

(19)



(11)

EP 1 753 847 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.05.2018 Patentblatt 2018/21

(51) Int Cl.:
C10M 145/14 ^(2006.01) **C10M 151/02** ^(2006.01)
C10M 153/02 ^(2006.01) **C10N 50/10** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05701058.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/000509

(22) Anmeldetag: **20.01.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2005/108532 (17.11.2005 Gazette 2005/46)

(54) **SCHMIERFETT MIT HOHER WASSERRESISTENZ**

LUBRICATING GREASE HAVING A HIGH WATER-RESISTANCE

GRAISSE DE LUBRIFICATION AYANT UNE GRANDE RESISTANCE A L'EAU

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **30.04.2004 US 834861**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.2007 Patentblatt 2007/08

(73) Patentinhaber: **Evonik Oil Additives GmbH
64293 Darmstadt (DE)**

(72) Erfinder:
• **SCHERER, Markus, Dr.
50733 Köln (DE)**

- **FISCHER, Matthias
67592 Flörsheim-Dalsheim (DE)**
- **MÜLLER, Michael
64625 Bensheim (DE)**
- **KINKER, Bernard
Kintnersville, PA 18930 (US)**
- **PAUKER, Alexndra
64405 Fischbachtal (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**US-A- 2 577 706 US-A- 2 704 276
US-A- 3 083 163 US-A- 3 705 853**

EP 1 753 847 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Schmierfett mit hoher Wasserresistenz.

[0002] Schmierfette sind an sich bekannt und werden vielfach eingesetzt.

Schmierfette, im Folgenden auch als "Fette" bezeichnet, sind feste bis halbflüssige Stoffe, die durch Dispersion eines Eindickungsmittels in einem flüssigen Schmierstoff entstehen. Andere Zusatzstoffe (Additive), die besondere Eigenschaften verleihen, dürfen enthalten sein.

[0003] Die grundlegende Konsistenz eines Fettes wird von der Kombination aus Grundflüssigkeit und Dickungsmittel bestimmt. Die Grundflüssigkeit ist in der Regel ein in der Schmierstoffindustrie übliches Grundöl, z.B. Mineralöl, Syntheseöl oder Pflanzenöl.

[0004] Als Dickungsmittel kommen sehr häufig, jedoch nicht ausschließlich, einfache Metallseifen zum Einsatz. Weiterhin, jedoch seltener, werden komplexe Metallseifen, organisch modifizierter Ton (Bentonit) oder Polyharnstoff verwendet. Physikalisch gesehen bilden die Dickungsmittel die feste Phase der Dispersion und bestimmen damit, neben dem Grundöl, entscheidend die physikalisch/mechanischen Eigenschaften des Fettes, wie z.B. Tieftemperaturverhalten, Wasserbeständigkeit, Tropfpunkt, oder Ölabscheideverhalten.

Die unterschiedlichen Kombinationen aus Grundöl und Dickungsmittel sind dem Experten bekannt und bestimmen den Einsatzbereich des Fettes in der technischen Anwendung.

[0005] In letzter Zeit finden neben den bekannten Dickungsmitteln häufiger Polymere Verwendung. Diese bewirken neben einer Erhöhung der Viskosität des Grundöls (Wirkung als Verdicker) häufig auch eine Veränderung der Struktur des anorganischen Dickungsmittels (Wirkung als Struktur-Modifizierer).

Die Wirkung von Polymeren als Verdicker oder Viskositäts-Index-Verbesserer ist in der Schmierstoffindustrie bei Grundölen, z.B. Mineralölen, Syntheseölen oder Pflanzenölen schon lange etabliert und Stand der Technik. Der Einsatz von Polymeren und deren Wirkung in Fetten ist jedoch relativ neu und nur mit wenigen Beispielen aus der Literatur belegt.

[0006] US 3,476,532, Hartman, 4. Nov 1969 beschreibt metallhaltige Komplexe von oxidiertem Polyethylen, enthaltend funktionelle Sauerstoffgruppen, z.B. Carbonyl-, Carboxyl-, oder Hydroxygruppen. Das Material kann benutzt werden, um schmierfettartige Kompositionen herzustellen. Die Komposition besteht aus einer Mischung von oxidiertem Polyethylen und einem Komplexierungsmittel ausgewählt aus mindestens zweiwertigen Metallsalzen, Fettsäuren und Metallkomplexen.

[0007] US 3,705,853, Fau et al, 23. Sept 1970 beschreibt ein Schmierfett bestehend aus einem paraffinischen Mineralöl, einem Calciumkomplexseifen-Dickungsmittel und einem organischen Terpolymer bestehend aus 65 % Ethylen, 5 % Ester-Comonomer und 0.01-3 % säurehaltigem Comonomer mit einem Schmelzindex zwischen 0.5 und 200. Die Fette haben eine bessere Wasserresistenz, gemessen mit dem Wasser-Auswaschtest nach ASTM D 1264.

[0008] US 4,877,557, Kaneshige et al., 31. Okt 1989 beschreibt eine Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend ein synthetisches Schmieröl, ein Verschleißschutzadditiv und ein flüssiges, modifiziertes Copolymer aus Ethylen und alpha-Olefin mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 300 und 12000 g/mol.

[0009] US 5,116,522, Brown et al, 23. Aug 1989 beschreibt eine Schmierstoffzusammensetzung bestehend aus Ethylen-Copolymeren, einem Schmieröl, einem Dickungsmittel und einem Viskositätsindex-Verbesserer. Dabei handelt es sich bei dem Ethylen-Copolymeren um ein Polymer aus Isobutylen oder um ein Copolymer aus Ethylen, Butylen, oder Isobutylen mit einem C3- bis C30-Olefin. Als Viskositätsindex-Verbesserer werden Copolymere, bestehend aus 60-90 % Ethylen und 40-10 % Vinylacetat, Alkylacrylaten oder Alkylmethacrylaten, verwendet. Die Komposition hat sehr gute Hochtemperatur-Haftfähigkeit und Tieftemperatur-Erweichung.

[0010] EP 806,469 und US 5,858,934, Wiggins et al, 8. Mai 1996 beschreiben eine verbessert biologisch abbaubare Schmierfettzusammensetzung aus einem Grundöl auf natürlicher Basis oder auf Basis eines synthetischen Triglycerids, einem Performance-Additiv bestehend aus einem Alkylphenol, einem Benzotriazol oder aus einem aromatischen Amin, und einem Dickungsmittel welches das Reaktionsprodukt aus einem auf einem Metall basierenden Material und einer Carbonsäure oder deren Ester ist. Zusätzlich kann das Schmierfett ebenfalls Viskositäts-Modifizierer, Stockpunktverbesserer oder die Kombination aus beiden enthalten.

Auf die Natur des Viskositäts-Modifizierers oder des Stockpunktverbesserers wird nicht näher eingegangen.

[0011] US 6,300,288, Curtis et al., 31 März 1994 beschreibt ein Schmierfett bestehend aus einem Öl mit einer für einen Schmierstoff typischen Viskosität, einem mit einer Säurefunktionalität modifiziertem Polymer, bestehend aus einem α -Olefin/Dien-Copolymer oder einem hydriertem α -Olefin/Dien-Copolymer, einer metallischen Spezies, fähig zur Interaktion mit der Säurefunktionalität des Polymeren um eine Assoziation zwischen den Säuregruppen zu erreichen, und einem Co-Dickungsmittel. Das Schmierfett hat verbesserte rheologische Eigenschaften. Das Co-Dickungsmittel und die metallische Spezies können zusammen ein verdicktes, überbasisches Material ausbilden, im speziellen Fall ein überbasisches Carboxylat. US 2,577,706 beschreibt ein Schmiermittel, enthaltend einen größeren Anteil eines Schmierfettes, das im wesentlichen aus einem Schmieröl, dem Alkalimetallsalz einer organischen Säure als Verdicker und einer kleinen, zur Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen das Emulgieren des Schmierfettes in Wasser ausreichenden Menge einer polymeren Verbindung besteht, wobei die polymere Verbindung verseifbare Wiederholungseinheiten, aus-

gewählt aus Carboxyl- und Carbonsäureestergruppen, enthält, von denen 10% bis 60% durch Metalle, ausgewählt aus Alkali- und Erdalkalimetallen, verseift sind.

[0012] Generell ist die Verwendung von nicht funktionalisierten, rein polyolefinischen Polymeren in der Literatur hinlänglich beschrieben, z.B. für Polyisobutylene (PIBs) in Tribol. Schmierungstech. (1995), 42 (2), 92-96 und für lineare, verzweigte und teilweise verzweigte Polyethylene; isotaktische Polypropylene, Poly-1-butene und Poly(4-methyl-1-pentene) in J. Synth. Lubric. 4 (1987).

[0013] Die Verwendung von reaktiv veränderten Copolymeren auf der Basis von Olefin-Copolymeren (OCPs) blieb bisher auf wenige Beispiele beschränkt und ist unter anderem in NLGI Spokesman, Vol. 59, No 10, Feb 1999 beschrieben. Die Verwendung von Polyalkylacrylaten und Polyalkylmethacrylaten (PAMAs) als Viskositätsindex-Verbesserer und Stockpunktverbesserer ist in Literatur und Technik bekannt (Wilfried J. Bartz u.a., Schmierfette, expert-Verl., 2000, ISBN 3-8169-1533-7, Wilfried J. Bartz u.a. Additive für Schmierstoffe, expert-Verl., 1994, ISBN 3-8169-0916-7).

[0014] Gemäß dem zuvor dargelegten Stand der Technik werden durch die Zugabe von Polymeren zu Schmierfetten bestimmte physikalische Parameter, z.B. rheologische Eigenschaften oder die Wasserresistenz der Fette verbessert. Andererseits ist festzuhalten, dass ein permanentes Bedürfnis besteht, diese Eigenschaften weiter zu verbessern. Hierbei gilt es insbesondere, ein besseres Eigenschaftsprofil zu erzielen. Hierbei sollte die Verbesserung einer Eigenschaft, wie beispielsweise die Wasserresistenz nicht mit einer allzu starken Verschlechterung anderer Eigenschaften, wie beispielsweise der Handhabbarkeit oder der Homogenität verbunden sein.

[0015] Insbesondere sollten die Schmierfette eine besonders hohe Wasserresistenz, eine ausgezeichnete Konsistenz sowie eine hohe Homogenität aufweisen.

[0016] Eine weitere Aufgabe kann darin gesehen werden Schmierfette mit verbesserten Temperatureigenschaften zur Verfügung zu stellen. So sollten insbesondere die Eigenschaften bei tiefen Temperaturen verbessert werden. Des Weiteren sollten die Schmierfette über einen besonders breiten Temperaturbereich eingesetzt werden können.

[0017] Mithin war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Schmierfett mit einer besonders hohen Homogenität zu schaffen.

[0018] Des Weiteren sollten die Schmierfette kostengünstig hergestellt werden können. Hierbei sollte die Produktion großtechnisch erfolgen können, ohne dass hierzu neue oder konstruktiv aufwendige Anlagen benötigt werden.

[0019] Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannten Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch Schmierfette mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Schmierfette werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung sowie der Verwendung liefern die Ansprüche 10 und 13 eine Lösung der zugrundeliegenden Aufgabe.

[0020] Dadurch, dass ein Schmierfett, das mindestens ein Verdickungsmittel und mindestens ein Schmieröl umfasst, mindestens einen polymeren Strukturverbesserer enthält, der durch Polymerisation von Monomerenzusammensetzungen erhalten werden kann, die aus

a) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, mindestens eines (Meth)acrylats der Formel (I)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

b) 40 bis 99,99 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, mindestens eines (Meth)acrylats der Formel (II)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R² einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffa-

tomen bedeutet,

c) 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, Säuregruppen umfassende Monomere, wobei mindestens ein Teil der Monomere gemäß Komponente c) mindestens eine Carboxylgruppe umfasst,

d) 0 bis 59,99 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, Comonomer besteht, und das Schmierfett 0,1 bis 10 Gew. % polymerer Strukturverbesserer umfasst, gelingt es auf nicht ohne Weiteres vorhersehbare Weise Schmierfette zur Verfügung zu stellen, die verbesserte Eigenschaften aufweisen.

[0021] Zugleich lassen sich durch die erfindungsgemäßen Schmierfette eine Reihe weiterer Vorteile erzielen. Hierzu gehören unter anderem:

> Die erfindungsgemäßen Schmierfette weisen eine sehr hohe Wasserresistenz auf.

> Die erfindungsgemäßen Schmierfette zeigen eine gute Homogenität. Hierbei ist die Konsistenz des Schmierfetts in einem weiten Bereich einstellbar.

> Die erfindungsgemäßen Schmierfette weisen sehr gute Temperatureigenschaften auf. So können die erfindungsgemäßen Schmierfette über einen besonders breiten Temperaturbereich eingesetzt werden. Darüber hinaus sind die Eigenschaften bei tiefen Temperaturen hervorragend.

> Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Schmierfette nachträglich durch Modifikation von bekannten Schmierfetten hergestellt werden, wobei einem bekannten Fett ein polymerer Strukturverbesserer zugegeben wird. Hierdurch können insbesondere hohe Lagerkosten vermieden werden. Des Weiteren kann auf Kundenwünsche schnell reagiert werden. Hierbei verändert sich die Konsistenz des Schmierfetts nur geringfügig, wohingegen die Wasserresistenz stark zunimmt.

> Die Schmierfette der vorliegenden Erfindung können besonders leicht und einfach hergestellt werden. Hierbei können übliche, großtechnische Anlagen eingesetzt werden.

> Des Weiteren können in den Verfahren zur Herstellung der Schmierfette insbesondere kommerziell erhältliche Komponenten eingesetzt werden.

[0022] Die erfindungsgemäßen Schmierfette umfassen polymere Strukturverbesserer. Diese Polymere führen im allgemeinen zu einer Verbesserung der Wasserresistenz. Hierbei wird angenommen, dass diese Polymere physikalisch-chemische Wechselwirkung mit den Verdickungsmitteln, beispielsweise den Seifenmolekülen eingehen, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

[0023] Mischungen, aus denen die polymeren Strukturverbesserer erhältlich sind, können 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, mindestens eines (Meth)acrylats der Formel (I) enthalten



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet.

[0024] Der Ausdruck (Meth)acrylate umfaßt Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden. Diese Monomere sind weithin bekannt. Hierbei kann der Alkylrest linear, cyclisch oder verzweigt sein.

[0025] Beispiele für Komponente a) sind unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat und Pentyl(meth)acrylat;

Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat;

(Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat und Vinyl(meth)acrylat.

[0026] Als weiteren Bestandteil enthalten die zur Herstellung bevorzugter polymeren Strukturverbesserer zu polymerisierenden Zusammensetzungen 40 bis 99,99 Gew.-%, insbesondere 55 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, mindestens eines (Meth)acrylats der Formel (II)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R² einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet.

[0027] Zu diesen gehören unter anderem

(Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, 2-tert.-Butylheptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylheptyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, 5-Methyltridecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethyloctadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetylcicosyl(meth)acrylat, Steraryleicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetracontyl(meth)acrylat;

Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 2,4,5-Tri-*t*-butyl-3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, 2,3,4,5-Tetra-*t*-butylcyclohexyl(meth)acrylat;

(Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat;

Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat.

[0028] Die (Meth)acrylate mit langkettigem Alkoholrest, insbesondere die Verbindungen gemäß Komponente (b), lassen sich beispielsweise durch Umsetzen von (Meth)acrylaten und/oder den entsprechenden Säuren mit langkettigen Fettalkoholen erhalten, wobei im allgemeinen eine Mischung von Estern, wie beispielsweise (Meth)acrylaten mit verschiedenen langkettigen Alkoholresten entsteht. Zu diesen Fettalkoholen gehören unter anderem Oxo Alcohol® 7911 und Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100 von Monsanto; Alphanol® 79 von ICI; Nafol® 1620, Alfol® 610 und Alfol® 810 von Sasol; Epal® 610 und Epal® 810 von Ethyl Corporation; Linevol® 79, Linevol® 911 und Dobanol® 25L von Shell AG; Lial 125 von Sasol; Dehydad®- und Lorol®-Typen von Cognis.

[0029] Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weist die Mischung zur Herstellung bevorzugter polymeren Strukturverbesserer mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, Monomere gemäß Formel (II) auf.

[0030] Im allgemeinen sind die Methacrylate gegenüber den Acrylaten bevorzugt.

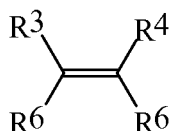
[0031] Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise Mischungen von langkettigen Alkyl(meth)acrylaten gemäß Komponente b) eingesetzt, wobei die Mischungen mindestens ein (Meth)acrylat mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest sowie mindestens ein (Meth)acrylat mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest aufweisen. Vorzugsweise liegt der Anteil der (Meth)acrylate mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer. Der Anteil der (Meth)acrylate mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer.

[0032] Die Komponente c) der zur Herstellung bevorzugter polymeren Strukturverbesserer zu verwendenden Zusammensetzung umfasst insbesondere Säuregruppen umfassende Monomere oder deren Salze.

[0033] Bevorzugte Salze sind insbesondere die Alkalimetallsalze, wie beispielsweise die Lithium-, Natrium- und/oder Kaliumsalze; die Erdalkalimetallsalze, wie beispielsweise die Calcium- und/oder Bariumsalze sowie die Aluminiumsalze und die Ammoniumsalze.

[0034] Der Anteil der Komponenten c) beträgt im allgemeinen 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer.

[0035] Säuregruppen umfassende Monomere sind in der Fachwelt bekannt. Diese lassen sich vielfach durch die Formel (III) darstellen



(III),

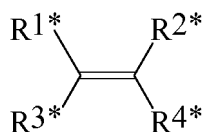
worin R^3 und R^4 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogene, CN, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n+1)$ Halogenatomen substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppe ist (beispielsweise CF_3), α , β -ungesättigte lineare oder verzweigte Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6 und besonders bevorzugt von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n-1)$ Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppe, beispielsweise $CH_2=CCl-$, ist, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n-1)$ Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Cycloalkylgruppe ist; Arylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n-1)$ Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, und/oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Arylgruppe ist; $COOR^7$, worin R^7 unabhängig Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall und/oder Aluminium, eine Ammoniumgruppe mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist;

R^5 und R^6 unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen (vorzugsweise Fluor oder Chlor), Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und $COOR^7$, worin R^7 unabhängig Wasserstoff, ein Alkalimetall, eine Ammoniumgruppe mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist worin R^7 Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall und/oder Aluminium oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, sind, oder R^5 und R^6 können zusammen eine Gruppe der Formel $(CH_2)_n$, bilden, welche mit 1 bis $2n'$ Halogenatomen oder C_1 bis C_4 Alkylgruppen substituiert sein kann, oder der Formel $C(=O)-Y-C(=O)$ bilden, wobei n' von 2 bis 6, vorzugsweise 3 oder 4 ist und Y NR^8 , S oder O, vorzugsweise O sein kann, wobei R^8 Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist; wobei zumindest 2 der Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 Wasserstoff oder Halogen sind und mindestens einer der Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 mindestens eine Gruppe der Formel $-COOM$, , worin M Wasserstoff darstellt, umfasst.

[0036] Diese Verbindungen lassen sich im Allgemeinen mit den Monomeren gemäß Komponente a), b) und d) copolymerisieren. Hierzu gehören unter anderem ethylenisch ungesättigte Verbindungen, wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Monoester der Fumarsäure, wobei der Alkohlrest im allgemeinen 1 bis 30 Kohlenstoffatome umfassen kann, Maleinsäure, Monoester der Maleinsäure, wobei der Alkohlrest im allgemeinen 1 bis 30 Kohlenstoffatome umfassen kann, Vinylbenzoesäure und sulfonierte Styrole, wie Styrolsulfonsäure. Des Weiteren können die von diesen Säuren abgeleiteten Salze, insbesondere die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Aluminiumsalze eingesetzt werden.

[0037] Die Komponente d) der zur Herstellung bevorzugter polymeren Strukturverbesserer zu verwendenden Zusammensetzung umfasst insbesondere ethylenisch ungesättigte Monomere, die sich mit den Monomeren gemäß den Komponenten a) bis c) copolymerisieren lassen.

[0038] Jedoch sind Comonomere zur Polymerisation gemäß der vorliegenden Erfindung besonders geeignet, die der Formel entsprechen:



worin R^{1*} und R^{2*} unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogene, CN, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n+1)$ Halogenatomen substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppe ist (beispielsweise CF_3), α , β -ungesättigte lineare oder verzweigte Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6 und besonders bevorzugt von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n-1)$ Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppe, beispielsweise $CH_2=CCl-$, ist, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n-1)$ Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Cycloalkylgruppe ist; Arylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n-1)$ Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, und/oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Arylgruppe ist; $COOR^{9*}$, worin R^{9*} eine Alkylgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist; $C(=Y^*)R^{5*}$, $C(=Y^*)NR^{6*}R^{7*}$, $Y^*C(=Y^*)R^{5*}$, SOR^{5*} , SO_2R^{5*} ,

OSO₂R^{5*}, NR^{8*}SO₂R^{5*}, PR^{5*}₂, P(=Y*)R^{5*}₂, Y*PR^{5*}₂, Y*P(=Y*)R^{5*}₂, NR^{8*}₂ welche mit einer zusätzlichen R^{8*}-, Aryl- oder Heterocyclyl-Gruppe quaternärisiert sein kann, wobei Y* NR^{8*}, S oder O, vorzugsweise O sein kann; R^{5*} eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Alkylthio mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, OR^{10*} (R^{10*} ist Wasserstoff oder ein Alkalimetall), Alkoxy von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryloxy oder Heterocyklyloxy ist; R^{6*} und R^{7*} unabhängig Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, oder R^{6*} und R^{7*} können zusammen eine Alkylengruppe mit 2 bis 7 vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bilden, wobei sie einen 3 bis 8-gliedrigen, vorzugsweise 3 bis 6-gliedrigen Ring bilden, und R^{8*} Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind;

R^{3*} und R^{4*} unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen (vorzugsweise Fluor oder Chlor), Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und COOR^{9*}, worin R^{9*} eine Alkylgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, sind, oder R^{3*} und R^{4*} können zusammen eine Gruppe der Formel (CH₂)_n bilden, welche mit 1 bis 2n' Halogenatomen oder C₁ bis C₄ Alkylgruppen substituiert sein kann, oder der Formel C(=O)-Y*-C(=O) bilden, wobei n' von 2 bis 6, vorzugsweise 3 oder 4 ist und Y* wie zuvor definiert ist; und wobei zumindest 2 der Reste R^{1*}, R^{2*}, R^{3*} und R^{4*} Wasserstoff oder Halogen sind.

[0039] Hierzu gehören unter anderem:

Aryl(meth)acrylate, wie Benzylmethacrylat oder

Phenylmethacrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können;

Methacrylate von halogenierten Alkoholen, wie

2,3-Dibromopropylmethacrylat,

4-Bromophenylmethacrylat,

1,3-Dichloro-2-propylmethacrylat,

2-Bromoethylmethacrylat,

2-Iodoethylmethacrylat,

Chloromethylmethacrylat;

Vinylhalogenide, wie beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid;

Vinylester, wie Vinylacetat;

Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α-Methylstyrol und α-Ethylstyrol,

substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole,

wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;

Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin,

2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-

Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-

Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole,

Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole;

Vinyl- und Isoprenylether;

Maleinsäurederivate, wie beispielsweise die Diester der Maleinsäure, wobei der Alkoholrest im allgemeinen 1 bis

30 Kohlenstoffatome umfassen kann, Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid;

Fumarsäurederivate, wie beispielsweise die Diester der Fumarsäure, wobei der Alkoholrest im allgemeinen 1 bis

30 Kohlenstoffatome umfassen kann;

Diene wie beispielsweise Divinylbenzol.

[0040] Besonders bevorzugt umfassen die Zusammensetzungen zur Herstellung bevorzugter Strukturverbesserer Comonomere gemäß Komponente d), die durch die Formel (IV) darstellbar sind,



worin R unabhängig Wasserstoff oder Methyl, R⁹ unabhängig eine 2 bis 1000 Kohlenstoffatome umfassende Gruppe mit mindestens einem Heteroatom, X unabhängig ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel NR¹⁰, worin R¹⁰ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl größer oder gleich 3 darstellt.

[0041] Der Rest R⁹ stellt eine 2 bis 1000, insbesondere 2 bis 100, vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassende

Gruppe dar. Der Ausdruck "2 bis 1000 Kohlenstoff aufweisende Gruppe" kennzeichnet Reste organischer Verbindungen mit 2 bis 1000 Kohlenstoffatomen. Er umfasst aromatische und heteroaromatische Gruppen sowie Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkenyl-, Alkanoyl-, Alkoxy-carbonylgruppen sowie heteroaromatische Gruppen. Dabei können die genannten Gruppen verzweigt oder nicht verzweigt sein. Des weiteren können diese Gruppen übliche Substituenten aufweisen. Substituenten sind beispielsweise lineare und verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, 2-Methylbutyl oder Hexyl; Cycloalkylgruppen, wie beispielsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl; aromatische Gruppen, wie Phenyl oder Naphthyl; Aminogruppen, Ethergruppen, Estergruppen sowie Halogenide.

[0042] Erfindungsgemäß bezeichnen aromatische Gruppen Reste ein oder mehrkerniger aromatischer Verbindungen mit vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 6 bis 12 C-Atomen. Heteroaromatische Gruppen kennzeichnen Arylreste, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Gruppen durch S, NH oder O ersetzt sind, wobei heteroaromatische Gruppen 3 bis 19 Kohlenstoffatome aufweisen.

[0043] Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrazol, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder Chinolizin, 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen, Benzopyrrol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren ab, die gegebenenfalls auch substituiert sein können.

[0044] Zu den bevorzugten Alkylgruppen gehören die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl-, tert.-Butylrest, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl-, Nonyl-, 1-Decyl-, 2-Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Pentadecyl- und die Eicosyl-Gruppe.

[0045] Zu den bevorzugten Cycloalkylgruppen gehören die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und die Cyclooctyl-Gruppe, die gegebenenfalls mit verzweigten oder nicht verzweigten Alkylgruppen substituiert sind.

[0046] Zu den bevorzugten Alkenylgruppen gehören die Vinyl-, Allyl-, 2-Methyl-2-propen-, 2-Butenyl-, 2-Pentenyl-, 2-Decenyl- und die 2-Eicosenyl-Gruppe.

[0047] Zu den bevorzugten Alkynylgruppen gehören die Ethinyl-, Propargyl-, 2-Methyl-2-propin-, 2-Butinyl-, 2-Pentinyl- und die 2-Decinyl-Gruppe.

[0048] Zu den bevorzugten Alkanoylgruppen gehören die Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, 2-Methylpropionyl-, Butyryl-, Valeroyl-, Pivaloyl-, Hexanoyl-, Decanoyl- und die Dodecanoyl-Gruppe.

[0049] Zu den bevorzugten Alkoxy-carbonylgruppen gehören die Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl-, Butoxycarbonyl-, tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe, Hexyloxycarbonyl-, 2-Methylhexyloxycarbonyl-, Decyloxycarbonyl- oder Dodecyloxycarbonyl-Gruppe.

[0050] Zu den bevorzugten Alkoxygruppen gehören Alkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Alkylgruppen ist.

[0051] Zu den bevorzugten Cycloalkoxygruppen gehören Cycloalkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Cycloalkylgruppen ist.

[0052] Zu den bevorzugten Heteroatomen, die im Rest R^{10} enthalten sind gehören unter anderem Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Bor, Silicium und Phosphor.

[0053] Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der Rest R^8 in Formel (IV) mindestens eine Gruppe der Formel -OH oder -NR¹⁰R¹⁰ auf, worin R¹⁰ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen umfasst.

[0054] Vorzugsweise ist die Gruppe X in Formel (IV) durch die Formel NH darstellbar.

[0055] Das Zahlenverhältnis von Heteroatomen zu Kohlenstoffatomen im Rest R^9 der Formel (IV) kann in weiten Bereichen liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 1:1 bis 1:10, insbesondere 1:1 bis 1:5 und besonders bevorzugt 1:2 bis 1:4.

[0056] Der Rest R^9 der Formel (IV) umfasst 2 bis 1000 Kohlenstoffatome. Gemäß einem besonderen Aspekt weist der Rest R^9 höchstens 10 Kohlenstoffatome auf.

[0057] Zu den besonders bevorzugten Comonomeren gehören unter anderem Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3,4-Dihydroxybutylmethacrylat,

- 2-Hydroxyethylmethacrylat,
 2-Hydroxypropylmethacrylat,
 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat,
 1,10-Decandiol(meth)acrylat;
 5 carbonylhaltige Methacrylate, wie
 2-Carboxyethylmethacrylat,
 Carboxymethylmethacrylat,
 Oxazolidinylethylmethacrylat,
 N-(Methacryloyloxy)formamid,
 10 Acetonylmethacrylat,
 N-Methacryloylmorpholin,
 N-Methacryloyl-2-pyrrolidinon,
 N-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon,
 N-(3-Methacryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon,
 15 N-(2-Methacryloyloxy-pentadecyl)-2-pyrrolidinon,
 N-(3-Methacryloyloxyheptadecyl)-2-pyrrolidinon,
 Glycoldimethacrylate, wie 1,4-Butandiolmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethoxymethylmethacrylat,
 2-Ethoxyethylmethacrylat;
 Methacrylate von Etheralkoholen, wie
 20 Tetrahydrofurfurylmethacrylat,
 Vinyloxyethoxyethylmethacrylat,
 Methoxyethoxyethylmethacrylat,
 1-Butoxypropylmethacrylat,
 1-Methyl-(2-vinyloxy)ethylmethacrylat,
 25 Cyclohexyloxymethylmethacrylat,
 Methoxymethoxyethylmethacrylat,
 Benzyloxymethyl methacrylat,
 Furfurylmethacrylat,
 2-Butoxyethylmethacrylat,
 30 2-Ethoxyethoxymethylmethacrylat,
 2-Ethoxyethylmethacrylat,
 Allyloxymethylmethacrylat,
 1-Ethoxybutylmethacrylat,
 Methoxymethylmethacrylat,
 35 1-Ethoxyethylmethacrylat,
 Ethoxymethylmethacrylat und ethoxylierte (Meth)acrylate, die bevorzugt 1 bis 20, insbesondere 2 bis 8 Ethoxygruppen
 aufweisen;
 Aminoalkyl(meth)acrylate und Aminoalkyl(meth)acrylatamide, wie
 N-(3-Dimethylaminopropyl)methacrylamid,
 40 Dimethylaminopropylmethacrylat,
 3-Diethylaminopentylmethacrylat,
 3-Dibutylaminohexadecyl(meth)acrylat;
 Nitrile der (Meth)acrylsäure und andere stickstoffhaltige Methacrylate, wie
 N-(Methacryloyloxyethyl)diisobutylketimin,
 45 N-(Methacryloyloxyethyl)dihexadecylketimin,
 Methacryloylamidoacetonitril,
 2-Methacryloyloxyethylmethylcyanamid,
 Cyanomethylmethacrylat;
 heterocyclische (Meth)acrylate, wie 2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat,
 50 2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat und 1-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon;
 Oxiranylmethacrylate, wie
 2,3-Epoxybutylmethacrylat,
 3,4-Epoxybutylmethacrylat,
 10,11-Epoxyundecylmethacrylat,
 55 2,3-Epoxy-cyclohexylmethacrylat,
 10,11-Epoxyhexadecylmethacrylat;;
 Glycidylmethacrylat;
 schwefelhaltige Methacrylate, wie

Ethylsulfinyethylmethacrylat,
 4-Thiocyanatobutylmethacrylat,
 Ethylsulfonyethylmethacrylat,
 Thiocyanatomethylmethacrylat,
 5 Methylsulfinyethylmethacrylat,
 Bis(methacryloyloxyethyl)sulfid;
 Phosphor-, Bor- und/oder Silicium-haltige Methacrylate, wie
 2-(Dimethylphosphato)propylmethacrylat,
 2-(Ethylenphosphito)propylmethacrylat,
 10 Dimethylphosphinomethylmethacrylat,
 Dimethylphosphonoethylmethacrylat,
 Diethylmethacryloylphosphonat,
 Dipropylmethacryloylphosphat, 2-(Dibutylphosphono)ethylmethacrylat,
 2,3-Butylenmethacryloylethylborat,
 15 Methyl-diethoxymethacryloylethoxysilan,
 Diethylphosphatoethylmethacrylat.

[0058] Diese Monomere können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

[0059] Die ethoxylierten (Meth)acrylate können beispielsweise durch Umesterung von Alkyl(Meth)acrylaten mit ethoxylierten Alkoholen, die besonders bevorzugt 1 bis 20, insbesondere 2 bis 8 Ethoxygruppen aufweisen erhalten werden.
 20 Der hydrophobe Rest der ethoxylierten Alkohole kann vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 4 bis 22 Kohlenstoffatome umfassen, wobei sowohl lineare als auch verzweigte Alkoholreste eingesetzt werden können. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die ethoxylierten (Meth)acrylate eine OH-Endgruppe auf.

[0060] Beispiele für käufliche Ethoxylate, welche zur Herstellung von ethoxylierten (Meth)acrylaten herangezogen werden können, sind Ether der Lutensol® A-Marken, insbesondere Lutensol® A 3 N, Lutensol® A 4 N, Lutensol® A 7
 25 N und Lutensol® A 8 N, Ether der Lutensol® TO-Marken, insbesondere Lutensol® TO 2, Lutensol® TO 3, Lutensol® TO 5, Lutensol® TO 6, Lutensol® TO 65, Lutensol® TO 69, Lutensol® TO 7, Lutensol® TO 79, Lutensol® 8 und Lutensol® 89, Ether der Lutensol® AO-Marken, insbesondere Lutensol® AO 3, Lutensol® AO 4, Lutensol® AO 5, Lutensol® AO 6, Lutensol® AO 7, Lutensol® AO 79, Lutensol® AO 8 und Lutensol® AO 89, Ether der Lutensol® ON-Marken, insbe-
 30 sondere Lutensol® ON 30, Lutensol® ON 50, Lutensol® ON 60, Lutensol® ON 65, Lutensol® ON 66, Lutensol® ON 70, Lutensol® ON 79 und Lutensol® ON 80, Ether der Lutensol® XL-Marken, insbesondere Lutensol® XL 300, Lutensol® XL 400, Lutensol® XL 500, Lutensol® XL 600, Lutensol® XL 700, Lutensol® XL 800, Lutensol® XL 900 und Lutensol® XL 1000, Ether der Lutensol® AP-Marken, insbesondere Lutensol® AP 6, Lutensol® AP 7, Lutensol® AP 8, Lutensol® AP 9, Lutensol® AP 10, Lutensol® AP 14 und Lutensol® AP 20, Ether der IMBENTIN®-Marken, insbesondere der
 35 IMBENTIN®-AG-Marken, der IMBENTIN®-U-Marken, der IMBENTIN®-C-Marken, der IMBENTIN®-T-Marken, der IMBENTIN®-OA-Marken, der IMBENTIN®-POA-Marken, der IMBENTIN®-N-Marken sowie der IMBENTIN®-O-Marken sowie Ether der Marlupal®-Marken, insbesondere Marlupal® 1/7, Marlupal® 1012/6, Marlupal® 1618/1, Marlupal® 24/20, Marlupal® 24/30, Marlupal® 24/40, Marlupal® O13/20, Marlupal® O13/30, Marlupal® O13/40, Marlupal® O25/30, Marlupal® O25/70, Marlupal® O45/30, Marlupal® O45/40, Marlupal® O45/50, Marlupal® O45/70 und Marlupal® O45/80.

[0061] Hiervon sind Aminoalkyl(meth)acrylate und Aminoalkyl(meth)acrylamide, beispielsweise N-(3-Dimethylamino-
 40 propyl)methacrylamid (DMAPMAM), und Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) besonders bevorzugt.

[0062] Ganz besonders bevorzugte Mischungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer weisen Methyl-
 methacrylat, Butylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat und/oder Styrol auf.

[0063] Diese Komponenten können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden.

[0064] Die bevorzugten polymeren Strukturverbesserer weisen im Allgemeinen ein Molekulargewicht im Bereich von
 45 10 000 bis 1 000 000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von $15 \cdot 10^3$ bis $500 \cdot 10^3$ g/mol und besonders bevorzugt im Bereich von $20 \cdot 10^3$ bis $300 \cdot 10^3$ g/mol auf, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Diese Werte beziehen sich auf das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der polydispersen Polymere in der Zusammensetzung. Diese Größe kann durch Gel-Permeations-Chromatografie auf bekannte Weise bestimmt werden.

[0065] Die Herstellung der polymeren Strukturverbesserer aus den zuvor beschriebenen Zusammensetzungen ist an
 50 sich bekannt. So können diese Polymere insbesondere durch radikalische Polymerisation, sowie verwandte Verfahren, wie beispielsweise ATRP (=Atom Transfer Radical Polymerisation) oder RAFT (=Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) erfolgen.

[0066] Die übliche freie radikalische Polymerisation ist u.a. in Ullmanns's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth
 55 Edition dargelegt. Im Allgemeinen wird hierzu ein Polymerisationsinitiator eingesetzt.

[0067] Hierzu gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobi-
 cyclohexanecarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methyläthylketonperoxid, Acetylacetanperoxid, Dilaurylperoxyd, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, tert.-Butylperoxyoctat, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid,

Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

[0068] Das ATRP-Verfahren ist an sich bekannt. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um eine "lebende" radikalische Polymerisation handelt, ohne dass durch die Beschreibung des Mechanismus eine Beschränkung erfolgen soll. In diesen Verfahren wird eine Übergangsmetallverbindung mit einer Verbindung umgesetzt, welche eine übertragbare Atomgruppe aufweist. Hierbei wird die übertragbare Atomgruppe auf die Übergangsmetallverbindung transferiert, wodurch das Metall oxidiert wird. Bei dieser Reaktion bildet sich ein Radikal, das an ethylenische Gruppen addiert. Die Übertragung der Atomgruppe auf die Übergangsmetallverbindung ist jedoch reversibel, so dass die Atomgruppe auf die wachsende Polymerkette rückübertragen wird, wodurch ein kontrolliertes Polymerisationssystem gebildet wird. Dementsprechend kann der Aufbau des Polymers, das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung gesteuert werden.

[0069] Diese Reaktionsführung wird beispielsweise von J-S. Wang, et al., J.Am.Chem.Soc., vol.117, p.5614-5615 (1995), von Matyjaszewski, Macromolecules, vol.28, p.7901 - 7910 (1995) beschrieben. Darüber hinaus offenbaren die Patentanmeldungen WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 und WO 99/10387 Varianten der zuvor erläuterten ATRP.

[0070] Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Polymere beispielsweise auch über RAFT-Methoden erhalten werden. Dieses Verfahren ist beispielsweise in WO 98/01478 ausführlich dargestellt, worauf für Zwecke der Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0071] Die Polymerisation kann bei Normaldruck, Unter- od. Überdruck durchgeführt werden. Auch die Polymerisationstemperatur ist unkritisch. Im allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von -20° - 200°C, vorzugsweise 0° - 130°C und besonders bevorzugt 60° - 120°C.

[0072] Die Polymerisation kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Der Begriff des Lösungsmittels ist hierbei weit zu verstehen.

[0073] Vorzugsweise wird die Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel durchgeführt. Hierzu gehören Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie beispielsweise aromatische Lösungsmittel, wie Toluol, Benzol und Xylol, gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Cyclohexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Dodecan, die auch verzweigt vorliegen können. Diese Lösungsmittel können einzeln sowie als Mischung verwendet werden. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Mineralöle, natürliche Öle und synthetische Öle sowie Mischungen hiervon. Von diesen sind Mineralöle ganz besonders bevorzugt.

[0074] In einer bevorzugten Ausführungsform können die polymeren Strukturverbesserer statistische Copolymere sein.

[0075] Der polymere Strukturverbesserer ist im Schmierfett in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, vorhanden.

[0076] Zu den Schmierölen, die in den erfindungsgemäßen Schmierfetten enthalten sind, gehören insbesondere Mineralöle, synthetische Öle und natürliche Öle.

[0077] Mineralöle sind an sich bekannt und kommerziell erhältlich. Sie werden im Allgemeinen aus Erdöl oder Rohöl durch Destillation und/oder Raffination und gegebenenfalls weitere Reinigungs- und Veredelungsverfahren gewonnen, wobei unter den Begriff Mineralöl insbesondere die höhersiedenden Anteile des Roh- oder Erdöls fallen. Im Allgemeinen liegt der Siedepunkt von Mineralöl höher als 200 °C, vorzugsweise höher als 300 °C, bei 5000 Pa. Die Herstellung durch Schwelen von Schieferöl, Verkoken von Steinkohle, Destillation unter Luftabschluß von Braunkohle sowie Hydrieren von Stein- oder Braunkohle ist ebenfalls möglich. Zu einem geringen Anteil werden Mineralöle auch aus Rohstoffen pflanzlichen (z. B. aus Jojoba, Raps) od. tierischen (z. B. Klauenöl) Ursprungs hergestellt. Dementsprechend weisen Mineralöle, je nach Herkunft unterschiedliche Anteile an aromatischen, cyclischen, verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffen auf.

[0078] Im Allgemeinen unterscheidet man paraffinbasierte, naphthenische und aromatische Anteile in Rohölen bzw. Mineralölen, wobei die Begriffe paraffinbasierter Anteil für längerkettig bzw. stark verzweigte iso-Alkane und naphthenischer Anteil für Cycloalkane stehen. Darüber hinaus weisen Mineralöle, je nach Herkunft und Veredelung unterschiedliche Anteile an n-Alkanen, iso-Alkanen mit einem geringen Verzweigungsgrad, sogenannte monomethylverzweigten Paraffine, und Verbindungen mit Heteroatomen, insbesondere O, N und/oder S auf, denen bedingt polare Eigenschaften zugesprochen werden. Die Zuordnung ist jedoch schwierig, da einzelne Alkanmoleküle sowohl langkettig verzweigte Gruppen als auch Cycloalkanreste und aromatische Anteile aufweisen können. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann die Zuordnung beispielsweise gemäß DIN 51 378 erfolgen. Polare Anteile können auch gemäß ASTM D 2007 bestimmt werden.

[0079] Der Anteil der n-Alkane beträgt in bevorzugten Mineralölen weniger als 3 Gew.-%, der Anteil der O, N und/oder

EP 1 753 847 B1

S-haltigen Verbindungen weniger als 6 Gew.-%. Der Anteil der Aromaten und der monomethylverzweigten Paraffine liegt im Allgemeinen jeweils im Bereich von 0 bis 40 Gew.-%. Gemäß einem interessanten Aspekt umfaßt Mineralöl hauptsächlich naphthenische und paraffinbasische Alkane, die im allgemeinen mehr als 13, bevorzugt mehr als 18 und ganz besonders bevorzugt mehr als 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Der Anteil dieser Verbindungen ist im allgemeinen ≥ 60 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 80 Gew.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Ein bevorzugtes Mineralöl enthält 0,5 bis 30 Gew.-% aromatische Anteile, 15 bis 40 Gew.-% naphthenische Anteile, 35 bis 80 Gew.-% paraffinbasische Anteile, bis zu 3 Gew.-% n-Alkane und 0,05 bis 5 Gew.-% polare Verbindungen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mineralöls.

[0080] Eine Analyse von besonders bevorzugten Mineralölen, die mittels herkömmlicher Verfahren, wie Harnstofftrennung und Flüssigkeitschromatographie an Kieselgel, erfolgte, zeigt beispielsweise folgende Bestandteile, wobei sich die Prozentangaben auf das Gesamtgewicht des jeweils eingesetzten Mineralöls beziehen:

n-Alkane mit ca. 18 bis 31 C-Atome:

0,7 - 1,0 %,

gering verzweigte Alkane mit 18 bis 31 C-Atome:

1,0 - 8,0 %,

Aromaten mit 14 bis 32 C-Atomen:

0,4 - 10,7 %,

Iso- und Cyclo-Alkane mit 20 bis 32 C-Atomen:

60,7- 82,4 %,

polare Verbindungen:

0,1 - 0,8 %,

Verlust:

6,9 - 19,4 %.

[0081] Wertvolle Hinweise hinsichtlich der Analyse von Mineralölen sowie eine Aufzählung von Mineralölen, die eine abweichende Zusammensetzung aufweisen, findet sich beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM, 1997, Stichwort "lubricants and related products".

[0082] Synthetische Öle umfassen unter anderem organische Ester, beispielsweise Diester und Polyester, Polyalkylenglykole, Polyether, synthetische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Polyolefine, von denen Polyalphaolefine (PAO) bevorzugt sind, Silikonöle und Perfluoralkylether. Sie sind meist etwas teurer als die mineralischen Öle, haben aber Vorteile hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit.

[0083] Natürliche Öle sind tierische oder pflanzliche Öle, wie beispielsweise Klauenöle oder Jojobaöle.

[0084] Diese Schmieröle können auch als Mischungen eingesetzt werden und sind vielfach kommerziell erhältlich.

[0085] Vorzugsweise umfasst das Schmierfett 69,9 bis 98,9 Gew.-%, insbesondere 75 bis 95 Gew.-% Schmieröl, bezogen auf das Gesamtgewicht.

[0086] Die in den erfindungsgemäßen Schmierfetten enthaltenen Verdickungsmittel sind in der Fachwelt an sich bekannt und können kommerziell erhalten werden. Diese sind unter anderem in Ullmanns's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Bd. 20,2003, Wiley, ISBN 3-527-30385-5, in T. Mang und W. Dresel, Lubricants and Lubrication, 2001, Wiley, ISBN 3-527-29536-4, und Wilfried J. Bartz u.a., Schmierfette, expert-Verl., 2000, ISBN 3-8169-1533-7.

Hierzu gehören insbesondere Seifenverdicker, anorganische Verdicker und polymere Verdicker.

[0087] Die Seifenverdicker umfassen im Allgemeinen mindestens eine Metallkomponente sowie mindestens eine Carbonsäureanionkomponente.

[0088] Zu den üblichen Metallkomponenten gehören insbesondere die Alkalimetalle, wie Lithium, Natrium und Kalium, die Erdalkalimetalle, wie Calcium oder Barium sowie Aluminium.

[0089] Die Carbonsäureanionkomponente umfasst im Allgemeinen Anionen, die von langkettigen Carbonsäuren abgeleitet sind, die vielfach 6 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen. Hierzu gehören insbesondere die Stearinsäure, die 12-Hydroxystearinsäure, die Octadecansäure, die Eicosansäure und die Hexadecansäure.

[0090] Des Weiteren kann die Carbonsäureanionkomponente Anionen umfassen, die von kurzkettigen Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder von aromatischen Carbonsäuren abgeleitet sind. Hierzu gehören insbesondere die Essigsäure, Propansäure und die Butansäure sowie die Benzoesäure.

[0091] Die Seifenverdicker können als solche in dem Verfahren eingesetzt werden, um eine Fettstruktur umfassende Dispersion herzustellen. Des Weiteren können diese auch in situ aus den entsprechenden Säuren oder deren Derivaten, beispielsweise deren Estern, sowie basischen Metallverbindungen hergestellt werden.

[0092] Die bevorzugten Säuren wurden zuvor dargelegt. Im Hinblick auf die Ester ist festzuhalten, dass Ester mit einem kurzkettigen Alkoholrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und/oder Butylester bevorzugt sind.

[0093] Zu den bevorzugten basischen Verbindungen gehören insbesondere die Oxide, Hydroxide und Carbonate der zuvor genannten Metalle.

[0094] Zu den bevorzugten Seifenverdickern gehören unter anderem Lithium-12-hydroxystearat, Lithium-Komplexseifen, Aluminium-Komplexseifen und Calcium-Komplexseifen.

[0095] Des Weiteren können die basischen Verbindungen zur Herstellung der Seifen in einem Über- oder Unterschuss zugegeben werden, wobei unter- oder überbasische Verbindungen entstehen.

[0096] Des Weiteren können anorganische Verdickungsmittel eingesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere organophile Tone, die von Bentonit abgeleitet sein können, und Silicagel.

[0097] Darüber hinaus können auch polymere Verdicker verwendet werden. Diese umfassen Polyharnstoffe sowie Thermoplastpulver, wie Polytetrafluorethylen und Fluorethylenpropylen.

[0098] Vorzugsweise umfasst das Schmierfett 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% Verdicker, bezogen auf das Gesamtgewicht.

[0099] Das Gewichtsverhältnis von Schmieröl zu Verdickungsmittel in dem Schmierfett liegt im Allgemeinen im Bereich von 100:1 bis 100:30, vorzugsweise 100:2 bis 100:25, insbesondere 100:5 bis 100:15.

[0100] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Schmierfett weitere Additive und Zusatzstoffe enthalten.

[0101] Zu diesen Additiven gehören unter anderem Viskositätsindexverbesserer, Antioxidantien, Alterungsschutzmittel, Verschleißschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Detergentien, Dispergentien, EP-Additive, Reibungsminderer, Farbstoffe, Geruchsstoffe, Metalldeaktivatoren und/oder Demulgatoren.

[0102] Vorzugsweise weist ein erfindungsgemäßes Schmierfett eine Wasserresistenz von 1 bis 50%, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 35% auf. Die Kegelpenetration bevorzugter Schmierfette liegt im Bereich von 175 bis 385 dmm, besonders bevorzugt im Bereich von 220 dmm bis 340 dmm.

[0103] Die Wasserresistenz kann gemäß ASTM D 4049 bestimmt werden. Die Kegelpenetration kann nach ASTM D 1403 gemessen werden.

[0104] Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können besondere Schmierfette bei sehr tiefen Temperaturen eingesetzt werden. Vorzugsweise können die Schmierfette unterhalb einer Temperatur von 0°C, besonders bevorzugt von -10 °C eingesetzt werden. Weiterhin können bevorzugte Schmierfette auch bei hohen Temperaturen von mindestens 50°C, besonders bevorzugt mindestens 90°C eingesetzt werden.

[0105] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schmierfette kann in Anlehnung an die üblichen Verfahren erfolgen, wobei diese dem zuvor genannten Stand der Technik entnommen werden kann.

[0106] Im Allgemeinen wird in einer Struktur-Bildungsphase die Schmierfettstruktur bzw. Schmierfettmatrix durch physikalisch-chemische Vorgänge erzeugt. Dabei laufen verschiedene Vorgänge ab, wie z.B. die Aggregation der Verdicker-Kristallite, die Bildung von Seifenmizellen durch Einlagerung und Adsorption von Grundölmolekülen, das Anschmelzen der Seifenmizellen (= Erhitzen über den Schmelzpunkt der Seifenmoleküle) und schließlich die Rekristallisation der Seifenmoleküle (=gezieltes Abkühlen).

[0107] Vielfach wird in einer ersten Stufe aus Vorprodukten eine Metallseife erzeugt. Bei der Reaktionsphase werden Metallseifen-Moleküle durch Reaktion der entsprechenden Ausgangsstoffe im Grundöl erzeugt. Dabei liegen die Metallseifen Moleküle als feine Kristalle vor. Diese Stufe ist optional, da diese durch Wahl entsprechender Vorverbindungen nicht notwendig ist.

[0108] Die Zugabe der polymeren Strukturverbesserer kann vor, während oder nach der Strukturbildungsphase erfolgen. Beispielsweise kann zunächst in einem Mineralöl der polymere Strukturverbesserer hergestellt werden. Anschließend kann ein Verdicker, bzw. Vorverbindungen zur Herstellung des Verdickers, zu der erhaltenen Mischung hinzugefügt

werden.

[0109] Des Weiteren kann der polymere Strukturverbesserer nach der Strukturbildungsphase, beispielsweise einem Schmierfett hinzugefügt werden. Vorzugsweise wird der polymere Strukturverbesserer in einer bei 25°C flüssigen Zusammensetzung einer Dispersion hinzugegeben, die eine Fettstruktur aufweist.

[0110] Der Begriff "Fettstruktur" ist in der Fachwelt bekannt, wobei diese Struktur als schwammartig bezeichnet werden kann. Diese Struktur der Dispersion kann beispielsweise durch mikroskopische Aufnahmen nachgewiesen werden, wobei das Schmieröl in einem Verdickungsmittel gehalten wird.

[0111] Die Zusammensetzung kann sowohl eine Dispersion als auch eine Lösung darstellen. Dementsprechend weisen diese Zusammensetzungen mindestens ein flüssiges Medium auf.

[0112] Zu den besonders bevorzugten Medien gehören insbesondere Schmieröle, die ebenfalls zur Herstellung der Dispersion eingesetzt werden können, die mindestens ein Verdickungsmittel und mindestens ein Schmieröl umfasst.

[0113] Flüssige Medien zum Dispergieren oder Lösen der zuvor beschriebenen polymeren Strukturverbesserer sind an sich bekannt, wobei diese Medien mit der Dispersion, die mindestens ein Verdickungsmittel und mindestens ein Schmieröl umfasst, verträglich sein sollte. Unter Verträglichkeit wird hierbei die Mischbarkeit des Mediums mit der Dispersion verstanden, die mindestens ein Verdickungsmittel und mindestens ein Schmieröl umfasst.

[0114] Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weist die bei 25°C flüssige, mindestens einen polymeren Strukturverbesserer aufweisende Zusammensetzung bei 25°C eine Viskosität im Bereich von 0,01 mm²/s bis 100000 mm²/s, vorzugsweise 0,1 mm²/s bis 20000 mm²/s und besonders bevorzugt von 1 mm²/s bis 10000 mm²/s gemäß DIN 51562 auf.

[0115] Die Konzentration des polymeren Strukturverbesserers in der bei 25°C flüssigen Zusammensetzung liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 89 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0116] Das Verhältnis von dem Gewicht der Dispersion zum Gewicht der bei 25°C flüssigen Zusammensetzung, die mindestens einen polymeren Strukturverbesserer umfasst, liegt vorzugsweise im Bereich von 100:1 bis 1:1, besonders bevorzugt im Bereich von 50:1 bis 5:1 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 25:1 bis 10:1.

[0117] Die bei 25°C flüssige Zusammensetzung kann unter anderem während einer der Struktur-Bildungsphase folgenden mechanischen Phase zugegeben werden.

[0118] Des Weiteren kann die bei 25°C flüssige Zusammensetzung einem fertigen Schmierfett nach der mechanischen Phase zugegeben werden. Durch diesen besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann beispielsweise eine große Menge eines einfachen Schmierfetts hergestellt werden, das anschließend in einem weiteren Schritt an die besonderen Bedürfnisse der Endkunden durch die Zugabe der bei 25°C flüssige Zusammensetzung, die weitere Additive enthalten kann, angepasst werden kann. Hierdurch ist eine besonders wirtschaftliche Herstellung von geringen Mengen an speziellen Schmierfetten möglich.

[0119] Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Wasserresistenz um mindestens 30%, besonders bevorzugt um mindestens 50% und ganz besonders bevorzugt um mindestens 70%, bezogen auf die Wasserresistenz der Dispersion, zu der die bei 25°C flüssige Zusammensetzung zugegeben wird, verbessert werden.

[0120] Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Fettstruktur umfassende Dispersion sowie die bei 25°C flüssige Zusammensetzung im Wesentlichen biologisch abbaubar. Vorzugsweise wird diese gemäß RAL-ZU 64 gemessen.

[0121] Die Zugabe der bei 25°C flüssigen Zusammensetzung zur Fettstruktur umfassenden Dispersion kann durch allgemein bekannte Methoden erfolgen. Hierzu gehören unter anderem Rühren, Mischen, Kneten, Walzen und/oder Homogenisieren.

[0122] Die Temperatur, bei der man die bei 25°C flüssige Zusammensetzung zur Fettstruktur umfassenden Dispersion zugibt, ist an sich nicht kritisch. Bei einer hohen Temperatur lässt sich die bei 25°C flüssige Zusammensetzung häufig leichter in die Dispersion einarbeiten. Allerdings muss die Fettstruktur bei der Zugabetemperatur stabil sein.

[0123] Vorzugsweise wird die bei 25°C flüssige Zusammensetzung bei einer Temperatur zur Fettstruktur umfassenden Dispersion zugegeben, die unterhalb des Tropfpunktes der Dispersion vor der Zugabe der flüssigen Zusammensetzung ist. Der Tropfpunkt kann gemäß ASTM D 2265 bestimmt werden.

[0124] Besonders bevorzugt wird die bei 25°C flüssige Zusammensetzung bei einer Temperatur zur Fettstruktur umfassenden Dispersion zugegeben, die mindestens 40°C, ganz besonders bevorzugt mindestens 60°C, unterhalb des Tropfpunktes der Dispersion vor der Zugabe der flüssigen Zusammensetzung ist.

[0125] Gemäß einer bevorzugten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die bei 25°C flüssige Zusammensetzung bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 75°C, insbesondere im Bereich 25°C bis 70°C zugegeben werden.

[0126] Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne dass die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

[0127] Nachfolgend werden folgende Abkürzungen verwendet.

KV 100, KV 40 = kinematische Viskosität, gemessen nach DIN 51562 bei 100°C und 40°C

[0128] Typischerweise werden die in den Beispiel beschriebenen Polymerlösungen in einem 150 N Messöl vermessen, die Angabe in () zeigt die verwendete Polymerkonzentration.

$[\eta]$ bezeichnet die Grenzviskositätszahl, gemessen nach DIN ISO 16281, Teil 6.

5 Herstellungsbeispiel 1

Herstellung von PAMA/Methacrylsäure-Polymeren

[0129] In einem 2 Liter Vierhalskolben ausgestattet mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler werden 6,1 g Methacrylsäure und 603,9 g eines C10-C18 Alkylmethacrylats in 499 g 100 N Öl, z.B. 100 SN der Firma Kuwait Petroleum gelöst. Die Lösung wird mittels Zugabe von 10 g Trockeneis inertisiert und anschließend die Temperatur auf 82 °C erhöht. Nach Erreichen der Temperatur wird die Polymerisation durch Zugabe von 0,73 g Initiator (tert-Butylper-2-ethylhexyl-hexanoat) gestartet. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird 1,21 g Initiator und nach weiteren 4 Stunden wird 111 g 100 N Öl zugegeben. Die entstehende Polymerlösung ist ca 50%ig.

15 KV 100 (2%ig in 150 N Öl): 10,11 mm²/s

KV 40 (2%ig in 150 N Öl): 58,43 mm²/s

$[\eta]$ 136 cm³/g

Herstellungsbeispiel 2

20

Herstellung eines PAMA- Polymeren ohne Säurefunktion

[0130] Herstellung analog zu Beispiel 1

Batchpolymerisation, 82°C, 55%ig in 100 N Öl

25 495,0 g 100 N Öl

605,0 g C12-C18 Alkylmethacrylat

0,73 g Initiator (0,12 %)

Nachfütterschritt (nach 4 h): 1,21 g Initiator (0,20 %)

Verdünnen auf 50% mit 110,0 g 100 N Öl

30 KV 100 (2 %ig in 150 N Öl): 9,98 mm²/s

KV 40 (2%ig in 150 N Öl): 55,58 mm²/s

$[\eta]$ 127 cm³/g

Herstellungsbeispiel 3:

35

Herstellung eines NLGI Grad 2 Li- Seifenfetts (EG 2768)

[0131] In einen 6 l Schmierfett-Autoklaven Kessel, ausgestattet mit einer Öl-Mantelheizung sowie einem mechanischen Planetenrührwerk werden 272 g hydrogeniertes Kastoröl (HCO, 181.6 mg KOH/g), 40 g Lithiumhydroxid, 32 g Vanlube NA (ein Diphenylamin der Fa. Vanderbilt, 32 g Lubad 199 (ein Calciumsalicylat der Fa. Shell), und 1440 g HVI 650 Öl der Fa. Shell sowie 1330 g HVI 160 Öl der Fa. Shell gegeben. Der Kessel wird verschlossen und eine Stunde bei 100°C/100 U/min gehalten. Anschließend wird das entstandene Reaktionswasser abgelassen und die Mischung auf 210 °C erhitzt. Nach Erreichen der Spitztemperatur wird bei 200 U/min. mit einer Rate von 1°C/min. die Mischung auf 165 °C abgekühlt. Anschließend wird bei 100 U/min. weiter auf eine Temperatur von 50 °C abgekühlt. Der Kessel wird geöffnet und das entstandene Fett mindestens 2 mal über eine Dreiwalzenmühle homogenisiert und in einen Eimer gefüllt.

45

Physikalische Daten:

[0132] Kegelpenetration (IP 50) unbearbeitet: 285 dmm, nach 60 Bewegungen 288 dmm (NLGI Grad 2), nach 100060 Bewegungen: 317 dmm.

50

Tropfpunkt (ASTM D566): 197,7 °C

Wasser Wash Out (ASTM D 1264): 7,5 %

Wasser Spray Off (ASTM D 4049): 33,8 %

55 Beispiel 1

[0133] In einem Mischer (Kenwood Chef) wurden 990 g des nach Herstellungsbeispiel 3 erhältlichen Schmierfetts EG 2768, der Klassifikation NLGI Grad 2 auf Basis von Li-Seifen mit 10 g einer Lösung, die 50 Gew.-% Polymere mit

EP 1 753 847 B1

Säuregruppen, die gemäß dem Herstellungsbeispiel 1 erhalten wurden und ein Schmieröl umfasst, bei 60 °C gemischt. Die erhaltene Mischung wurde anschließend über eine Dreiwalzenmühle (Exact 50 der Fa. Exact Apparatebau) homogenisiert. Die Eigenschaften des modifizierten Schmierfetts wurden nachfolgend bestimmt.

[0134] Hierzu wurden insbesondere der Tropfpunkt gemäß ASTM D 566, die Kegelpenetration gemäß ASTM D 217 und die Wasserresistenz gemäß ASTM D 4049 gemessen. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 dargelegt.

Vergleichsbeispiel 1

[0135] Das Beispiel 1 wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei jedoch keine Lösung eingearbeitet wurde. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 dargelegt.

Vergleichsbeispiel 2

[0136] Das Beispiel 1 wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei jedoch eine Lösung eingearbeitet wurde, die 50 Gew.-% Polymere ohne Säuregruppen, die gemäß dem Herstellungsbeispiel 2 erhalten wurden und ein Schmieröl umfasst. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 dargelegt.

Tabelle 1

	Kegelpenetration nach 60 Bewegungen	Tropfpunkt	Wasserresistenz	Verbesserung bezogen auf das Ursprungsfett
Beisp. 1	291	197°C	20%	41%
Vergl. 1	288	198 °C	34%	-
Vergl. 2	279	198 °C	27%	21%

Beispiel 2

[0137] In einem Mischer (Kenwood Chef) wurden 990 g des von F&S Mannheim erhältlichen Schmierfetts Farmlub, der Klassifikation NLGI Grad 2 auf Basis von Li-Seifen mit 10 g einer Lösung, die 50 Gew.-% Polymere mit Säuregruppen, die gemäß dem Herstellungsbeispiel 1 erhalten wurden, und ein Schmieröl umfasst, bei 60 °C gemischt. Die erhaltene Mischung wurde anschließend über eine Dreiwalzenmühle (Exact 50 der Fa. Exact Apparatebau) homogenisiert. Die Eigenschaften des modifizierten Schmierfetts wurden nachfolgend bestimmt.

[0138] Hierzu wurden insbesondere der Tropfpunkt gemäß ASTM D 566, die Kegelpenetration gemäß ASTM D 217 und die Wasserresistenz gemäß ASTM D 4049 gemessen. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 dargelegt.

Vergleichsbeispiel 3

[0139] Das Beispiel 2 wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei jedoch keine Lösung eingearbeitet wurde. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 dargelegt.

Beispiel 3

[0140] Das Beispiel 2 wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei 40g der Dispersion, die 50 Gew.-% Polymere mit Säuregruppen, die gemäß dem Herstellungsbeispiel 1 erhalten wurden, und ein Schmieröl umfasst, in 960 g Schmierfett der Fa. F&S Mannheim, eingearbeitet wurde. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 dargelegt.

Vergleichsbeispiel 4

[0141] Das Beispiel 2 wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei jedoch 10 g einer Lösung, die 50 Gew.-% Polymere ohne Säuregruppen, die gemäß dem Herstellungsbeispiel 2 erhalten wurden, und ein Schmieröl umfasst, eingearbeitet wurde. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 dargelegt.

Vergleichsbeispiel 5

[0142] Das Beispiel 3 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch 20 g einer Lösung, die 50 Gew.-% Polymere ohne Säuregruppen, die gemäß dem Herstellungsbeispiel 2 erhalten wurden, und ein Schmieröl umfasst, in 980 g Fett

der Fa. F&S eingearbeitet wurde. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 dargelegt.

Tabelle 2

	Kegelpenetration nach 60 Bewegungen	Tropfpunkt	Wasserresistenz	Verbesserung bezogen auf das Ursprungsfett
Beisp. 2	291	182 °C	20%	68%
Vergl. 3	251	186 °C	62%	-
Beisp. 3	294	185 °C	11%	82%
Vergl. 4	-	188 °C	40%	35%
Vergl. 5	-	183 °C	28%	55%

Patentansprüche

1. Schmierfett umfassend mindestens ein Verdickungsmittel und mindestens ein Schmieröl, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schmierfett mindestens einen polymeren Strukturverbesserer enthält, der durch Polymerisation von Monomerenzusammensetzungen erhalten werden kann, die aus

a) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, mindestens eines (Meth)acrylats der Formel (I)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

b) 40 bis 99,99 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, mindestens eines (Meth)acrylats der Formel (II)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R² einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

c) 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, Säuregruppen umfassende Monomere, wobei mindestens ein Teil der Monomere gemäß Komponente c) mindestens eine Carboxylgruppe umfasst,

d) 0 bis 59,99 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, Comonomer bestehen; und das Schmierfett 0,1 bis 10 Gew.-% polymerer Strukturverbesserer umfasst.

2. Schmierfett gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente c) mindestens ein Monomer umfasst, das aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäure und/oder Acrylsäure ausgewählt ist.

3. Schmierfett nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der polymere Strukturverbesserer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 15 000 g/mol bis 1 000 000 g/mol aufweist.

4. Schmierfett nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verdicker ein Seifenverdicker, ein anorganischer Verdicker und/oder ein polymerer organischer Verdicker ist.
5. Schmierfett nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schmierfett Additive umfasst.
6. Schmierfett nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schmierfett eine Wasserresistenz von 1 bis 50 % aufweist, gemessen gemäß ASTM D 4049.
7. Schmierfett nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schmierfett eine Kegelpenetration im Bereich von 175 dmm bis 385 dmm aufweist, gemessen gemäß ASTM D 1403.
8. Schmierfett nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schmierfett 1 bis 30 Gew.-% Verdicker umfasst.
9. Schmierfett nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schmierfett 69,9 bis 98,9 Gew.-% Schmieröl umfasst.
10. Verfahren zur Herstellung von Schmierfett, wobei man eine Mischung herstellt, die mindestens ein Verdickungsmittel, mindestens ein Schmieröl und einen polymeren Strukturverbesserer umfasst, der durch Polymerisation von Monomerenzusammensetzungen erhalten werden kann, die aus

a) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

b) 40 bis 99,99 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R² einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

c) 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, Säuregruppen umfassende Monomere, wobei mindestens ein Teil der Monomere gemäß Komponente c) mindestens eine Carboxylgruppe umfasst,

d) 0 bis 59,99 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der polymeren Strukturverbesserer, Comonomer bestehen; und das Schmierfett 0,1 bis 10 Gew.-% polymerer Strukturverbesserer umfasst.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der polymere Strukturverbesserer einer eine Fettstruktur aufweisende Dispersion, die mindestens ein Verdickungsmittel und mindestens ein Schmieröl umfasst, zugegeben wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der polymere Strukturverbesserer in einer bei 25°C flüssigen Zusammensetzung der Dispersion zugesetzt wird.

13. Verwendung von einem Polymer, das durch Polymerisation von Monomerenzusammensetzungen erhalten werden kann, die aus

a) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung des polymeren Strukturverbesserers, einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

b) 40 bis 99,99 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung des polymeren Strukturverbesserers, einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R² einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

c) 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung des polymeren Strukturverbesserers, Säuregruppen umfassende Monomere, wobei mindestens ein Teil der Monomere gemäß Komponente c) mindestens eine Carboxylgruppe umfasst,

d) 0 bis 59,99 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung des polymeren Strukturverbesserers, Comonomer bestehen, als Strukturverbesserer in Schmierfetten; und wobei das Schmierfett 0,1 bis 10 Gew.-% polymerer Strukturverbesserer umfasst.

Claims

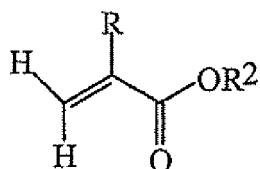
1. Lubricating grease comprising at least one thickener and at least one lubricant oil, **characterized in that** the lubricating grease comprises at least one polymeric structure improver which can be obtained by polymerizing monomer compositions which consist of

a) from 0 to 40% by weight, based on the weight of the monomer compositions for preparing the polymeric structure improvers, of at least one (meth)acrylate of the formula (I)



where R is hydrogen or methyl, R¹ is a linear or branched alkyl radical having from 1 to 5 carbon atoms,

b) from 40 to 99.99% by weight, based on the weight of the monomer compositions for preparing the polymeric structure improvers, of at least one (meth)acrylate of the formula (II)

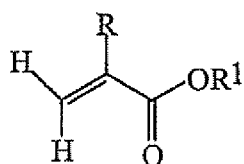


(II),

where R is hydrogen or methyl, R² is a linear or branched alkyl radical having from 6 to 30 carbon atoms,
 c) from 0.01 to 5% by weight, based on the weight of the monomer compositions for preparing the polymeric
 structure improvers, of monomers comprising acid groups, wherein at least some of the monomers as per
 component c) comprise at least one carboxyl group,
 d) from 0 to 59.99% by weight, based on the weight of the monomer compositions for preparing the polymeric
 structure improvers, of comonomer; and the lubricating grease comprises from 0.1 to 10% by weight of polymeric
 structure improvers.

2. Lubricating grease according to Claim 1, **characterized in that** component c) comprises at least one monomer which is selected from the group consisting of methacrylic acid and/or acrylic acid.
3. Lubricating grease according to one of the preceding claims, **characterized in that** the polymeric structure improver has a weight-average molecular weight in the range from 15 000 g/mol to 1 000 000 g/mol.
4. Lubricating grease according to one of the preceding claims, **characterized in that** the thickener is a soap thickener, an inorganic thickener and/or a polymeric organic thickener.
5. Lubricating grease according to one of the preceding claims, **characterized in that** the lubricating grease comprises additives.
6. Lubricating grease according to one of the preceding claims, **characterized in that** the lubricating grease has a water resistance of from 1 to 50%, measured in accordance with ASTM D 4049.
7. Lubricating grease according to one of the preceding claims, **characterized in that** the lubricating grease has a cone penetration in the range from 175 dmm to 385 dmm, measured in accordance with ASTM D 1403.
8. Lubricating grease according to one of the preceding claims, **characterized in that** the lubricating grease comprises from 1 to 30% by weight of thickener.
9. Lubricating grease according to one of the preceding claims, **characterized in that** the lubricating grease comprises from 69.9 to 98.9% by weight of lubricant oil.
10. Process for producing lubricating grease by preparing a mixture which comprises at least one thickener, at least one lubricant oil and a polymeric structure improver which can be obtained by polymerizing monomer compositions which consist of

a) from 0 to 40% by weight, based on the weight of the monomer compositions for preparing the polymeric structure improvers, of one or more ethylenically unsaturated ester compounds of the formula (I)



(I),

where R is hydrogen or methyl, R¹ is a linear or branched alkyl radical having from 1 to 5 carbon atoms,
 b) from 40 to 99.99% by weight, based on the weight of the monomer compositions for preparing the polymeric structure improvers, of one or more ethylenically unsaturated ester compounds of the formula (II)



where R is hydrogen or methyl, R² is a linear or branched alkyl radical having from 6 to 30 carbon atoms,
 c) from 0.01 to 5% by weight, based on the weight of the monomer compositions for preparing the polymeric structure improvers, of monomers comprising acid groups, wherein at least some of the monomers as per component c) comprise at least one carboxyl group,
 d) from 0 to 59.99% by weight, based on the weight of the monomer compositions for preparing the polymeric structure improvers, of comonomer; and the lubricating grease comprises from 0.1 to 10% by weight of polymeric structure improvers.

11. Process according to Claim 10, **characterized in that** the polymeric structure improver is added to a dispersion which has grease structure and comprises at least one thickener and at least one lubricant oil.

12. Process according to Claim 10 or 11, **characterized in that** the polymeric structure improver is added in a composition, liquid at 25°C, of the dispersion.

13. Use of a polymer which can be obtained by polymerizing monomer compositions which consist of

a) from 0 to 40% by weight, based on the weight of the monomer compositions for preparing the polymeric structure improver, of one or more ethylenically unsaturated ester compounds of the formula (I)



where R is hydrogen or methyl, R¹ is a linear or branched alkyl radical having from 1 to 5 carbon atoms,
 b) from 40 to 99.99% by weight, based on the weight of the monomer compositions for preparing the polymeric structure improver, of one or more ethylenically unsaturated ester compounds of the formula (II)



where R is hydrogen or methyl, R² is a linear or branched alkyl radical having from 6 to 30 carbon atoms,
 c) from 0.01 to 5% by weight, based on the weight of the monomer compositions for preparing the polymeric structure improver, of monomers comprising acid groups, wherein at least some of the monomers as per component c) comprise at least one carboxyl group,
 d) from 0 to 59.99% by weight, based on the weight of the monomer compositions for preparing the polymeric structure improver, of comonomer

as a structure improver in lubricating greases; and wherein the lubricating grease comprises from 0.1 to 10% by weight of polymeric structure improvers.

Revendications

1. Graisse lubrifiante comprenant au moins un épaississant et au moins une huile lubrifiante, **caractérisée en ce que**

la graisse lubrifiante contient au moins un agent d'amélioration de la structure polymère, qui peut être obtenu par polymérisation de compositions de monomères, qui sont constituées par :

- a) 0 à 40 % en poids, par rapport au poids des compositions de monomères pour la fabrication de l'agent d'amélioration de la structure polymère, d'au moins un (méth)acrylate de formule (I)



dans laquelle R représente hydrogène ou méthyle, R¹ signifie un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 5 atomes de carbone,

- b) 40 à 99,99 % en poids, par rapport au poids des compositions de monomères pour la fabrication de l'agent d'amélioration de la structure polymère, d'au moins un (méth)acrylate de formule (II)



dans laquelle R représente hydrogène ou méthyle, R² signifie un radical alkyle linéaire ou ramifié de 6 à 30 atomes de carbone,

- c) 0,01 à 5 % en poids, par rapport au poids des compositions de monomères pour la fabrication de l'agent d'amélioration de la structure polymère, de monomères comprenant des groupes acides, au moins une partie des monomères selon le composant c) comprenant au moins un groupe carboxyle,

- d) 0 à 59,99 % en poids, par rapport au poids des compositions de monomères pour la fabrication de l'agent d'amélioration de la structure polymère, d'un comonomère ;

et la graisse lubrifiante comprend 0,1 à 10 % en poids d'agent d'amélioration de la structure polymère.

2. Graisse lubrifiante selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le composant c) comprend au moins un monomère, qui est choisi dans le groupe constitué par l'acide méthacrylique et/ou l'acide acrylique.
3. Graisse lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'agent d'amélioration de la structure polymère présente une moyenne en poids du poids moléculaire dans la plage allant de 15 000 g/mol à 1 000 000 g/mol.
4. Graisse lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'épaississant est un épaississant de savon, un épaississant inorganique et/ou un épaississant organique polymère.
5. Graisse lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la graisse lubrifiante comprend des additifs.
6. Graisse lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la graisse lubrifiante présente une résistance à l'eau de 1 à 50 %, mesurée selon ASTM D 4049.
7. Graisse lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la graisse lubrifiante présente une pénétration d'un cône dans la plage allant de 175 dmm à 385 dmm, mesurée selon ASTM D 1403.
8. Graisse lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la graisse

lubrifiante comprend 1 à 30 % en poids d'épaississant.

9. Graisse lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la graisse lubrifiante comprend 69,9 à 98,9 % en poids d'huile lubrifiante.

10. Procédé de fabrication d'une graisse lubrifiante, selon lequel un mélange est fabriqué, qui comprend au moins un épaississant, au moins une huile lubrifiante et un agent d'amélioration de la structure polymère, qui peut être obtenu par polymérisation de compositions de monomères, qui sont constituées par :

a) 0 à 40 % en poids, par rapport au poids des compositions de monomères pour la fabrication de l'agent d'amélioration de la structure polymère, d'un ou de plusieurs composés d'ester éthyléniquement insaturés de formule (I)



dans laquelle R représente hydrogène ou méthyle, R¹ signifie un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 5 atomes de carbone,

b) 40 à 99,99 % en poids, par rapport au poids des compositions de monomères pour la fabrication de l'agent d'amélioration de la structure polymère, d'un ou de plusieurs composés d'ester éthyléniquement insaturés de formule (II)



dans laquelle R représente hydrogène ou méthyle, R² signifie un radical alkyle linéaire ou ramifié de 6 à 30 atomes de carbone,

c) 0,01 à 5 % en poids, par rapport au poids des compositions de monomères pour la fabrication de l'agent d'amélioration de la structure polymère, de monomères comprenant des groupes acides, au moins une partie des monomères selon le composant c) comprenant au moins un groupe carboxyle,

d) 0 à 59,99 % en poids, par rapport au poids des compositions de monomères pour la fabrication de l'agent d'amélioration de la structure polymère, d'un comonomère ;

et la graisse lubrifiante comprend 0,1 à 10 % en poids d'agent d'amélioration de la structure polymère.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'agent d'amélioration de la structure polymère est ajouté à une dispersion présentant une structure de graisse, qui comprend au moins un épaississant et au moins une huile lubrifiante.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce que** l'agent d'amélioration de la structure polymère est ajouté dans une composition liquide à 25 °C à la dispersion.

13. Utilisation d'un polymère, qui peut être obtenu par polymérisation de compositions de monomères, qui sont constituées par :

a) 0 à 40 % en poids, par rapport au poids des compositions de monomères pour la fabrication de l'agent d'amélioration de la structure polymère, d'un ou de plusieurs composés d'ester éthyléniquement insaturés de formule (I)



dans laquelle R représente hydrogène ou méthyle, R¹ signifie un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 5 atomes de carbone,

b) 40 à 99,99 % en poids, par rapport au poids des compositions de monomères pour la fabrication de l'agent d'amélioration de la structure polymère, d'un ou de plusieurs composés d'ester éthyléniquement insaturés de formule (II)



dans laquelle R représente hydrogène ou méthyle, R² signifie un radical alkyle linéaire ou ramifié de 6 à 30 atomes de carbone,

c) 0,01 à 5 % en poids, par rapport au poids des compositions de monomères pour la fabrication de l'agent d'amélioration de la structure polymère, de monomères comprenant des groupes acides, au moins une partie des monomères selon le composant c) comprenant au moins un groupe carboxyle,

d) 0 à 59,99 % en poids, par rapport au poids des compositions de monomères pour la fabrication de l'agent d'amélioration de la structure polymère, d'un comonomère ;

en tant qu'agent d'amélioration de la structure dans des graisses lubrifiantes ;

la graisse lubrifiante comprenant 0,1 à 10 % en poids d'agent d'amélioration de la structure polymère.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3476532 A, Hartman [0006]
- US 3705853 A, Fau [0007]
- US 4877557 A, Kaneshige [0008]
- US 5116522 A, Brown [0009]
- EP 806469 A [0010]
- US 5858934 A, Wiggins [0010]
- US 6300288 B, Curtis [0011]
- US 2577706 A [0011]
- WO 9630421 A [0069]
- WO 9747661 A [0069]
- WO 9718247 A [0069]
- WO 9840415 A [0069]
- WO 9910387 A [0069]
- WO 9801478 A [0070]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Tribol. Schmierungstech.*, 1995, vol. 42 (2), 92-96 [0012]
- *J. Synth. Lubric.*, 1987, vol. 4 [0012]
- *NLGI Spokesman*, Februar 1999, vol. 59 (10 [0013]
- **WILFRIED J. BARTZ U.A.** *Schmierfette, expert-Verl.*, 2000 [0013] [0086]
- **WILFRIED J. BARTZ U.A.** *Additive für Schmierstoffe, expert-Verl.* [0013]
- **J-S. WANG et al.** *J.Am.Chem.Soc.*, 1995, vol. 117, 5614-5615 [0069]
- **MATYJASZEWSKI.** *Macromolecules*, 1995, vol. 28, 7901-7910 [0069]
- *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, 2003, vol. 20 [0086]
- **T. MANG ; W. DRESEL.** *Lubricants and Lubrication*. Wiley, 2001 [0086]