



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

19

11 Veröffentlichungsnummer:

0 140 274
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84112445.6

51 Int. Cl.⁴: C 10 M 145/14
C 10 M 157/00, C 08 F 220/18
//C10N30/00, (C10M157/00,
143:00, 145:14)

22 Anmeldetag: 16.10.84

30 Priorität: 28.10.83 DE 3339103

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.05.85 Patentblatt 85/19

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: Röhm GmbH
Kirschenallee Postfach 4242
D-6100 Darmstadt 1(DE)

72 Erfinder: Pennewiss, Horst, Dr. Dipl.-Chem.
Meissnerweg 53
D-6100 Darmstadt(DE)

72 Erfinder: Jost, Heinz
Am Steimel 6a
D-6101 Modautal 3(DE)

72 Erfinder: Knöll, Helmut
Brandauer Klinger
D-6147 Lautertal 1(DE)

72 Erfinder: Schödel, Ulrich, Dr. Dipl.-Phys.
Ringstrasse 99
D-6101 Rossdorf 1(DE)

54 Additive für Schmieröle.

57 Die Erfindung betrifft Additive für n-paraffinhaltige Schmieröle. Sie sind Mischungen aus den Acrylaten (A), die

- i. 10-99 Gew.-% an Polymeren P₁, die
 - a) aus (Meth)acrylsäureestern von geradkettigen, unverzweigten C₆-C₁₅-Alkoholen mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen und
 - b) aus (Meth)acrylsäureestern von geradkettigen unverzweigten C₁₆-C₃₀-Alkoholen und
 - c) aus (Meth)acrylsäureestern mit verzweigten C₈-C₄₀-Alkoholen,
 - d) aus (Meth)acrylsäureestern von C₁-C₅ Kohlenstoffatomen,
 - e) aus Monomeren, mit funktionellen Gruppen aufgebaut sind,

wobei der Anteil an b) höchstens 5 Mol-% ausmacht, und

- ii. 90-1 Gew.-% an Polymeren P₂, die
 - a') aus (Meth)acrylsäureestern von geradkettigen unverzweigten C₆-C₁₅ Alkoholen und
 - b') aus (Meth)acrylsäureestern von geradkettigen, unverzweigten C₁₆-C₃₀ Alkoholen und
 - c') aus (Meth)acrylsäureestern von verzweigten C₈-C₄₀ Alkoholen und
 - d') aus (Meth)acrylsäureestern von C₁-C₅ Alkoholen aufgebaut sind,

e') aus Monomeren mit funktionellen Gruppen wobei der Anteil an b') 10-70 Mol-% ausmacht, enthalten mit einem Lösungsmittel (L).

EP 0 140 274 A2

Additive für Schmieröle

Gebiet der Erfindung

5

Die Erfindung betrifft multifunktionelle Schmieröladditive auf Basis von Polyalkylacrylaten und Polyalkylmethacrylaten sowie aus Olefincopolymerisaten (OCP) bzw. hydrierten Styrol-Dien-Copolymerisaten (HSD) und PAMA gebildeten Systemen. Zur Verbesserung des "Pour point", des Viskositäts-/Temperaturverhaltens bei hohen und tiefen Temperaturen und gegebenenfalls der Dispersent-/Detergent-Eigenschaften.

10

Stand der Technik

15

Schmieröle enthalten in der Regel n-Paraffinkohlenwasserstoffe, die sich zwar einerseits auf die Einstellung eines guten Viskositäts-/Temperaturverhaltens günstig auswirken, andererseits aber beim Abkühlen in kristalliner Form ausfallen und dadurch das Fließen der Öle beeinträchtigen oder völlig verhindern ("Stocken"). Eine Verbesserung der Tieftemperatur- Fließeigenschaften kann durch Entparaffinierung erreicht werden. Da die Kosten erheblich ansteigen, wenn man den "Pour point" über bestimmte Werte hinweg herabsetzen will, führt man im allgemeinen nur eine partielle Entparaffinierung der Öle bis zu einem Pour point im Bereich von -15°C durch und bedient sich zur weiteren Herabsetzung des Pour point (bis etwa -40°C) sogenannter Pour point-Erniedriger, die den Pour point bereits in Konzentrationen zwischen 0,05 und 1 % wirksam herabsetzen. Dabei ist in etwa folgende Vorstellung maßgeblich:

20

25

30

Paraffinähnliche Verbindungen werden in die wachsenden Paraffinkristallflächen eingebaut und verhindern so das Weiterwachsen der Kristalle und die Bildung ausgedehnter Kristallverbände.

5

Für die Wirkungsweise derartiger Pour-Point-Verbesserer gilt, daß sie bestimmte Strukturelemente aufweisen, nämlich hinreichend lange Alkylgruppen, um von der Keimbildung ab in die wachsenden Paraffinkristalle eingebaut zu werden und in größeren Abständen Seitenketten bzw. Seitengruppen um das Kristallwachstum zu stören. (Vgl. Ullmanns, Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 20, Verlag Chemie, 1981, S. 548). Von technisch anwendbaren Pour-point-Erniedrigern muß andererseits verlangt werden, daß sie gute thermische, oxidative und chemische Stabilität, Scherfestigkeit u.ä. besitzen.

Die zur Zeit bevorzugten Pour-point-Erniedriger sind Polymethacrylate, die bereits in Konzentrationen von 0,1 - 0,5 % den Fließpunkt von Schmierölen hinreichend erniedrigen (vgl. US-PS 2 091 627, US-PS 2 100 993, US-PS 2 114 233). Die Kohlenstoffzahl der Alkylreste liegt dabei zwischen 12 und 18, der Verzweigungsgrad zwischen 10 und 30 Mol-%. Zur Verfügung stehen Polymethacrylate im Bereich \bar{M} zwischen ca. 5 000 und 500 000, die eine Verbesserung des Fließverhaltens von leichten, niedermolekularen bis zu schweren, hochmolekularen Schmierölen gestatten.

30

Aufgabe

Multifunktionelle Additive für Mineralöle sollen neben einer Herabsetzung des Stockpunktes auch das Viskositäts-/Temperaturverhalten und zwar bei hohen und tiefen Temperaturen verbessern. Dazu sind, verglichen mit reinen Stockpunktverbesserern, größere Zusatzmengen im Bereich zwischen 1 - 30 Gew.-% notwendig. Außerdem können solche multifunktionelle Viskositäts-Index-Verbesserer (VI-Verbesserer) noch Dispergier-/Detergenz-Eigenschaften besitzen (vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 20, loc.cit., S. 457-671). Diese multifunktionellen VI-Verbesserer sind meist auf Basis von Polymethacrylsäureestern (PAMA) und Kombinationen (Mixed Polymers) aus PAMA mit Olefincopolymeren (OCP) oder hydrierten Styrol-Dien-Copolymeren (HSD) und weniger auf Basis von OCP oder HSD alleine.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bezieht sich auf die Verbesserung des Viskositäts-/Temperatur-Verhaltens von n-Paraffinhaltigen Mineralölen im weitesten Sinne, besonders bei tiefen Temperaturen, hervorgerufen durch die Kristallisationsneigung der n-Paraffine. Diese Aufgabe in einer ihrer besonders akuten Formen sei am Beispiel der n-Paraffin-haltigen Schmieröle näher erläutert: Die Erschöpfung bestehender Öllagerstätten hat bekanntlich dazu geführt, daß weniger ergiebige bzw. geringerwertige Ölvorkommen ausgebeutet werden. Man trifft daher in zunehmendem Maße auf ein Angebot an qualitativ schlechteren Mineralölen (Grundölen). Kritisch kann sich z.B. der Umstand auswirken, daß diese Öle immer weniger entparaffiniert sind

und sich technologisch schwerer handhaben lassen; (sogeanannte "kritische Grundöle"). Es bestand daher ein Bedürfnis nach pour-point- bzw. fließverbessernden Additiven für Mineralöle, welche die Verwertung auch der technologisch schwer handhabbaren Mineralöle erleichtern. Den oben aufgezeigten Problemen überlagern sich noch spezielle Anwendungsprobleme. So treten bei Motoren-Mehrbereichsölen, die OCP als VI-Verbesserer enthalten, vermehrte Schwierigkeiten hinsichtlich des Pour-point auf, da die OCP's offensichtlich einen negativen Effekt auf den Pour-point ausüben. Weiter beobachtet man Schwierigkeiten bei Verwendung von OCP-haltigen Schmierölen bei Dieselmotoren, dann nämlich, wenn Diesel-Kraftstoff in OCP-haltige Motorenöle gelangt. Trotz der eintretenden Verdünnung erfolgt in der Regel ein Ansteigen des Pour-point unter dem Einfluß des Dieselkraftstoffs. Die zur Verfügung stehenden Mittel konnten den auf die Technik zukommenden, neuen Anforderungen nur unvollkommen gerecht werden.

20 Lösung

Es wurde nun gefunden, daß sich Additive dem Paraffingehalt der Schmieröle anpassen lassen und damit die Lösung der gestellten Aufgabe ermöglichen, die außer den üblichen Lösungsmitteln Mischungen aus den Polymeren (P), die

- I. 10 - 99 Gew.-% eines oder mehrerer Polymeren P_1 ,
die
- a) aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure oder
beiden mit geradkettigen, unverzweigten
Alkoholen mit mindestens 6 und höchstens 15
Kohlenstoffatomen und

- b) aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure oder
beiden mit geradkettigen unverzweigten Alkoholen mit
16 bis 30 Kohlenstoffatomen und
- 5 c) aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure oder
beiden mit verzweigten Alkoholen mit 8 bis 40
Kohlenstoffatomen,
- d) aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure oder
beiden mit Alkoholen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
- 10 e) aus radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, die
funktionelle Gruppen im Molekül aufweisen, aufgebaut
sind,
- wobei der Anteil des Bestandteils a) 10 - 100 Mol-%,
der Anteil des Bestandteils b) 0 - 5 Mol-%, vorzugsweise
0,5 - 5 Mol-%, speziell 1 - 5 Mol-%, der Anteil des
15 Bestandteils c) 0 - 90 Mol-%, vorzugsweise 0,5 - 90 Mol-%,
besonders bevorzugt 0,5 - 60 Mol-%, der Anteil des
Bestandteils d) 0 - 50 Mol-%, vorzugsweise 5 - 30 Mol-%
und der Anteil des Bestandteils e) 0 - 20 Mol-%,
vorzugsweise 2 - 15 Mol-%, jeweils bezogen auf das
20 Polymere P_1 ausmacht, und
- II. 90 - 1 Gew.-% eines oder mehrerer Polymerer P_2 , die
- 25 a') aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure oder
beiden mit geradkettigen unverzweigten Alkoholen
mit mindestens 6 und höchstens 15 Kohlenstoffatomen
und
- b') aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure oder
beiden mit geradkettigen, unverzweigten Alkoholen
mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen und
- 30 c') aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure oder
beiden mit verzweigten Alkoholen mit 8 bis 40
Kohlenstoffatomen und

d') aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure oder
beiden mit Alkoholen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
e') aus radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, die
funktionelle Gruppen im Molekül aufweisen, aufge-
5 baut sind,
wobei der Anteil des Bestandteils a') 0 - 90 Mol-%,
vorzugsweise 30 - 90 Mol-%, der Anteil des Bestandteils b')
10 - 70 Mol-%, der Anteil des Bestandteils c') 0 - 90 Mol-%,
vorzugsweise 10 - 90 Mol-%, besonders bevorzugt 10 - 30
10 Mol-%, und der Anteil des Bestandteils d') 0 bis 50 Mol-%,
vorzugsweise 5 - 30 Mol-%, und der Anteil des Bestand-
teils e') 0 - 20 Mol-%, vorzugsweise 2 - 15 Mol-%,
jeweils bezogen auf das Polymerisat P_2 ausmacht.
enthalten. (Die Summe aus a - e bzw. a' - e' beträgt
15 jeweils 100 Mol-%).

Unter Schmierölen im Sinne der vorliegenden Erfindung seien
paraffinbasierte und naphthenbasierte Vakuumdestillatöle
verstanden.
20 Hervorzuheben ist, daß die erfindungsgemäßen Additive neben
den Lösungsmitteln noch VI-verbessernde Polyolefine/Olefinco-
polymerisate (OCP) und/oder hydrierte Styrol-Dien-Polymerisate
(HSD) enthalten können, vorzugsweise vom Typ der Kombination
von Polyalkyl(meth)acrylaten (PAMA) und OCP (Mixed Polymere)
25 wie er in der DE-PS 29 05 954 bzw. der US-PS 4 290 925
beschrieben ist.
Der Anteil der Olefincopolymerisate und der hydrierten
Styrol-Dien-Polymerisate bzw. der Polymeren gemäß der zitierten
DE-PS 29 05 954 bzw. der US-PS 4 290 925 an den Additiven
30 kann 0 bis 70 Gew.-% betragen.

Der Anteil der Polymeren (P) an den erfindungsgemäßen Additiven liegt bei 10 - 80 Gew.-%, der Gehalt an Polymeren insgesamt bei 20 - 80 Gew.-%.

- 5 Der Anteil der Komponente a) im Polymerisat P_1 liegt vorzugsweise bei 50 - 100 Mol-%, speziell bei 100 Mol-%. Der Anteil der Komponente b') im Polymerisat P_2 liegt vorzugsweise bei 20 - 40 Mol-%.

- Bevorzugt ist auch die Ausführungsform, bei der das Polymerisat P_2 nur aus den Komponenten a') und b') aufgebaut ist.
10 Für die Komponenten a) und a') gilt gleichermaßen:
Bevorzugt sind Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit geradkettigen, unverzweigten C_{10} - C_{14} -Alkoholen, z.B. hergestellt nach dem Ziegler-Verfahren durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden.
15 Genannt seien z.B. die Produkte Lorole[®] der Fa. Henkel KG. Düsseldorf und Alfole[®], Produkte der Firma Condea, Hamburg).

- Für die Komponenten b) und b') gilt, daß sie vorzugsweise Acryl- bzw. Methacrylsäureester von geradkettigen, unverzweigten
20 C_{16} - C_{24} -Alkoholen, besonders von C_{18} - C_{22} -Alkoholen darstellen.
Genannt seien die Talgfettalkohole und Alfole[®] (Produkte der Fa. Condea).

- Für die Komponenten c) und c') gilt, daß sie vorzugsweise aus Estern der Acryl- bzw. der Methacrylsäure mit verzweigten
25 C_8 - C_{20} -Alkoholen des Iso-Alkanol-Typs, insbesondere aus Isodecyl-, Isotridecyl- und Isooctodecylalkoholen besteht.

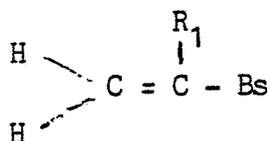
- Die Komponenten a), b), c) bzw. a'), b'), c') können ihrerseits auf Polyolefine bzw. Olefincopolymerisate des oben angegebenen
30 Typs (OCP) gepfropft sein.

Die Molgewichte \bar{M}_w der Polymerisate P_1 liegen im allgemeinen im Bereich 50 000 bis 500 000, die der Polymerisate P_2 im Bereich 50 000 bis 500 000.

Die Herstellung der Polymerisate P_1 bzw. P_2 kann nach den
5 üblichen radikalischen Polymerisationsverfahren vorgenommen werden.

Unter der Komponente e) der Polymeren P_1 seien definitionsgemäß radikalisch polymerisierbare Monomere mit funktionellen
10 Gruppen im Molekül verstanden, insbesondere solchen, deren positive Wirkung bei Öladitiven im Sinne von Dispergier- bzw. Detergenzaktivität bekannt ist. Genannt seien z.B. Verbindungen der allgemeinen Formel I

15



worin R_1 Wasserstoff oder Methyl und Bs einen (inerten)
20 heterocyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ring oder einen Rest

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ - \text{C} - \text{Z} - \text{Q} - \text{NR}_2\text{R}_3 \end{array}$ bedeutet, wobei Z für Sauerstoff
25 oder einen Rest $-\text{NR}_4$ und Q für eine gegebenenfalls alkylierte Kohlenwasserstoffbrücke mit insgesamt 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und R_2 und R_3 jeweils für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen oder zusammen unter Einbeziehung des Stickstoffs und gegebenenfalls anderer Heteroatome einen heterocyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ring
30 bilden können und worin R_4 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

Genannt seien z.B. C- und N-Vinylpyridin-, Vinylpyrrolidon, Vinylcarbazol, Vinylimidazol sowie deren Alkylderivate, insbesondere die N-Vinylverbindungen ferner die Dialkylaminoalkylester der (Meth)acrylsäure, speziell Dimethylaminoäthylacrylat und -methacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, -methacrylat sowie die entsprechenden Amide (Dialkylaminoalkylacryl- bzw. -methacrylamide) wie z.B. das Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid. Die vorstehenden Definitionen (Formel I) gelten auch für e') im Polymeren P₂.

10

Als Lösungsmittel (L) finden in den erfindungsgemäßen Additiven die einschlägig für Schmierölzusätze bekannten Verwendung, insbesondere paraffin- oder naphthenbasiische Mineralöle oder die bekannten Esteröle oder Poly- α -Olefine.

15

(Vgl. Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, Band 20, loc.cit., S. 483-529).

Herstellung der Polymerisate P₁ bzw. P₂

20

Die Herstellung der Polymerisate schließt an die Polymerisationsverfahren des Standes der Technik an.

25

In einem Reaktionsgefäß, das zweckmäßig mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung ausgestattet ist, wird eine Mischung aus Mineralöl und einer Monomerenmischung aus a), b), c), d) und e) vorgelegt.

30

Unter CO₂-Atmosphäre und Rühren wird auf ca. 90 - 100°C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur und Zugabe von Initiator (vorzugsweise Perverbindungen wie Perester, Peroxiden oder Azoverbindungen) wird eine Mischung aus den Monomeren a), b), c), d) und e) sowie weiterer Initiator zudosiert; ca. 2 Stunden nach Ende des Zulaufs wird weiterer

Initiator nachgefüttert. Die Gesamtinitiatormenge liegt in der Regel bei 1 - 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren. Die Gesamtpolymerisationszeit beträgt im allgemeinen 8 - 9 Stunden. Man erhält eine viskose Lösung mit
 5 einem Polymerisatgehalt von im allgemeinen 40 - 70 Gew.-%.

Herstellung der Polymermischungen aus P₁ und P₂

Dabei kann wie folgt vorgegangen werden:

10 Eine Komponente wird in einem geeigneten Behälter vorgelegt und unter Rühren auf ca. 80 - 120°C erhitzt. Die Zumischkomponenten werden ebenfalls auf ca. 80 - 120°C erhitzt und zur vorgelegten Komponente unter Rühren möglichst rasch zudosiert.

15 Ölaufmischung zur Messung des Pour points, der Tieftemperaturviskosität und des "Stable Pour Points"

20 Das erfindungsgemäße Additive wird, eventuell zusammen mit weiteren Zusatzstoffen, wie DI-Paket und OCP-VI-Verbesserer, bei 50 - 60°C unter Rühren im Grundöl gelöst.

Verwendung der Additive

25 Die erfindungsgemäßen Additive können den Schmierölen in an sich bekannter Weise zugesetzt werden.
 Für Motoren-Schmieröle und ATF-Öle empfiehlt sich ein Zusatz von 1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 6 Gew.-%, bei Hydraulik- und Getriebeölen ist ein Zusatz von 5 - 30 Gew.-%, vorzugsweise
 30 weise 10 - 20 Gew.-%, zu empfehlen.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung liegen in der flexiblen Anpassung an jedes spezielle Grundöl, besonders an kritische Grundöle und bei Mitverwendung von OCP. Ölformulierungen, die die erfindungsgemäßen Additive enthalten, zeigen neben den erforderlichen Viskositätsdaten bei 100°C sehr günstige Werte für Pour-point und Stable Pour-point sowie ausgezeichnete Viskositätsdaten bei -15°C bis 40°C.

Die Charakterisierung kann durch folgende Meßgrößen erfolgen:

10

Pourpoint/Cloudpoint:	DIN 51 497
Pour-Stability (Stable Pourpoint:	Fed. Test. Meth. 203
	Std.Nr. 791/Cycle C
MRV-Viskosität:	ASTM D 3829
15 CCS-Viskosität:	DIN 51 377
Brookfield-Viskosität:	DIN 51 398

20

25

30

Additiv E

Herstellung und Daten wie Additiv A, aber

Vorlage:

- 5
- 252 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
- 6,2 g Methacrylsäureester eines n-C₁₆ - C₁₈-Alkoholgemisches
- 10 20,4 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂ - C₁₄-Alkoholgemisches
- 1,4 g Methacrylsäuremethylester
- 1,6 g tert.-Butylperoctoat

Zulauf:

- 15
- 71 g Methacrylsäureester eines n-C₁₆ - C₁₈-Alkoholgemisches
- 233 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂ - C₁₄-Alkoholgemisches
- 20 16 g Methylmethacrylat
- 2,56 g tert.-Butylperoctoat

Additiv C

25 Herstellung und Daten wie Additiv A, aber

Vorlage:

- 252 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
- 6,75 g Methacrylsäureester eines n-C₁₈ - C₂₂-Alkoholgemisches
- 30 19,85 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂ - C₁₄-Alkoholgemisches
- 1,4 g Methylmethacrylat
- 1,6 g tert.-Butylperoctoat

Zulauf:

- 77,2 g Methacrylsäureester eines n-C₁₈ - C₂₂-Alkoholgemisches
- 5 226,8 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂ - C₁₄-Alkoholgemisches
- 16 g Methacrylsäuremethylester
- 2,56 g tert.-Butylperoctoat

10 Additiv D

Herstellung wie Additiv A, aber

Vorlage:

- 15 252 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
- 26,6 g Methacrylsäureester eines iso-C₁₀-Alkohols
- 1,4 g Methylmethacrylat
- 1,6 g tert.-Butylperoctoat

20 Zulauf:

- 304 g Methacrylsäureester eines iso-C₁₀-Alkohols
- 16 g Methylmethacrylat
- 2,56 g tert.-Butylperoctoat

25

Es wird eine klare, viskose Lösung erhalten.

Polymerisatgehalt = 58 Gew.-%

Viskosität (100°C, 58 Gew.-%ig) = 1000 mm²/s

Viskosität (100°C, 5,8 Gew.-%ig in Mineralöl mit

30

$\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s} = 11,0 \text{ mm}^2/\text{s}$

SSI¹⁾ (58 Gew.-%ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$) = 7,5

1) SSI = Scherstabilitätsindex = Verlust an Verdickungswirkung in % bei Scherstabilitätsprüfung nach DIN 51 382

Additiv E

Herstellung und Daten wie Additiv A, aber

Vorlage:

- 5
- 252 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
- 11,76 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂ - C₁₄-Alkoholgemisches
- 14,84 g Methacrylsäureester eines iso-C₁₈-Alkohols
- 10 1,4 g Methylmethacrylat
- 1,6 g tert.-Butylperoctoat

Zulauf:

- 15 134,4 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂ - C₁₄-Alkoholgemisches
- 169,6 g Methacrylsäureester eines iso-C₁₈-Alkohols
- 16,0 g Methylmethacrylat
- 2,56 tert.-Butylperoctoat
- 20

Additiv F

Apparatur wie bei Additiv A

Vorlage:

- 25
- 252 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
- 26,6 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂ - C₁₄-Alkoholgemisches
- 1,4 g Methylmethacrylat
- 30 1,6 g tert.-Butylperoctoat

Zulauf 1:

- 152,9 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂ - C₁₄-Alkoholgemisches
- 5 8,1 g Methylmethacrylat
- 1,29 g tert.-Butylperoctoat

Zulauf 1 wird innerhalb 210 Min. gleichmäßig zudosiert.
120 Min. nach Zulaufende wird mit Zulauf 2 begonnen:

10

Zulauf 2:

- 151,1 g Methacrylsäureester eines iso-C₁₀-Alkohols
- 7,9 g Methylmethacrylat
- 15 1,27 g tert.-Butylperoctoat

Zwei Stunden nach Ende vom Zulauf 2 wird mit 0,7 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Gesamtpolymerisationszeit 12 Stunden.

- 20 Es wird eine leicht trübe, viskose Lösung erhalten.
Polymerisatgehalt = 58 Gew.-%ig
Viskosität (100°C, 58 Gew.-%ig) = 800 mm²/s
Viskosität (100°C, 5,8 Gew.-% in Mineralöl mit
 $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$) = 11,0 mm²/s
25 SSI¹⁾ (5,8 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$) = 7,5

30

1) SSI = Scherstabilitätsindex = Verlust an Verdickungswirkung
in % bei Scherstabilitätsprüfung nach DIN 51 382

Additiv G

In einem 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung werden vorgelegt.

100 g eines Copolymerisats, bestehend aus 70 Gew.-%
Ethylen und 30 Gew.-% Propylen mit $\bar{M}_w = 80\ 000$
 $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3\ \text{mm}^2/\text{s}$

1/2 halb 10 Stunden bei 90°C

-Alko-

zugesezt und die Temperatur auf 130°C erhöht. Jetzt werden

0,9 g tert.-Butylperbenzoat

zugegeben.

Nach 1 bzw. 2 Stunden wird mit je

5 0,4 g tert.-Butylperbenzoat nachgefüttert.

Der Versuch wird noch weitere 5 Stunden bei 130°C gehalten.

Es wird eine trübe viskose Lösung erhalten.

Polymerisatgehalt: 58 Gew.-%

Viskosität (100°C, 58 Gew.-%ig) = 2000 mm²/s

10 Viskosität (100°C, 5,8 Gew.-%ig in Mineralöl mit

$\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$) = 17,0 mm²/s

SSI¹⁾ 5,8 Gew.-%ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$) = 32

Additiv H

15

In einem 1 l-Vierhalskoben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung werden vorgelegt:

258 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)

20 25,8 g Methacrylsäureesters eines C₁₂ - C₁₈-Alkoholgemisches mit 20 % iso-Anteilen

2,9 g Methylmethacrylat

1,2 g tert.-Butylperoctoat

25 Nach Lösen der Komponenten wird bei 90°C nachstehendes Gemisch über einen Zeitraum von 210 Min. gleichmäßig zudosiert:

282 g Methacrylsäureester eines C₁₂ - C₁₈-Alkoholgemisches mit 20 % iso-Anteilen

30 31,3 g Methylmethacrylat

1,9 g tert.-Butylperoctoat

1) SSI = Scherstabilitätsindex = Verlust an Verdickungswirkung in % bei Scherstabilitätsprüfung nach DIN 51 382

Zwei Stunden nach Zulaufende wird mit 0,7 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert und weitere 5 Stunden bei 90°C gerührt.

Danach erfolgt die Zugabe von:

- 5 7,97 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
 10,57 g N-Vinylpyrrolidon-2

und die Temperatur wird auf 130°C erhöht.

Jetzt erfolgt der Zusatz von:

- 10 0,9 g tert.-Butylperbenzoat

Nach weiteren 1 bzw. 2 Stunden wird mit jeweils 0,4 g tert.-Butylperbenzoat nachgefüttert und danach noch 5 Stunden bei 130°C gerührt.

Es wird eine klare, viskose Lösung erhalten.

- 15 Polymerisatgehalt = 57 Gew.-%
 Viskosität (100°C, 57 Gew.-%ig) = 1300 mm²/s
 Viskosität (100°C, 5,7 Gew.-%ig in Mineralöl mit
 $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$) = 14,4 mm²/s
 SSI¹⁾ (5,7 Gew.-%ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$) = 24

20

Additiv J

Herstellung und Daten wie Additiv A, aber

Vorlage:

25

- 252 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
 28 g Methacrylsäureester eines C₁₂ - C₁₈-Alkoholgemisches mit 13 % iso-Anteilen
 1,6 g tert.-Butylperoctoat

30

1) SSI = Scherstabilitätsindex = Verlust an Verdickungswirkung in % bei Scherstabilitätsprüfung nach DIN 51 382

Zulauf:

- 320 g Methacrylsäureester eines C₁₂ - C₁₈-Alkoholgemisches mit 13 % iso-Anteilen
 5 2,56 g tert.-Butylperoctoat

Additiv K

Herstellung und Daten wie Additiv A, aber

10 Vorlage:

- 252 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
 11,7 g Methacrylsäureester eines n-C₁₆ - C₁₈-Alkoholgemisches
 15 14,9 g Methacrylsäureester eines iso-C₁₀-Alkohols
 1,4 g Methylmethacrylat
 1,6 g tert.-Butylperoctoat

Zulauf:

- 20
 133,4 g Methacrylsäureester eines n-C₁₆ - C₁₈-Alkoholgemisches
 170,6 g Methacrylsäureester eines iso-C₁₀-Alkohols
 16,0 g Methylmethacrylat
 25 2,56 g tert.-Butylperoctoat

30

Additiv L

In einem 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung werden vorgelegt:

5

17,4 g eines Copolymerisats, bestehend aus 70 Gew.-%
Äthylen und 30 Gew.-% Propylen mit $\bar{M}_w = 80\ 000$
252 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3\ \text{mm}^2/\text{s}$)

10 Nach Lösen des Copolymerisats innerhalb 10 Stunden bei 90°C
wird nachstehendes Gemisch zugesetzt:

11,4 g Methacrylsäureester eines n-C₁₆ - C₁₈-Alko-
holgemisches
15 6,7 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂ - C₁₄-Alko-
holgemisches
10,7 g Methacrylsäureester eines iso-C₁₃-Alkohols
1,5 g Methylmethacrylat
1,7 g tert.-Butylperoctoat

20

Nach Lösen der vorgelegten Komponenten wird bei 90°C nach-
stehendes Gemisch über einen Zeitraum von 210 Min. gleichmäßig
zudosiert:

25 113,4 g Methacrylsäureester eines n-C₁₆ - C₁₈-Alko-
holgemisches
66,2 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂ - C₁₄-Alko-
holgemisches
106,1 g Methacrylsäureester eines iso-C₁₃-Alkohols
30 15,0 g Methylmethacrylat
2,7 g tert.-Butylperoctoat

2 Stunden nach Zulaufende wird mit 0,66 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert.

Nach einer Gesamtpolymerisationszeit von 8 Stunden werden dem Polymerisat

- 5 7,8 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
 10,76 g N-Vinylpyrrolidon-2

zugemischt und die Temperatur auf 130°C erhöht. Jetzt erfolgt die Zugabe von:

- 0,9 g tert.-Butylperbenzoat
 10 Nach 1 bzw. 2 Stunden wird mit je
 0,4 g tert.-Butylperbenzoat nachgefüttert.

Der Versuch wird noch weitere 5 Stunden bei 130°C gehalten.

Es wird eine trübe, viskose Lösung erhalten.

Polymerisatgehalt: 58 Gew.-%

- 15 Viskosität (100°C , 58 Gew.-%ig) = $1000 \text{ mm}^2/\text{s}$
 Viskosität (100°C , 5,8 Gew.-%ig in Mineralöl mit
 $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$) = $14,3 \text{ mm}^2/\text{s}$
 SSI¹⁾ (5,8 Gew.-%ig in Mineralöl mit
 $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$) = 22

20

25

- 30 1) SSI = Scherstabilitätsindex = Verlust an Verdickungswirkung
 in % bei Scherstabilitätsprüfung nach DIN 51 382

Tabelle 1: Vergleichsbeispiele

Vergleichs- beispiel Nr.	Additiv bzw. Additiv-Mischung	Pourpoint nach DIN 54 497 bei 3 % Zusatz	
		Grundöl NS 150 ¹⁾ °C	Grundöl NS 480 ²⁾ °C
1	A	-31	- 5
2	B	-34	-24
3	C	-31	-26
4	D	-11	- 5
5	E	-10	- 6
6	F	-10	- 5
7	G	-22	- 8
8	H	-35	-25
9	J	-26	-25
10	K	-33	-25
11	L	-36	-28
12	H/J = 3	-35	-32
13	H/J = 1	-33	-30
14	D/B = 11,5	-32	-19
	= 4,9	-36	-21
	= 2,0	-37	-25
15	D/C = 11,5	-32	-20
	= 4,9	-34	-23
	= 2,0	-35	-26
16	D/H = 11,5	-32	-16
	= 4,9	-36	-22
	= 2,0	-38	-25

1) Pour Point = -11°C

2) Pour Point = - 5°C

Tabelle 2: Beispiele

Beispiel Nr.	Additiv- Mischung	Pourpoint nach DIN 54 497 bei 3 % Zusatz	
		Grundöl NS 150 ¹⁾ °C	Grundöl NS 480 ²⁾ °C
1	A/B = 11,5	-42	-21
	= 4,9	-42	-30
	= 3,0	-42	-30
	= 2,0	-42	-30
	= 1,0	-41	-27
2	A/C = 11,5	-41	-31
	= 4,9	-42	-31
	= 3,0	-42	-31
	= 2,0	-42	-31
	= 1,0	-40	-31
3	F/C = 32,3	-30	-19
	= 11,5	-35	-25
	= 4,9	-35	-25
	= 3,0	-36	-28
	= 2,0	-36	-28
	= 1,0	-36	-30
4	F/B = 32,3	-31	-14
	= 11,5	-36	-18
	= 4,9	-41	-24
	= 2,0	-43	-27
5	E/C = 32,3	-27	-17
	= 11,5	-31	-23
	= 4,9	-34	-26
	= 3,0	-34	-26
	= 2,0	-34	-27
	= 1,0	-34	-27

Beispiel Nr.	Additiv- Mischung	Pourpoint nach DIN 54 497 bei 3 % Zusatz	
		Grundöl NS 150 ¹⁾ °C	Grundöl NS 480 ²⁾ °C
6	G/C = 57,8	-40	- 9
	= 32,3	-41	-19
	= 11,5	-43	-32
	= 4,9	-43	-33
7	G/B = 57,8	-37	- 6
	= 32,3	-40	- 7
	= 11,5	-43	-13
	= 4,9	-43	-19

1) Pour Point = -11°C

2) Pour Point = - 5°C

Ergebnis: Die Beispiele zeigen, daß mit den erfindungsgemäßen Mischungen (Beispiele 1-7) günstigere Pour-point-Werte in beiden Grundölen erhalten wurden als nach dem Stand der Technik (s. Vergleichsbeispiele 1-16)

Additive für SchmierölePatentansprüche

- 5
1. Additive für n-paraffinhaltige Schmieröle auf der Basis von Polyalkylmethacrylaten und -acrylaten, die auf den Paraffingehalt der individuellen Schmieröle abgestimmt werden können und den üblichen Lösungsmitteln,
- 10
- dadurch gekennzeichnet,
- daß die Additive Mischungen aus den Polymeren (P), die
- 15
- I. 10 - 99 Gew.-% eines oder mehrerer Polymeren P_1 , die
- a) aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure oder beiden mit geradkettigen, unverzweigten
- 20
- Alkoholen mit mindestens 6 und höchstens 15 Kohlenstoffatomen und
- b) aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure oder beiden mit geradkettigen unverzweigten Alko-
- 25
- hohlen mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen und
- c) aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure oder beiden mit verzweigten Alkoholen mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen,
- 30
- d) aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure oder beiden mit Alkoholen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
- e) aus radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, die funktionelle Gruppen im Molekül aufweisen, aufgebaut sind,

wobei der Anteil des Bestandteils a) 10 - 100 Mol-%,
der Anteil des Bestandteils b) 0 - 5 Mol-%, der Anteil
des Bestandteils c) 0 - 90 Mol-%, der Anteil des
Bestandteils d) 0 - 50 Mol-% und der Anteil des Be-
standteils e) 0 - 20 Mol-%, jeweils bezogen auf das
5 Polymere P_1 ausmacht, und

II. 90 - 1 Gew.-% eines oder mehrerer Polymerer P_2 ,
die

- 10 a') aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure
oder beiden mit geradkettigen unverzweigten
Alkoholen mit mindestens 6 und höchstens 15
Kohlenstoffatomen und
- 15 b') aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure
oder beiden mit geradkettigen, unverzweigten
Alkoholen mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen und
- c') aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure
oder beiden mit verzweigten Alkoholen mit 8
bis 40 Kohlenstoffatomen und
- 20 d') aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure
oder beiden mit Alkoholen mit 1 bis 5 Kohlen-
stoffatomen,
aufgebaut sind,
- 25 e') aus radikalisch copolymerisierbaren Mono-
meren, die funktionelle Gruppen im Molekül
aufweisen,

wobei der Anteil des Bestandteils a') 0 - 90 Mol-%,
der Anteil des Bestandteils b') 10 - 70 Mol-%, der
Anteil des Bestandteils c') 0 - 90 Mol-% und der Anteil
des Bestandteils d') 0 bis 50 Mol-% und der Anteil des
Bestandteils e') 0 - 20 Mol-% jeweils bezogen auf das
30 Polymerisat P_2 ausmacht,

neben dem Lösungsmittel (L) enthalten.

2. Additive gemäß dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive neben den Polymeren (P) und den Lösungsmitteln (L) noch VI-verbessernde Olefincopolymerisate und/oder hydrierte Styrol-Dien-Copolymere (HSD) enthalten.
- 5
3. Additive gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die VI-verbessernden Olefincopolymerisate (OCP) und die hydrierten Styrol-Dien-Copolymerisate (HSD), Pfropf- und/oder Blockpolymerisate gemäß der DE-PS 29 05 954 darstellen oder diese enthalten.
- 10
4. Additive gemäß den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Olefincopolymerisate (OCP) und/oder der hydrierten Styrol-Dien-Polymerisate (HSD) 0 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Additive, beträgt.
- 15
5. Additive gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Polymeren (P), der Olefincopolymerisate (OCP) und der hydrierten Styrol-Dien-Polymerisate (HSD) 20 - 80 Gew.-%, bezogen auf die Additive, beträgt.
- 20
6. Additive gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente a) im Polymerisat P_1 50 - 100 Mol-%, bevorzugt 100 Mol-%, beträgt.
- 25
- 30

7. Additive gemäß Anspruch 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente b') im Polymerisat P_2 20 - 40 Mol-% beträgt.
- 5 8. Additive gemäß den Ansprüchen 1, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) und/oder a') in den Polymerisaten P_1 und P_2 aus Estern der Methacryl-, der Acrylsäure oder beiden mit geradkettigen, unverzweigten Alkoholen mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen
10 bestehen.
9. Additive gemäß den Ansprüchen 1, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten b) und/oder b') in den Polymerisaten P_1 und P_2 aus Estern der Methacryl-,
15 der Acrylsäure oder beiden mit geradkettigen, unverzweigten Alkoholen mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 18 bis 22 Kohlenstoffatomen, bestehen.
10. Additive gemäß den Ansprüchen 1, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten c) und/oder c') in den Polymerisaten P_1 und P_2 aus Estern der Methacryl-,
20 der Acrylsäure oder beiden mit verzweigten Alkoholen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise iso- C_{10} - und/oder iso- C_{13} -und/oder iso- C_{18} -Alkoholen bestehen.
- 25 11. Verwendung der Additive gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man sie n-paraffinhaltigen Schmierölen in Anteilen von 0,1 - 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 20 Gew.-% (bezogen auf die Schmieröle), zusetzt.
- 30 12. Verwendung der Additive gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man sie in Anteilen von 1 - 10 Gew.-% zusetzt.