono; pueden ser lineales o ramificados; y se seleccionan del grupo

30 que consiste en alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y mezclas de ellos. Los grupos hidrocarbilo pueden estar también sustituidos o sin sustituir, o mezclas de ellos. En un modo de realización, los grupos hidrocarbilo pueden consistir en un grupo alquilo ramificado o mezclas de ellos.

35 En uno de los modos de realización, los grupos hidrocarbilo

pueden consistir en un grupo alquilo lineal o mezclas de ellos. R^3 es hidrógeno, metilo o mezclas de ellos.

R^4 puede derivarse de grupos alquilo con 10 a 20, preferiblemente, 10 a 18, más preferiblemente de 11 a 16, 5 siendo sobre todo preferible de 12 a 15 átomos de carbono. El alquilo puede ser lineal o ramificado y se selecciona del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, arilalquilo y mezclas de ellos. En un modo de realización, el grupo alquilo puede estar ramificado o consistir en mezclas de ellos. En 10 otro modo de realización, el grupo alquilo puede ser lineal o mezclas de ellos. El grupo alquilo puede estar también sustituido o sin sustituir o consistir en mezclas de ellos. Si bien el grupo alquilo puede estar sustituido, es preferible sin sustituir.

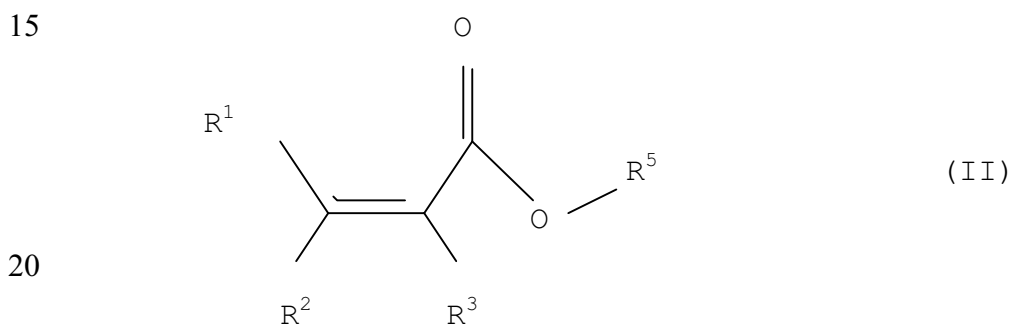
15 Entre los ésteres de ácido α,β -carboxílico insaturados adecuados que contienen grupo alquilo con 10 a 20 átomos de carbono adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, (met)acrilato de caprilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de undecilo, 20 (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de octadecilo, 25 (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de icosilo y mezclas de ellos. Preferiblemente, los ésteres de ácido α,β -carboxílico insaturados incluyen, sin limitarse sólo a ellos (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de tridecilo, 30 (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo y mezclas de ellos. Típicamente, estos ésteres de ácido α,β -carboxílico insaturados están disponibles en el comercio como mezclas.

El monómero derivado de al menos un éster de ácido α,β - 35 carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo con 10 a

20 átomos de carbono está presente en el polímero en un porcentaje en peso en función del peso total del polímero dentro del intervalo de 9,9% en peso a 99% en peso, preferiblemente de 25% en peso a 90% en peso, más
 5 preferiblemente de 48% en peso a 85% en peso, siendo sobre todo preferible de 60% en peso a 72% en peso.

Ésteres de ácido α,β -carboxílico insaturados que contienen de 4 a 11 átomos de carbono

10 Los ésteres derivados de al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contienen un grupo alquilo con 4 a 11 átomos de carbono adecuados para las composiciones de la invención se pueden representar mediante la fórmula:



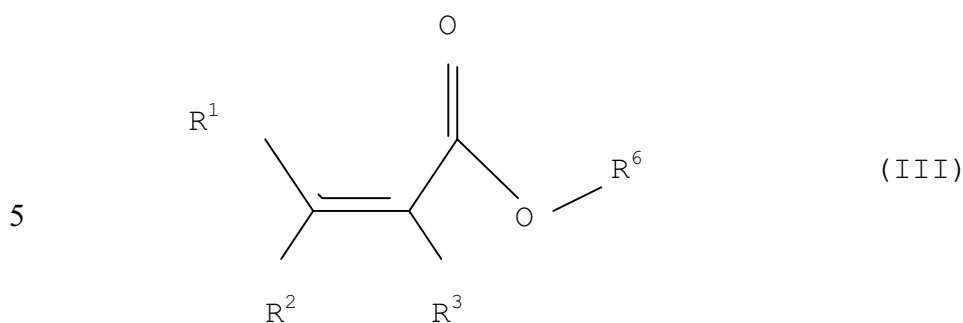
en la que, R^1 , R^2 y R^3 son como se han descrito antes. R^5 puede derivarse de grupos alquilo con 4 a 11, preferiblemente de 5 a 11, más preferiblemente de 5 a 10, siendo sobre todo
 25 preferible de 6 a 10 átomos de carbono, siempre y cuando R^5 sea diferente de R^4 . El alquilo puede ser lineal o ramificado, y se selecciona del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, arilalquilo y mezclas de ellos. En un
 30 modo de realización, el grupo alquilo puede ser ramificado o consistir en mezclas de ellos. En otro modo de realización, el grupo alquilo puede ser lineal o mezclas de ellos. El grupo alquilo puede estar sustituido, sin sustituir o consistir en mezclas de ellos. Si bien el grupo alquilo puede
 35 estar sustituido, es preferible sin sustituir.

Entre los ejemplos de ésteres de ácido α,β -carboxílico insaturados que contienen un grupo alquilo con 4 a 11 átomos de carbono adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de pentilo, 5 (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-etil-1-pentilo, (met)acrilato de 3-etil-1-pentilo, (met)acrilato de 10 4-etil-1-pentilo, (met)acrilato de 2,4,4-trimetil-1-hexilo, (met)acrilato de 3,5,5-trimetil-1-hexilo, (met)acrilato de 3,7-dimeetil-1-octilo, (met)acrilato de 3,7-dimetil-2-octilo, (met)acrilato de 3,7-dimetil-3-octilo y mezclas de ellos. Preferiblemente, los ésteres de ácido α,β -carboxílico 15 insaturados que contienen un grupo alquilo con 4 a 11 átomos de carbono incluyen, sin limitarse sólo a ellos (met)acrilato de 2-etilhexilo y pueden utilizarse en solitario o en combinación.

El monómero derivado entre al menos un éster de ácido 20 α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo con 4 a 11 átomos de carbono esté presente en el polímero en un porcentaje en peso en función del peso total del polímero dentro del intervalo de 0,1% en peso a 80% en peso, preferiblemente de 5% en peso a 65% en peso, más 25 preferiblemente de 10% en peso a 50% en peso, siendo sobre todo preferible de 25% a 35% en peso.

Ésteres de ácido α,β -carboxílico insaturado que contienen de 1 a 3 átomos de carbono

30 Los ésteres derivados de al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contienen un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono adecuados para las composiciones de la invención pueden representarse mediante la fórmula:



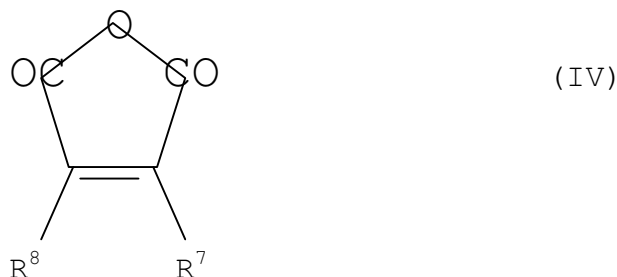
en la que, R^1 , R^2 y R^3 se describen como antes. R^6 puede derivarse de grupos alquilo con 1 a 3, preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono, siendo sobre todo preferible 1 átomo de carbono. El alquilo puede ser lineal o ramificado o mezclas de ellos. Si bien el grupo alquilo puede estar ramificado es preferiblemente lineal. El grupo alquilo puede estar sustituido, sin sustituir o consistir en mezclas de ellos. Si bien el grupo alquilo puede estar sustituido, es preferible sin sustituir.

Entre los ejemplos de ésteres de ácido α,β -carboxílico insaturados que contienen un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo y mezclas de ellos. Preferiblemente, el éster de ácido α,β -carboxílico insaturados que contiene un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono es (met)acrilato de metilo y puede utilizarse en solitario o en combinación.

El monómero derivado de al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono está presente en el polímero en un porcentaje en peso en función del peso total del polímero comprendido en el intervalo de 0% en peso a 9,9% en peso, preferiblemente de 0,25% en peso a 5% en peso, más preferiblemente de 1% en peso a 3,5% en peso, siendo sobre todo preferible de 1,5% en peso a 2,5% en peso de la composición de polímero.

Funcionalidad anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado

El copolímero contiene además una funcionalidad de al menos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado adecuada para las composiciones de la invención y se puede derivar de anhídrido maleico representado por la fórmula:



en la que R^7 y R^8 pueden consistir independientemente en hidrógeno o grupos hidrocarbilo que contienen de 1 a 40, preferiblemente de 1 a 30, más preferiblemente de 1 a 20, siendo sobre todo preferible de 1 a 10 átomos de carbono. Los átomos de carbono del grupo hidrocarbilo pueden ser alquilo, alquilarilo, ciclolaquilo, arilo o mezclas de ellos. Los grupos hidrocarbilo pueden estar sustituidos, sin sustituir, ramificados, sin ramificar o mezclas de ellos, si bien se prefiere sin sustituir.

Entre los ejemplos de funcionalidad anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado adecuadas para las composiciones de la invención se incluyen sin limitarse sólo a ellas, anhídrido maleico, anhídrido maleico de metilo, anhídrido maleico de etilo, anhídrido maleico de dimetilo o mezclas de ellos. Una funcionalidad anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado preferible es anhídrido maleico y puede utilizarse en solitario o en combinación.

La funcionalidad anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado está presente en el polímero en un porcentaje en peso en función del peso total del polímero dentro del intervalo comprendido entre 0,1% en peso y 10% en peso, preferiblemente entre 0,25% en peso y 5% en peso, más

preferiblemente entre 1% en peso y 3,5% en peso, siendo sobre todo preferible entre 1,5% en peso y 2,5% en peso.

Amina no monomérica

5 Tal como se utiliza aquí, el término "amina no monomérica" se utiliza para describir una amina que no se puede polimerizar con los monómeros (i), (ii), (iii) y (iv), tal como se ha descrito antes.

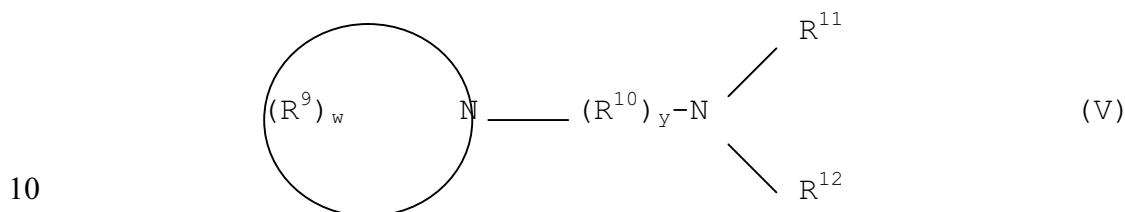
La composición de aceite lubricante puede contener
 10 opcionalmente al menos una amina no monomérica que se puede seleccionar entre monoaminas, poliaminas y mezclas de ellas. Las aminas pueden ser cíclicas, lineales o ramificadas y se seleccionan del grupo que consiste en alquilenemonoaminas, monoaminas heterocíclicas, alquilenpoliaminas, poliaminas
 15 heterocíclicas y mezclas de ellas, preferiblemente las aminas no contienen más de un grupo amino primario o secundario.

En un modo de realización, las alquilen poliaminas se pueden seleccionar del grupo que consiste en etilen poliaminas, propilen poliaminas, butilen poliaminas y mezclas
 20 de ellas. Entre los ejemplos de propilen poliaminas se incluyen, sin limitarse sólo a ellas, propilen diamina, dipropilen triamina y mezclas de ellas. Las etilen poliaminas son preferibles e incluyen, sin limitarse sólo a ellas, etilen diamina, dietilen triamina, trietilen tetraamina,
 25 tetraetilen pentamina, pentaetilen hexamina, poliamina, fracciones poliamina y mezclas de ellas.

En un modo de realización, las poliaminas pueden ser α,β -diaminoalcanos. Entre los α,β -diaminoalcanos adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellas diaminopropanos,
 30 diaminobutanos y mezclas de ellos. Los diaminoalcanos específicos se seleccionan del grupo que consiste en N-(2-aminoetil)-1,3-propano diamina, 3,3'-diamina-N-metildipropilamina, tris(2-aminoetil)amina, N,N-bis(3-aminopropil)-1,3-propano diamina, N,N'-1,2-etanodiilbis-(1,3-
 35 propano diamina) y mezclas de ellas.

En un modo de realización, otras poliaminas incluyen, sin limitarse sólo a ellas di-(trimetilen)triamina, piperazina, diaminociclohexanos y mezclas de ellos.

En un modo de realización, la amina puede ser cíclica y
5 puede incluir sin limitarse sólo a ellas los compuestos representados por la fórmula:



en la que R^9 puede consistir en átomos unidos para formar anillos mono- o polinucleares, y los átomos se seleccionan del grupo que consiste en carbono, oxígeno, nitrógeno,
15 fósforo y mezclas de ellos. Preferiblemente, R^9 puede consistir en átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, oxígeno, nitrógeno y mezclas de ellos.

La estructura cíclica mononuclear contiene de 5 a 8 átomos, preferiblemente de 6 a 7 átomos. La estructura
20 cíclica polinuclear contiene de 8 a 16, preferiblemente de 10 a 12 átomos. w puede estar comprendido en el intervalo de 4 a 15, preferiblemente de 5 a 11, más preferiblemente de 5 a 8 átomos. El anillo cíclico puede ser aromático, no aromático o mezclas de ellos, si bien es preferible no aromático.

25 R^{10} puede ser un grupo alquilo o alquenilo, conteniendo y de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 6, siendo sobre todo preferible de 2 a 5 átomos de carbono. El grupo alquilo o alquenilo puede ser alquilarilo, cicloalquilo sustituido, sin sustituir, ramificado, sin ramificar o mezclas de ellos.
30 Entre los ejemplos adecuados de R^{10} se incluyen, sin limitarse sólo a ellos etilo, propilo, butilo, pentilo y mezclas de ellos. Preferiblemente R^{10} es etilo, propilo o mezclas de ellos.

R^{11} y R^{12} pueden ser hidrógeno o hidrocarbilo, preferiblemente al menos uno, y más preferiblemente tanto R^{11} como R^{12} son hidrógeno. Cuando R^{11} o R^{12} es hidrocarbilo, el número de átomos de carbono presente se encuentra en el intervalo de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 5, siendo sobre todo preferible de 1 a 3, o mezclas de ellos. Entre los ejemplos adecuados de grupos hidrocarbilo se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y mezclas de ellos.

Entre los ejemplos de aminas cíclicas adecuadas se incluyen, sin limitarse sólo a ellas 4-(3-aminopropil)morfolina, 4-(3-aminoetil)morfolina o mezclas de ellos. Preferiblemente, la amina cíclica es 4-(3-aminopropil)morfolina y puede utilizarse en solitario o en combinación.

Las aminas cuando están presentes se encuentran en una cantidad efectiva para reaccionar sustancialmente con el monómero (iii) sin dejar ninguna amina residual en los polímeros. Preferiblemente, la amina está presente en una cantidad suficiente como para asegurar que reacciona con todo el monómero (iii) sin dejar ningún residuo presente en los polímeros. Típicamente, la amina está presente en un porcentaje en peso basado en el peso total del polímero comprendido dentro del intervalo de 0 a 1, preferiblemente de 0,1 a 1, más preferiblemente de 0,2 a 1, siendo sobre todo preferible de 0,4 a 1 equivalentes del anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado.

El polímero descrito anteriormente preferiblemente no contiene funcionalidad de base de Mannich. La base de Mannich se puede formar por reacción de (a) un aldehído con (b) un fenol y (c) al menos una amina no monomérica con funcionalidad primaria, funcionalidad secundaria o mezclas de ellas.

El agente espesante

Se conocen los agentes espesantes, como sales metálicas de ácidos carboxílicos dentro de la especialidad de formulaciones de grasa. Frecuentemente, el metal consiste en
5 un metal de álcali, un metal alcalino, aluminio o mezclas de ellos. Entre los ejemplos de metales adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, litio, potasio, sodio, calcio, magnesio, bario, aluminio y mezclas de ellos. Preferiblemente, el metal es litio, calcio, aluminio o
10 mezclas de ellos.

El ácido carboxílico utilizado en el espesante es a menudo un ácido graso y puede ser un ácido mono- o polihidroxicarboxílico. El ácido carboxílico tiene de 4 a 30, preferiblemente de 8 a 27, siendo más preferible de 19 a 24,
15 y siendo sobre todo preferible de 10 a 20 átomos de carbono. Entre los ejemplos de ácidos grasos adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos ácido cáprico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico y mezclas de ellos. Preferiblemente, el ácido graso es un ácido esteárico y puede
20 utilizarse en solitario o en combinación.

En un modo de realización, el espesante de ácido carboxílico puede consistir en un ácido graso hidroxisustituido o mezclas de ellos. Un ácido graso hidroxisustituido particularmente preferible es ácido hidroxisteárico, en el que están localizados uno o más grupos
25 hidroxil en las posiciones 10-, 11-, 12-, 13-, o 14- en el grupo alquilo. Entre los ejemplos adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, ácido 10-hidroxisteárico, ácido 11-hidroxisteárico, ácido 12-hidroxisteárico, ácido 13-hidroxisteárico, ácido 14-hidroxisteárico y mezclas de
30 ellos. En un modo de realización, el ácido graso hidroxisustituido es ácido 12-hidroxisteárico.

El espesante puede prepararse también directamente a partir de al menos una fuente de ácido graso, como por
35 ejemplo aceite vegetal o grasas animales, por saponificación.

El espesante puede prepararse directamente a partir de un ácido graso y puede consistir en aceite de ricino hidrogenado, glicérido u otros ésteres que contienen grupos alquilo. Los grupos alquilo pueden contener de 1 a 10, 5 preferiblemente de 1 a 5, siendo sobre todo preferible de 1 a 3 átomos de carbono. Entre los ejemplos de grupos alquilo adecuados para los ésteres de ácido graso se incluyen, sin limitarse sólo a ellos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, glicerol y mezclas de ellos.

10 En uno de los aspectos de la invención, los agentes espesantes pueden ser polvos inorgánicos seleccionados del grupo que consiste en arcilla, arcillas orgánicas, bentonita, sílice ahumada, calcita, negro de carbono, pigmentos, ftalocianina de cobre y mezclas de ellos. En un modo de 15 realización, se pueden utilizar espesantes que contienen calcita obtenidos a partir de carboxilatos o sulfonato de calcio sobrebasificado.

El espesante está presente en una cantidad comprendida dentro del intervalo de 3 a 30, preferiblemente, de 4 a 25, 20 siendo incluso preferible de 4 a 18 y siendo sobre todo preferible de 5 a 18 por ciento en peso de la composición de aceite lubricante. El espesante puede utilizarse en solitario o utilizarse mezclas de ellos.

25 Aceite de viscosidad lubricante

Las composiciones de aceite lubricante de la presente invención incluyen, sin limitarse sólo a ellas, aceites naturales o sintéticos de viscosidad lubricante, aceite derivado de aceites de hidrocrackeo, hidrogenación, 30 hidroacabado, sin refinar, refinados y re-refinados, y mezclas de ellos.

Los aceites sin refinar son aquellos que se obtienen directamente de una fuente natural o sintética generalmente sin posterior tratamiento de purificación (o muy poco).

Los aceites refinados son similares a los aceites sin refinar, a excepción de que se han tratado además en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Las técnicas de purificación son conocidas
5 dentro de la especialidad e incluyen extracción con disolvente, destilación secundaria, extracción con ácido o base, filtración, percolación y similares.

Los aceites re-refinados también son conocidos como aceites recuperados o reprocesados y se obtienen a través de
10 procesos similares a los empleados para obtener aceites refinados y, con frecuencia, se tratan adicionalmente con técnicas dirigidas a eliminar los aditivos gastados y los productos de descomposición del aceite.

Los aceites naturales incluyen, sin limitarse sólo a
15 ellos aceites animales, aceites vegetales (v.g., aceite de ricino, aceite de manteca), aceites lubricantes minerales, como por ejemplo aceites de petróleo líquidos y aceites lubricantes minerales tratados con disolvente o tratados con ácido de los tipos parafínico, nafténico o parafínico-
20 nafténico mixtos, y aceites derivados de carbón o esquistos y mezclas de ellos.

Los aceites lubricantes sintéticos incluyen, sin limitarse sólo a ellos, aceites de hidrocarburo como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (v.g., poibutilenos,
25 polipropilenos, copolímeros de propilenisobutileno); poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos) y mezclas de ellos, alquil-bencenos (v.g. dodecil bencenos, tetradecil bencenos, dinonil bencenos, di(2-etilhexil)-bencenos); polifenilos (v.g., bifenilos, terfenilos, polifenilos
30 alquilados); éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y los derivados, análogos y homólogos de ellos y mezclas de ellos.

Los aceites a base de silicio como aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi o poliariloxi-siloxano y
35 los aceites de silicato comprenden otra útil clase de

lubricantes sintéticos (v.g., silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butilfenilo), hexil-(4-metil-2-pentoxi)disiloxano, poli(metil)siloxanos, y poli(metilfenil)siloxanos).

Otros aceites sintéticos lubricantes incluyen, sin limitarse sólo a ellos, ésteres líquidos de ácidos con contenido en fósforo (v.g., fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, y el éster dietílico de ácido decano fosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos. Los aceites sintéticos pueden producirse a través de reacciones de Fishcher-Tropsch y típicamente pueden consistir en hidrocarburos de Fischer-Tropsch hidroisomerizados o ceras.

Los aceites de viscosidad lubricante pueden definirse también tal como se especifica en las directrices de intercambiabilidad del aceite base del American Petroleum Institute (API). Los cinco grupos de aceite base son los siguientes: Grupo I contenido en azufre $>0,03\%$ en peso y/o $<90\%$ en peso de saturados, índice de viscosidad 80-120; Grupo II contenido en azufre $\leq 0,03\%$ en peso y $\geq 90\%$ en peso de saturados; índice de viscosidad 80-120; Grupo III contenido en azufre $\leq 0,03\%$ en peso y $\geq 90\%$ en peso de saturados; índice de viscosidad ≥ 120 ; Grupo IV todas las polialfaolefinas (PAO's); el Grupo V y otros no incluidos en los Grupos I, II, III o IV. En un modo de realización el aceite de viscosidad lubricante comprende un grupo API I, II, III, IV, V o mezclas de ellos, preferiblemente el Grupo API I, II, III o mezclas de ellos.

El aceite de viscosidad lubricante está presente en un intervalo comprendido entre 20 y 97, preferiblemente entre 40 y 96, siendo aún más preferible entre 60 y 96, siendo sobre todo preferible entre 67 y 95 por ciento en peso de la composición de aceite lubricante. El aceite de viscosidad

lubricante puede utilizarse en solitario o utilizarse mezclas de ellos.

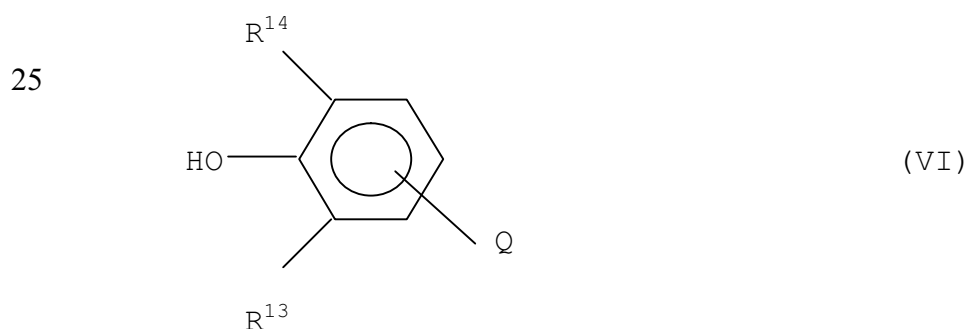
Otros aditivos de comportamiento

5 Opcionalmente, la composición puede incluir otros aditivos de comportamiento seleccionados del grupo que consiste en antioxidantes, inhibidores de la herrumbre, desactivadores de metal, agentes antidesgaste, agentes anti-
 10 rayado, agentes de presión extrema, inhibidores de la espuma, desemulsionantes, modificadores de la fricción, modificadores de la viscosidad, depresantes del punto de vertido y mezclas de ellos.

La cantidad total combinada de los otros aditivos de comportamiento presentes puede estar comprendida dentro del
 15 intervalo de 0 a 20, preferiblemente de 0,1 a 15, más preferiblemente aún entre 0,2 y 10, siendo sobre todo preferible entre 0,4 y 10 por ciento en peso de la composición de aceite lubricante.

20 Antioxidantes

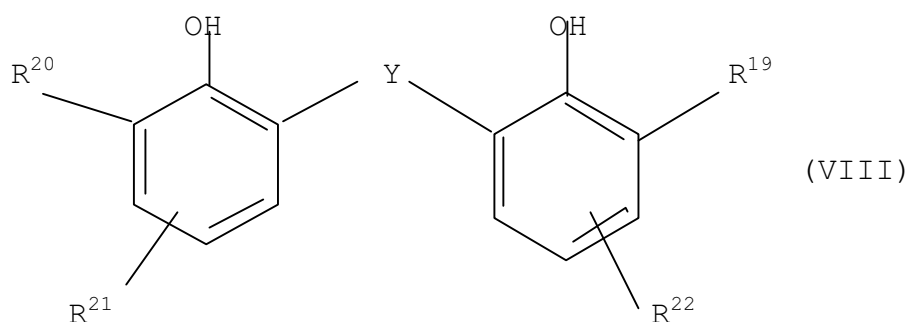
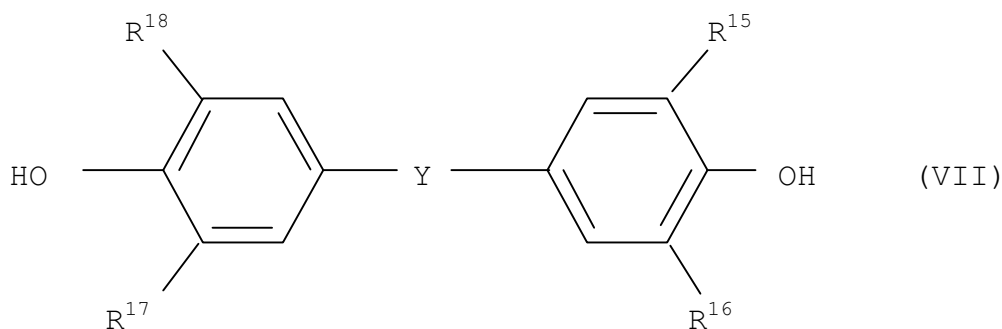
Los antioxidantes incluyen sin limitarse sólo a ellos fenoles impedidos representados por la fórmula:



30 en la que R^{13} y R^{14} son independientemente grupos alquilo ramificados o lineales que contienen de 1 a 24, preferiblemente de 4 a 18, siendo sobre todo preferible de 4 a 12 átomos de carbono.

R^{13} y R^{14} pueden ser de cadena lineal o ramificada; siendo preferible ramificada. Preferiblemente, el fenol es butilo sustituido que contiene dos grupos t-butilo. Cuando los grupos t-butilo ocupan 2,6-posiciones, el fenol está impedido estéricamente. Q es hidrógeno o hidrocarbilo. Entre los ejemplos de grupos hidrocarbilo adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, 2-etilhexilo, n-butilo, dodecilo y mezclas de los mismos.

Otros fenoles estéricamente impedidos opcionales adecuados para la invención incluyen, sin limitarse sólo a ellos los representados por las fórmulas:



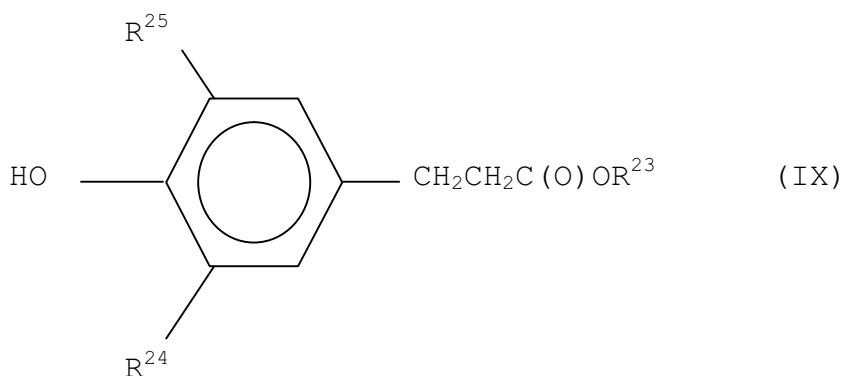
en las que R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} son o bien de cadena lineal o bien de cadena ramificada y contienen de 4 a 18, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono.

Preferiblemente, el fenol es butilo sustituido. R^{21} y R^{22} son independientemente hidrógeno o hidrocarbilo; preferiblemente R^{21} y R^{22} son arilalquilo, alquilo o mezclas

de ellos. Los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados, prefiriéndose lineales. R^{21} y R^{22} se encuentran preferiblemente en la posición para- en el grupo -OH. Los grupos arilalquilo o alquilo contienen típicamente de 1 a 15, preferiblemente de 1 a 10, y más preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono. El grupo puente Y incluye, sin limitarse sólo a ellos, -CH₂- (puente de metileno) o -CH₂OCH₂- (puente de éter) y mezclas de ellos.

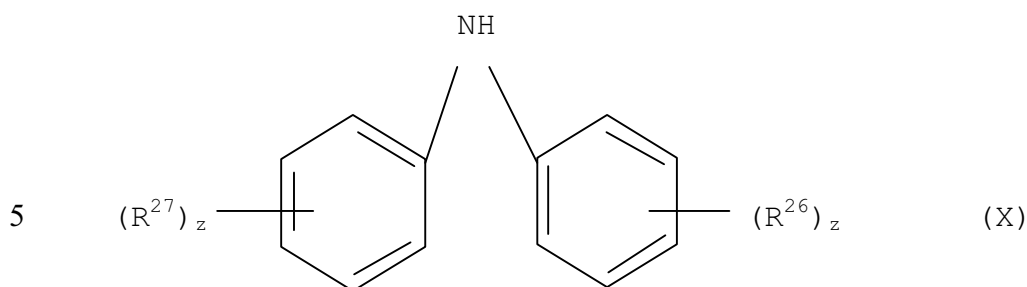
Entre los ejemplos de fenoles estéricamente impedidos unidos con puente de metileno se incluyen, sin limitarse sólo a ellos 4,4'-metilenbis(6-terc-butilo o-cresol), 4,4'-metilenbis(2-terc-amil-o-cresol), 2,2'-metilenbis(4-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-metilen-bis(2,6-di-terc-butilfenol) y mezclas de ellos.

En un modo de realización, el antioxidante es un fenol sustituido con éster impedido representado por la fórmula:



en la que R^{23} , R^{24} y R^{25} son un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 2 a 22, preferiblemente de 2 a 18, más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono. Entre los ejemplos específicos de grupos alquilo se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, 2-etilhexilo, éster n-butílico, dodecilo y mezclas de ellos.

Otra clase de antioxidantes consiste en difenilaminas alquiladas que se pueden representar con la siguiente fórmula:



en la que R²⁶ y R²⁷ son independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, preferiblemente grupos arilalquilo o alquilo.

10 Los grupos arilalquilo contienen de 5 a 20, preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados, preferiblemente lineales; el grupo alquilo contiene de 1 a 24, preferiblemente de 2 a 18, siendo sobre todo preferible de 4 a 12 átomos de carbono; y z es

15 independientemente 0, 1, 2, ó 3, siempre y cuando al menos un anillo aromático contenga un grupo hidrocarbilo. Entre las difenilaminas alquiladas preferibles se pueden incluir, sin limitarse sólo a ellas difenilamina bis-nonilada y difenilamina bis-octilada y mezclas de ellas. Los

20 antioxidantes se pueden utilizar en solitario o en combinación.

Inhibidores de la herrumbre

Los inhibidores de la herrumbre son conocidos y entre

25 ellos se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, sales de aminas de ácidos carboxílicos, como octanoato de octilamina, productos de condensación de ácido o anhídrido dodecenil succínico y un ácido graso, como por ejemplo ácido oleico con una poliamina, por ejemplo, una polialquilen poliamina, como

30 trietilentetraamina, y semi-ésteres de ácidos alquenil succínicos en los que el radical alquenilo contiene de 8 a 14 átomos de carbono, con alcoholes como poliglicoles. Los inhibidores de la herrumbre se pueden utilizar en solitario o en combinación.

Desactivadores de metal

Los desactivadores de metal se pueden utilizar para neutralizar el efecto catalítico del metal para promover la oxidación en el aceite lubricante. Entre los ejemplos de desactivadores de metal se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, derivados de benzotriazoles, benzimidazoles, 2-alquilditio benzimidazoles, 2-alquilditio benzotiazoles, 2-(N,N-dialquilditio carbamoíl) benzotiazoles, 2,5-bis(alquilditio)-1,3,4-tiadiazoles, 2,5-bis(N,N-dialquilditio carbamoíl)-1,3,4-tiadiazoles, 2-alquilditio-5-mercaptotiadiazoles y mezclas de ellos.

Preferiblemente, el desactivador de metal es un compuesto benzotriazol sustituido con hidrocarbilo. Los compuestos benzotriazol con sustituciones hidrocarbilo incluyen al menos una de las siguientes posiciones de anillo 1- o 2- o 4- o 5- o 6- o 7-benzotriazoles. Los grupos hidrocarbilo contienen de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 15, más preferiblemente de 1 a 7 átomos de carbono, siendo sobre todo preferible que el desactivador de metal sea 5-metilbenzotriazol y puede utilizarse en solitario o en combinación.

Agentes antidesgaste

El lubricante puede contener adicionalmente un agente antidesgaste. Entre los agentes antidesgaste útiles se incluyen sin limitarse sólo a ellos tiofosfatos de metal, especialmente dialquilditiofosfatos de zinc; ésteres de ácido fosfórico o una sal del mismo; fosfitos; y amidas, éteres y ésteres carboxílicos con contenido en fósforo. El agente antidesgaste puede utilizarse en solitario o en combinación.

Agentes contra el rayado

El lubricante puede contener asimismo un agente contra el rayado. Los agentes contra el rayado que disminuyen el desgaste de adhesivo son frecuentemente compuestos con

contenido en azufre. Típicamente, los compuestos con contenido en azufre incluyen, sin limitarse sólo a ellos, sulfuros y polisulfuros orgánicos, como benzildisulfuro, bis(clorobencil)disulfuro, tetrasulfuro de dibutilo, polisulfuro de butilo di-terciario, aceite de ballena sulfurado, éster metílico de ácido oleico sulfurado, alquilfenol sulfurado, dipenteno sulfurado, terpeno sulfurado, aductos de Diels-Alder sulfurados, ditiocarbamatos de alquil sulfenil N',N-dialquilo, el producto de reacción de poliaminas con ésteres de ácido polibásico, ésteres clorobutílicos de ácido 2,3-dibromopropoxiisobutírico, ésteres de acetoximetilo de ácido dialquil ditiocarbámico y ésteres aciloxialquílicos de ácidos xantogénicos y mezclas de ellos. Los agentes contra el rayado se pueden utilizar en solitario o combinados.

Agentes de presión extrema

Los agentes de presión extrema (EP) que son solubles en el aceite incluyen agentes EP con contenido en azufre y azufre y cloro, agentes EP de hidrocarburo clorado, agentes EP de fósforo y mezclas de ellos. Entre los ejemplos de dichos agentes EP se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, los compuestos seleccionados del grupo que consiste en cera clorada, sulfuros y polisulfuros orgánicos, como bencildisulfuro, bis-(clorobencil) disulfuro, tetrasulfuro de dibutilo, aceite de ballena sulfurado, éster metílico de ácido oleico sulfurado, alquilfenol sulfurado, dipenteno sulfurado, terpeno sulfurado y aductos de Diels-Alder sulfurados, hidrocarburos fosfosulfurados, como por ejemplo el producto de reacción de sulfuro de fósforo con trementina u oleato de metilo, ésteres de fósforo como por ejemplo los fosfitos de dihidrocarburo y trihidrocarburo, es decir, fosfito de dibutilo, fosfito de diheptilo, fosfito de dicitclohexilo, fosfito de pentilfenilo; fosfito de dipentilfenilo, fosfito de tridecilo, fosfito de diestearilo

y fosfito de fenol sustituido con polipropileno, tiocarbamatos de metal, como dioctilditiocarbamato de zinc, diácido de heptilfenol de bario, como dicitclohexil fosforoditioato de zinc y sales de zinc de un ácido fosforoditióico, y mezclas de ellos. Los agentes de presión extrema se pueden utilizar en solitario o en combinación.

Inhibidores de espuma

Los inhibidores de espuma son conocidos e incluyen, sin limitarse sólo a ellos, siliconas orgánicas como poliacetatos, dimetil silicona, polisiloxanos, poliacrilatos o mezclas de ellos.

Entre los ejemplos de inhibidores de espuma se incluyen, sin limitarse sólo a ellos poliacrilato de etilo, poliacrilato de 2-etilhexilo, poliacetato de vinilo y mezclas de ellos. Los inhibidores de espuma se pueden utilizar en solitario o en combinación.

Desemulsionantes

Los desemulsionantes son conocidos e incluyen, sin limitarse sólo a ellos, derivados de óxido de propileno, óxido de etileno, polioxialcoholes de alquilenos, alquilaminas, alcoholes de amino, diaminas o poliaminas en reacción sucesiva con óxido de etileno u óxidos de etileno sustituidos y mezclas de ellos.

Entre los ejemplos de desemulsionantes se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, fosfatos de trialquilo, polietilen glicoles, polióxidos de etileno, polióxidos de propileno, polímeros de (óxido de etileno-óxido de propileno) y mezclas de ellos. Los desemulsionantes se pueden utilizar en solitario o en combinación.

Agentes depresantes del punto de vertido

Los agentes depresantes del punto de vertido son conocidos e incluyen, sin limitarse sólo a ellos ésteres de

copolímeros de anhídrido maleico-estireno, polimetacrilatos, poliacrilatos, poliacrilamidas; productos de condensación de ceras de haloparafina, y compuestos aromáticos; polímeros de carboxilato de vinilo; y terc-polímeros de dialquilmumaratos, ésteres de vinilo de ácidos grasos, copolímeros de etileno- acetato de vinilo, resinas de condensación de alquil fenol formaldehído, éteres de alquil vinilo y mezclas de ellos. Los agentes depresantes del punto de vertido se pueden utilizar en solitario o en combinación.

10

Modificadores de la fricción

El lubricante puede contener adicionalmente un modificador de la fricción. Entre los modificadores de la fricción útiles se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, aminas grasas, ésteres, especialmente ésteres de glicerol como monooleato de glicerol, ésteres de glicerol borados, fosfitos grasos, amidas de ácido graso, epóxidos grasos, epóxidos grasos borados, aminas grasas alcoxiladas, aminas grasas alcoxiladas boradas, sales metálicas de ácidos grasos, olefinas sulfuradas, imidazolininas grasas, productos de condensación de ácidos carboxílicos y polialquilen-poliaminas, sales de amina de ácidos alquil fosfóricos y modificadores de la fricción con contenido en molibdeno, como ditiocarbamatos de molibdeno y mezclas de ellos. Los modificadores de la fricción se pueden utilizar en solitario o en combinación.

15

20

25

Modificadores de la viscosidad

Los modificadores de la viscosidad son conocidos e incluyen, sin limitarse sólo a ellos copolímeros de cauchos de estireno-butadieno, etileno-proileno, poliisobutenos, polímeros de estireno-isopreno hidrogenados, polímeros de isopreno de radical hidrogenados, ésteres de ácido de polimetacrilato, ésteres de ácido poliacrilato, polialquil estirenos, copolímeros de dieno conjugado con alquenal arilo,

30

35

poliolefinas, polimetacrilatos de alquilo, ésteres de copolímeros de anhídrido maleico-estireno y mezclas de ellos. Los modificadores de la viscosidad se pueden utilizar en solitario o en combinación.

5

Proceso

La invención consiste además en un proceso para preparar una composición de grasa que comprende las etapas de:

(1) mezclado de (a) monómeros que comprenden (i) al
10 menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo con 10 a 20 átomos de carbono; (ii) al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo con 4 a 11 átomos de carbono diferente del monómero, (iii) opcionalmente, al menos un
15 éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, con (b) al menos un iniciador, con (c) al menos un agente de transferencia de cadena; y (d) opcionalmente disolventes;

(2) mezclado de una porción del producto de la etapa (1)
20 con al menos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 25°C a 100°C, preferiblemente de 30°C a 80°C, siendo sobre todo preferible de 35°C a 60°C, a presiones en el intervalo de 650 mm de Hg (86,7 kPa) a 2000 mm de Hg (266,6 kPa),
25 preferiblemente 690 mm de Hg (92 kPa) a 1500 mm de Hg (200 kPa), siendo sobre todo preferible de 715 mm de Hg (95 kPa) a 1000 mm de Hg (133 kPa);

(3) A continuación, calentamiento de la mezcla de la etapa (2) a una temperatura comprendida en el intervalo de
30 70°C a 200°C, manteniéndola durante un período de tiempo comprendido entre 3 minutos y 12 horas, preferiblemente, entre 4 minutos y 8 horas, siendo sobre todo preferible entre 5 minutos y 6 horas; a presiones comprendidas dentro del intervalo de 650 mm de Hg (86,7 kPa) a 2000 mm de Hg (266,6
35 kPa), antes del enfriado a una temperatura comprendida dentro

del intervalo de 80°C a 130°C, preferiblemente de 90°C a 125°C, siendo sobre todo preferible entre 99°C y 120°C; a presiones comprendidas dentro del intervalo de 650 mm de Hg (86,7 kPa) a 2000 mm de Hg (266,6 kPa), preferiblemente de 690 mm de Hg (92 kPa) a 1500 mm de Hg (200 kPa), siendo sobre todo preferible de 715 mm de Hg (95 kPa) a 1000 mm de Hg (133 kPa);

(4) adición de la porción restante de la etapa (1) al producto de la etapa (3) y polimerización de los monómeros sin reaccionar con el resultado de un polímero, típicamente a lo largo de un período de 0,25 a 12 horas, manteniéndolo durante un período de tiempo comprendido entre 0,1 horas y 24 horas, en el intervalo de 80°C a 130°C para reducir la cantidad de monómero sin reaccionar en el polímero;

(5) opcionalmente, adición al polímero de al menos una amina no monomérica con funcionalidad primaria, funcionalidad secundaria o mezclas de ellas, con el resultado de un polímero amidado;

(6) adición de al menos un agente espesante al polímero de la etapa (4) o el polímero amidado de la etapa (5); o durante o después del polímero amidado, y un aceite de viscosidad lubricante; y

(7) opcionalmente, adición al producto de la etapa (6) de otros aditivos de comportamiento para formar una composición de grasa.

Preferiblemente, la reacción de polimerización de la etapa (5) se completa en al menos un 50%, más preferiblemente al menos un 70%, siendo incluso más preferible al menos un 90%, y siendo sobre todo preferible al menos un 97%.

Los polímeros de la invención se pueden preparar aplicando diversas técnicas discontinuas, semi discontinuas o continuas, conocidas dentro de la especialidad, incluyendo polimerización de radicales libres, en solución, aniónica, de bloque, en emulsión o en suspensión.

Los disolventes opcionales adecuados para la polimerización de los polímeros de la invención pueden ser disolventes alifáticos, disolventes aromáticos, alcoholes, éteres, ésteres, un aceite de viscosidad lubricante y mezclas de ellos. Entre los ejemplos de disolventes opcionales adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, hexano, ciclohexano, heptano, licores minerales, éter de petróleo, benceno, tolueno; iso-propanol, iso-butanol, 2-etilhexanol, éter dietílico, éter metil terc-butílico, acetato de etilo, acetato de iso-amilo y mezclas de ellos.

Cuando se utiliza como disolvente, el aceite de viscosidad lubricante puede ser el mismo u otro aceite de viscosidad lubricante de la grasa. Si bien el aceite de viscosidad lubricante puede ser otro diferente, es preferible que sea el mismo aceite de viscosidad lubricante de la grasa. Los disolventes, cuando están presentes, se pueden utilizar en solitario o en combinación.

Los agentes de transferencia de cadena adecuados para la preparación de dichos copolímeros incluyen, sin limitarse sólo a ellos, compuestos con compuestos de azufre inestables. Los compuestos de azufre pueden incluir, sin limitarse sólo a ellos, disulfuro de benzoílo y mercaptanos como dodecil mercaptanos, etil mercaptanos, preferiblemente, el agente de transferencia de cadena es n-dodecilmercaptano. El agente de transferencia de cadena se puede utilizar en solitario o en combinación.

La cantidad de agentes de transferencia de cadena que se añade a la mezcla de reacción se encuentra en el intervalo de 0,0075 a 4 por ciento en peso de los monómeros, más preferiblemente de 0,01 a 3,25 por ciento en peso de los monómeros, siendo sobre todo preferible de 0,02 a 2,5 por ciento en peso de los monómeros.

Entre los iniciadores adecuados para la preparación de dichos polímeros se incluyen, sin limitarse sólo a ellos peróxidos, compuestos azo y mezclas de ellos. Entre los

compuestos de peróxido adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido de butilo terciario, peróxido de amilo terciario, peróxido de cumilo o peróxido de dibenzoílo y mezclas de ellos. Entre los
5 compuestos azo adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, 2,2'-azobis(isobutironitrilo), azobis (metilbutironitrilo) y mezclas de ellos. Preferiblemente, el iniciador es peroxi-2-etilhexanoato de butilo terciario. Los iniciadores se pueden utilizar en solitario o en combinación.

10 La cantidad de iniciador que se añade a la mezcla de reacción se encuentra dentro del intervalo de 0,01 a 10 por ciento en peso de los monómeros, preferiblemente de 0,05 a 3 por ciento en peso, más preferiblemente de 0,1 a 2 por ciento en peso, siendo sobre todo preferible de 0,5 a 1,5 por ciento
15 en peso de los monómeros.

Cuando se preparan los copolímeros de la invención en presencia de un disolvente, el disolvente puede ser un aceite lubricante de hidrocarburo inerte. Preferiblemente, el disolvente es idéntico o sustancialmente similar al aceite en
20 el que se ha de utilizar el copolímero. El disolvente se puede utilizar en solitario o en combinación.

Aplicación industrial

La composición de grasa de la presente invención
25 presentará típicamente al menos una propiedad mejorada seleccionada del grupo que consiste en una mejor repelencia al agua, un mejor comportamiento de desgaste por lavado con agua, un mejor espesamiento, una mayor longevidad, un menor desgaste y mezclas de ellos. En un modo de realización, la
30 composición de grasa se puede utilizar en una grasa emulsionada.

Los ejemplos que se exponen a continuación sirven para ilustrar la invención.

Modo de realización específico**Ejemplos**Ejemplos 1 a 8 y Ejemplo comparativo C1

Para todos los ejemplos, se preparan las formulaciones de grasa utilizando una grasa NLGI de tipo 2 que contiene estearato de 12-hidroxi. La formulación de grasa contiene las composiciones de polímero caracterizadas en la tabla 1, que se muestra a continuación. Los monómeros (i), (ii) y (iii) son metacrilato de C₁₂-C₁₅, metacrilato de 2-etilhexilo y anhídrido maleico, respectivamente. Los ejemplos 1 y 2 contienen además aminopropilmorfolina, que se utiliza para funcionalizar el radical anhídrido maleico del polímero. La relación molar entre el anhídrido maleico y la amino propil morfolina es 1:1. El ejemplo comparativo C1 es una formulación de grasa típica y no contiene el polímero formado de los monómeros (i)-(iv) ni derivados de polímero amidado del mismo.

Tabla 1 Datos de caracterización del copolímero

	% peso de monómeros				
Ejemplo	(I)	(II)	(III)	Mw aprox.	Índice de tratamiento (% peso de composición lubricante)
CI	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
1	68	30	2	34,200	0,3
2	68	30	2	34,200	1,23
3	68	30	2	67,300	0,3
4	68	30	2	67,300	1,23
5	68,2	30	1,8	506,000	0,25
6	68,2	30	1,8	506,000	0,6
7	68,2	30	1,8	221,000	0,25
8	68,2	30	1,8	221,000	0,6

Ensayo 1

La prueba ASTM D4049 sirve para medir la resistencia de la grasa al rociado con agua. Se recubre uniformemente un panel de acero inoxidable pesado previamente con

5 aproximadamente 8 mm de grasa. A continuación, se vuelve a pesar el panel. A continuación, se coloca el panel de acero inoxidable recubierto en un rociado de agua durante aproximadamente 5 minutos. Se recalienta el agua a aproximadamente 38°C y se mantiene a temperatura constante.

10 La bomba de presión de agua se mantiene en aproximadamente 276 kPa (equivalente a aproximadamente 40 psi). Se separa el panel del rociado y se calienta en un horno durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 66°. A continuación, se saca el panel del horno, se deja enfriar y se vuelve a

15 pesar. En la tabla 2, a continuación, se indican los resultados obtenidos para las composiciones de grasa.

Tabla 2: Resultados de ASTM D4049

Ejemplo	% grasa eliminada por el rociado con agua
C1	60
1	28,9
2	28,8
3	28,0
4	34,8
5	32,1
6	12,5
7	41,7
8	25,4

20 Los ejemplos 1 a 8 contienen polímeros funcionalizados de la invención y todos ellos presentan un porcentaje más bajo de desgaste por rociado con agua que la grasa de control (C1) en el que no está presente el polímero.

25 Ensayo 2

La prueba ASTM D1264 mide las características de desgaste por lavado con agua de las grasas. Se rellena un rodamiento tarado con aproximadamente 4 g de grasa y se inserta en el aparato descrito en ASTM D1264. Se añade un
 5 mínimo de aproximadamente 750 ml de agua destilada precalentada a aproximadamente 79°C al depósito, pero el nivel del agua queda por debajo del rodamiento. Se hace recircular el agua con una bomba de agua y se recalienta a aproximadamente 79°C. Cuando el agua alcanza aproximadamente
 10 79°C, se rocía el agua a una velocidad de aproximadamente 5 ml s⁻¹ sobre el rodamiento. Se hace rotar el rodamiento a una velocidad de aproximadamente 600 rpm durante aproximadamente 1 hora. Se separa el rodamiento del aparato y se seca durante aproximadamente 15 horas a aproximadamente 77°C. Se vuelve a
 15 pesar el resto de la grasa. En la tabla 3, a continuación, se muestran los resultados obtenidos para las composiciones de grasa.

Tabla 3: Resultados ASTM D1264

Ejemplo	% de grasa arrastrada con el lavado con agua
C1	10,86
1	4,1
2	10,2
3	3,5
4	5,1
5	6,0
6	5,0
7	4,84
8	6,1

20

Los ejemplos 1 a 8 presentados en la tabla 2 contienen los polímeros funcionalizados de la invención y todos ellos presentan un porcentaje más bajo de arrastre por lavado con agua que la grasa de control (C1) que no tiene presente
 25 ningún polímero.

En conclusión, las pruebas ilustran que el polímero funcionalizado de la invención proporciona composiciones de grasa con propiedades de mejor resistencia al rociado y lavado con agua. Dichas propiedades mejoradas proporcionarán
5 además una mayor longevidad de la grasa.

10

15

20

25

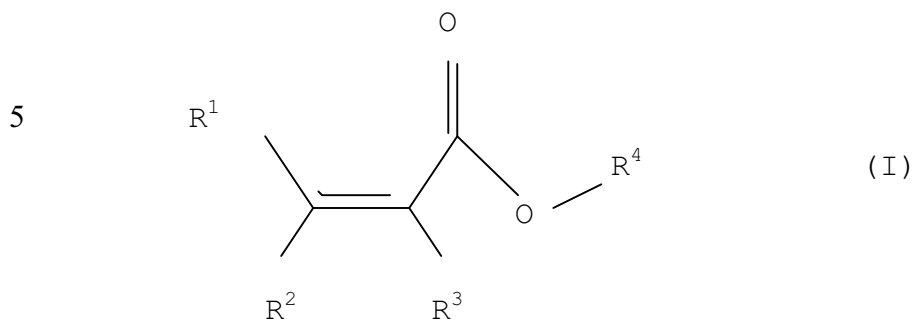
30

35

Reivindicaciones

1. Una composición de grasa que comprende:
 - (a) Un polímero que comprende:
 - (i) al menos un éster de ácido α,β -carboxílico
5 insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 10 a 20 átomos de carbono;
 - (ii) al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 4 a 11 átomos de carbono diferente del monómero (i);
 - 10 (iii) al menos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado; y
 - (iv) al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono presente en el intervalo comprendido entre
15 0 y 9,9% en peso de la composición de polímero;
 - (v) al menos una amina no monomérica con funcionalidad primaria, funcionalidad secundaria o mezclas de ellas presente en un intervalo comprendido entre 0 y 1 equivalentes del anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, y teniendo
20 el polímero un peso molecular (Mw) en el intervalo comprendido entre 1000 y 1.000.000;
 - (b) otros aditivos de comportamiento presentes en el intervalo comprendido entre 0 y 20% en peso de la composición;
 - 25 (c) al menos un agente espesante; y
 - (d) un aceite de viscosidad lubricante.
2. La composición de la reivindicación 1, comprendiendo el polímero además al menos un éster de ácido α,β -
30 carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que el éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un

grupo alquilo que tiene de 10 a 20 átomos de carbono está representado por la fórmula:

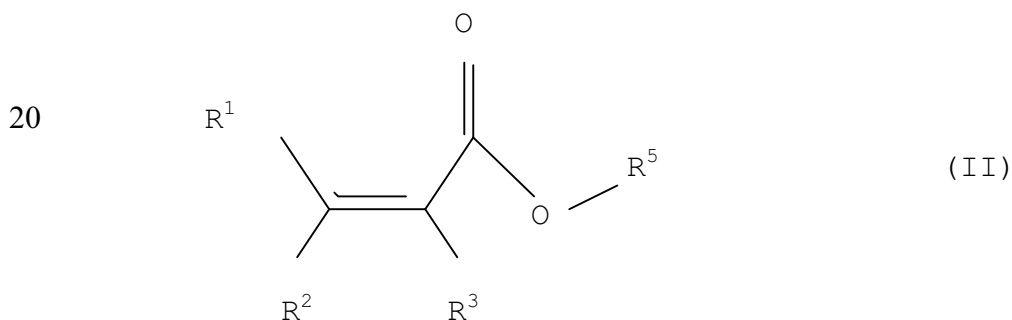


10

en la que, R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, grupos hidrocarbilo, o mezclas de ellos; R^3 es hidrógeno, metilo o mezclas de ellos; y R^4 se deriva de grupos alquilo que tienen de 10 a 20 átomos de carbono; y

15

en la que el éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 4 a 11 átomos de carbono está representado por la fórmula:



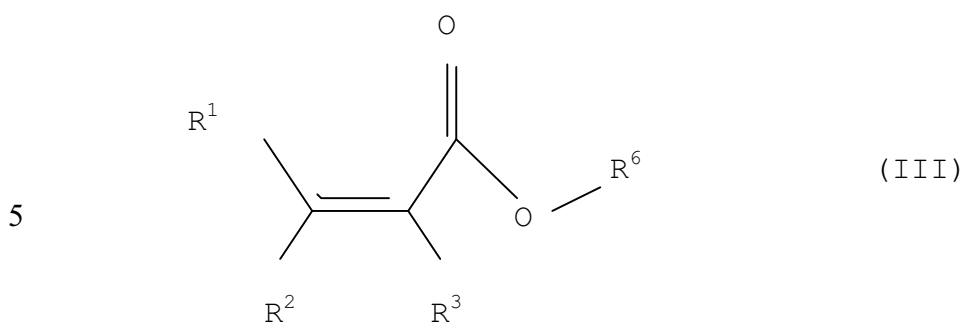
25

en la que R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, grupos hidrocarbilo o mezclas de ellos; R^3 es hidrógeno, metilo o mezclas de ellos; y R^5 se deriva de grupos alquilo que tienen de 4 a 11 átomos de carbono, siempre y cuando R^5 sea diferente de R^4 ; y

30

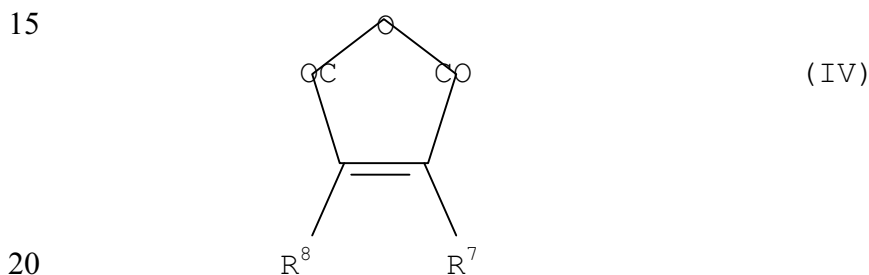
en la que el éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono está representado por la fórmula:

35



10 en la que, R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, grupos hidrocarbilo o mezclas de ellos; R^3 es hidrógeno, metilo o mezclas de ellos; y R^6 se deriva de grupos alquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono, y

15 en la que la funcionalidad anhídrido de ácido carboxílico insaturado adecuada está representada por la fórmula:

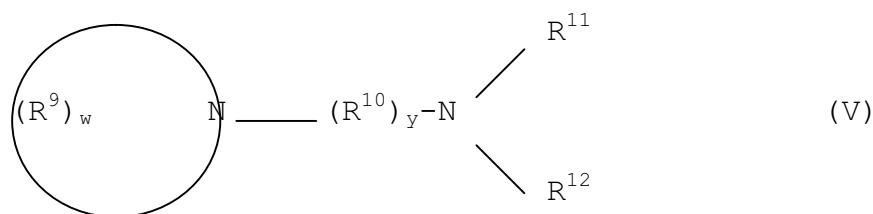


25 en la que R^7 y R^8 pueden consistir independientemente en hidrógeno o grupos hidrocarbilo que contienen de 1 a 40 átomos de carbono.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que el monómero (iii) es anhídrido maleico; y

30 seleccionándose la amina con funcionalidad primaria, funcionalidad secundaria o mezclas de ellas, del grupo que consiste en monoaminas, poliaminas y mezclas de ellas.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que la amina con funcionalidad primaria, funcionalidad secundaria o mezclas de ellas está representada por la fórmula:



5 en la que R^9 puede consistir en átomos unidos para formar anillos mono- o polinucleares, y los átomos se seleccionan del grupo que consiste en carbono, oxígeno, nitrógeno, fósforo y mezclas de ellos; R^{10} es un grupo alquilo o alquenilo, en el que y contiene de 1 a 8 átomos de carbono; w
 10 se encuentra dentro del intervalo de 4 a 15; R^{11} y R^{12} es hidrógeno o hidrocarbilo.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente espesante se selecciona del grupo que consiste en
 15 arcilla, calcita, sílice, una sal metálica de un ácido monocarboxílico, una sal metálica de ácido dicarboxílico, un ácido graso que contiene un grupo alquilo y mezclas de ellos;
 y

20 en la que los demás aditivos de comportamiento se seleccionan del grupo que consiste en antioxidantes, inhibidores de la herrumbre, desactivadores de metal, agentes antidesgaste, agentes contra el rayado, agentes de presión extrema, inhibidores de espuma, desemulsionantes, modificadores de la fricción, modificadores de la viscosidad,
 25 depresantes del punto de vertido y mezclas de ellos.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que (i) está presente al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo con 10 a 20 átomos
 30 de carbono en el intervalo comprendido entre 9,9% y 99% en peso; en la que (ii) está presente al menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 4 a 11 átomos de carbono diferente del monómero (i)

en el intervalo comprendido entre 0,1% en peso y 80% en peso;
en la que (iii) está presente al menos un monómero con un
anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado en el intervalo
comprendido entre 0,1% en peso y 10% en peso; y en la que
5 (iv) está presente al menos un éster de ácido α,β -
carboxílico insaturado que contiene un grupo alquilo que
tiene de 1 a 3 átomos de carbono dentro del intervalo
comprendido entre 0 y 9,9% en peso de la composición de
polímero.

10

8. La composición de la reivindicación 1, en la que el
polímero está presente en el intervalo comprendido en el
intervalo de 0,01% en peso a 30% en peso; está presente al
menos una amina no monomérica con funcionalidad primaria,
15 funcionalidad secundaria o mezclas de ellas en el intervalo
comprendido entre 0 y 1 equivalentes de anhídrido de ácido
carboxílico insaturado; en la que está presente el espesante
en el intervalo comprendido entre 3% en peso y 30% en peso;
en la que están presentes aditivos de comportamiento en el
20 intervalo comprendido entre 0% en peso y 20% en peso; y en la
que está presente el aceite de viscosidad lubricante en el
intervalo comprendido entre 20% en peso y 97% en peso de la
composición.

25 9. Un proceso para preparar una composición de grasa que
comprende las etapas de:

(1) mezclado de (a) monómeros que comprenden (i) al
menos un éster de ácido α,β -carboxílico insaturado que
contiene un grupo alquilo que tiene de 10 a 20 átomos de
30 carbono; (ii) al menos un éster de ácido α,β -carboxílico
insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 4 a 11
átomos de carbono diferentes del monómero; (iii)
opcionalmente, al menos un éster de ácido α,β -carboxílico
insaturado que contiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 3

átomos de carbono, con (b) al menos un iniciador; con (c) al menos un agente de transferencia de cadena;

(2) mezclado de una porción del producto de la etapa (1) con al menos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado;

5 (3) calentamiento de la mezcla de la etapa (2) a una temperatura dentro del intervalo comprendido entre 70°C y 200°C, durante un período comprendido entre 3 minutos y 12 horas, enfriamiento a una temperatura en el intervalo comprendido entre 80°C y 130°C;

10 (4) adición de la porción restante de la etapa (1) al producto de la etapa (3) y polimerización de los monómeros sin reaccionar con el resultado de un polímero;

(5) opcionalmente, adición al polímero de al menos una amina no monomérica con funcionalidad primaria, funcionalidad
15 secundaria o mezclas de ellas, con el resultado de un polímero amidado;

(6) adición de al menos un agente espesante al polímero de la etapa (4) o el polímero amidado de la etapa (5); o durante o a continuación del polímero amidado; y un aceite de
20 viscosidad lubricante; y

(7) opcionalmente, adición al producto de la etapa (6) de otros aditivos de comportamiento seleccionados del grupo que consiste en antioxidantes, inhibidores de la herrumbre, desactivadores de metal, agentes antidesgaste, agentes contra
25 el rayado, agentes de presión extrema, inhibidores de espuma, desemulsionantes, modificadores de la fricción, modificadores de viscosidad, depresantes del punto de vertido y mezclas de ellos; con el resultado de una composición de grasa.

30 10. El proceso de la reivindicación 9 que comprende además la adición de disolvente en la etapa 1 y además,

en el que el polímero se hace reaccionar además con al menos una amina no monomérica con funcionalidad primaria, funcionalidad secundaria o mezclas de ellas con el resultado
35 de un polímero amidado.