



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 140 274 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: 05.12.90

21 Anmeldenummer: 84112445.6

22 Anmeldetag: 16.10.84

51 Int. Cl.⁵: **C 10 M 145/14**,
C 10 M 157/00, C 08 F 220/18
// C10N30/00, (C10M157/00,
143:00, 145:14)

54 Additive für Schmieröle.

30 Priorität: 28.10.83 DE 3339103

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.05.85 Patentblatt 85/19

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
05.12.90 Patentblatt 90/49

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

56 Entgegenhaltungen:
FR-A-2 407 259
US-A-2 655 479

73 Patentinhaber: Röhm GmbH
Kirschenallee Postfach 4242
D-6100 Darmstadt 1 (DE)

72 Erfinder: Pennewiss, Horst, Dr. Dipl.-Chem.
Meissnerweg 53
D-6100 Darmstadt (DE)
Erfinder: Jost, Heinz
Am Steimel 6a
D-6101 Modautal 3 (DE)
Erfinder: Knöll, Helmut
Brandauer Klinger
D-6147 Lautertal 1 (DE)
Erfinder: Schödel, Ulrich, Dr. Dipl.-Phys.
Ringstrasse 99
D-6101 Rossdorf 1 (DE)

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

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 Dispergiert-/Detergent-Eigenschaften.

Stand der Technik

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:

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

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 Konzentration 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.

Die FR—A 2 407 259 hat sich zur Aufgabe gesetzt, den Pour Point eines sogenannten nicht-klassischen Öls, nämlich eines hydrogecrackten Grundöls mit speziell hohem V.I. (XHVI-Öl mit V.I. von mindestens 140 nach ASTM D-2270) zu verbessern. Derartige Öle stellen nicht unmittelbar mit "klassischen" Ölen vergleichbare Sonderfälle dar. Diese Tatsache wird u.a. dadurch belegt, daß Polyalkylmethacrylate mit einer Durchschnitts-Kohlenstoffzahl von 12,4—13,7 im Bereich der C₉—C₁₈-Alkylester und mindestens 6 Alkylketten mit einer abweichenden C-Zahl im Bereich der Alkylester mit 9—18 Kohlenstoffatomen, die speziell für HVI-Öle entwickelt worden waren, laut der FR—A bei diesen nichtklassischen Öle keine brauchbaren Ergebnisse erbrachten.

Aufgabe

Multifunktionelle Additive für Mineralöle sollen neben einer Herabsetzung des Stockpunktes auch das Viskositäts-/Temperaturverhalten und zwar bei hohen und tiefen Temperaturen verbessern. Dazu zind, 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 sie am Beispiel der n-Paraffin-haltigen Schmieröle näher erläutert: Die Erschöpfung bestehender Öllagerstätten hat bekanntlich dazu geführt, daß weniger ergiebige bzw. geringwertige Ölvorkommen ausgebeutet werden. Man trifft daher in zunehmenden 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; (sogenannte "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.

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

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, 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 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 Polymere P_1 ausmacht, und

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

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, aufgebaut sind,

wobei der Anteil des Bestandteils a') 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 Mol.-%, und 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 Polymerisat P_2 ausmacht, und einer zweiten Polymerkomponente, ausgewählt aus der Gruppe der VI-verbessernden Olefincopolymerisate und der hydrierten Styrol-Dien-Copolymeren, mit der Maßgabe, daß die Olefincopolymerisate aus Ethylen, Propylen, Butylen oder Isobutylen aufgebaut sind, auf welche Monomeren aus der Gruppe der Bestandteile a), b), c) gepfropft wurden, oder in Form einer konzentrierten Polymeremulsion, die als kontinuierliche Phase Poly(meth)acrylate, ein Trägermedium, das gegenüber den Poly(meth)acrylestern als gutes Lösungsmittel gegenüber den Olefincopolymerisaten aufgrund des Gehalts an Poly(meth)acrylsäureester als weniger gutes Lösungsmittel wirkt und als Stabilisator für die Phasenverteilung ein Pfropf- oder ein Blockpolymerisat aus Olefincopolymerisaten und (Meth)acrylsäureestern enthält, neben dem Lösungsmittel L enthalten.

(Die Summe aus a—e bzw. a'—e' beträgt jeweils 100 Mol.-%).

Unter Schmierölen im Sinne der vorliegenden Erfindung seien paraffinbasierte und naphthenbasierte Vakuumdestillatöle verstanden.

Hervorzuheben ist, daß die erfindungsgemäßen Additive neben den Lösungsmitteln noch VI-verbessernde Polyolefine/Olefincopolymerisate (OCP) und/oder hydrierte Styrol-Dien-Polymerisate (HSD) enthalten, vorzugsweise vom Typ der Kombination von Polyalkyl(meth)acrylaten (PAMA) und OCP (Mixed Polymere) 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 kann 10—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.-%.

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 P₂ nur aus den Komponenten a') und b') aufgebaut ist.

Für die Komponenten a) und a') gilt gleichermaßen: Bevorzugt sind Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit geradkettigen unverzweigten C₁₀—C₁₄-Alkoholen, z.B. hergestellt nach dem Ziegler-Verfahren durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden. Genannt seien z.B. die Produkte Lorole® der Fa. Henkel KG. Düsseldorf und Alfole®, Produkte der Firma Condea, Hamburg).

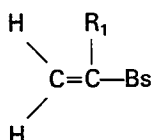
Für die Komponenten b) und b') gilt, daß sie vorzugsweise Acryl- bzw. Methacrylsäureester von geradkettigen, unverzweigten C₁₆—C₂₄-Alkoholen, besonders von C₁₈—C₂₂-Alkoholen darstellen. Genannt seien die Talgfattalkohole und Alfole® (Produkte der Fa. Condea).

Für die Komponenten c) und c') gilt, daß sie vorzugsweise aus Estern der Acryl- bzw. der Methacrylsäure mit verzweigten C₈—C₂₀-Alkoholen des Iso-Alkanol-Typs, insbesondere aus Isodecyl-, Isotridecyl- und Isooctodecylalkoholen besteht.

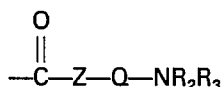
Die Molgewichte $\bar{M}_w$ der Polymerisate P₁ liegen im allgemeinen im Bereich 50 000 bis 500 000, die der Polymerisate P₂ im Bereich 50 000 bis 500 000.

Die Herstellung der Polymerisate P₁ bzw. P₂ kann nach den üblichen radikalischen Polymerisationsverfahren vorgenommen werden.

Unter der Komponente e) der Polymeren P₁ seien definitionsgemäß radikalisch polymerisierbare Monomere mit funktionellen Gruppen im Molekül verstanden, insbesondere solchen, deren positive Wirkung bei Öladitiven im Sinne von Dispergier- bzw. Detegenzaktivität bekannt ist. Genannt seien z.B. Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin R₁ Wasserstoff oder Methyl und Bs einen (inerten) heterocyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ring oder einen Rest



bedeutet, wobei Z für Sauerstoff oder einen Rest —NR₄ und Q für eine gegebenenfalls alkylierte Kohlenwasserstoffbrücke mit insgesamt 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und R₂ und R₃ 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 bilden können und worin R₄ 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.

Als Lösungsmittel (L) finden in den erfindungsgemäßen Additive die einschlägig für Schmierölzusätze bekannten Verwendung, insbesondere paraffin- oder naphthenbasiische Mineralöle oder die bekannten Esteröle oder Poly- α -Olefine. (Vgl. Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, Band 20, loc.cit., S. 483—529).

Herstellung der Polymerisate P₁ bzw. P₂

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

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.

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 einem Polymerisatgehalt von im allgemeinen 40—70 Gew.-%. (Die Herstellung der zweiten Polymerkomponente vom Typ der Kombination von Polyalkyl(meth)acrylaten (PAMA) und OCP wird nach der DE—PS 29 05 954 bzw. der US—PS 4 290 925 vorgenommen.)

EP 0 140 274 B1

Herstellung der Polymerisierungen aus P₁ und P₂

Dabei kann wie folgt vorgegangen werden:

5 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.

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

10 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

Die erfindungsgemäßen Additive können den Schmierölen in an sich bekannter Weise zugesetzt werden.

15 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 10—20 Gew.-%, zu empfehlen.

20 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:

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

Herstellung der Öladditive

Additiv A

In einem 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung wird folgende Mischung vorgelegt:

35 252 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
1,6 g tert.-Butylperoctoat

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

45 304 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂—C₁₄-Alkoholgemisches
16 g Methylmethacrylat
2,56 g tert.-Butylperoctoat

Zwei Stunden nach Zulaufende wird mit 0,7 g tert.-Butylperoctoat nachgefüllt. Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden. Es wird eine klare, viskose Lösung erhalten.

50 Polymerisatgehalt=58 Gew.-%
Viskosität (100°C, 58 Gew.-%ig)=500 mm²/s
Viskosität (100°C, 5,8 Gew.-%ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)=11,0 mm²/s
SSI¹⁾ (5,8 Gew.-%ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)=7,5

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

Additiv B

60 Herstellung und Daten wie Additiv A, aber

Vorlage:

65 252 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
6,2 g Methacrylsäureester eines n-C₁₆—C₁₈-Alkoholgemisches
20,4 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂—C₁₄-Alkoholgemisches

EP 0 140 274 B1

1,4 g Methacrylsäuremethylester
1,6 g tert.-Butylperoctoat

Zulauf:

- 5 71 g Methacrylsäureester eines n-C₁₆—C₁₈-Alkoholgemisches
233 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂—C₁₄-Alkoholgemisches
16 g Methylmethacrylat
2,56 g tert.-Butylperoctoat

10 Additiv C

Herstellung und Daten wie Additiv A, aber

Vorlage:

- 15 252 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
6,75 g Methacrylsäureester eines n-C₁₈—C₂₂-Alkoholgemisches
19,85 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂—C₁₄-Alkoholgemisches
1,4 g Methylmethacrylat
1,6 g tert.-Butylperoctoat

20 Zulauf:

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

25

Additiv D

Herstellung wie Additiv A, aber

Vorlage:

- 30 252 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

35 Zulauf:

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

40 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 $\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)=11,0 mm²/s
45 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

50 Additiv E

Herstellung und Daten wie Additiv A, aber

Vorlage:

- 55 252 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
1,4 g Methylmethacrylat
1,6 g tert.-Butylperoctoat

60 Zulauf:

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

65

EP 0 140 274 B1

Additiv F

Apparatur wie bei Additiv A

Vorlage:

- 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 Methmethacrylat
- 1,6 g tert.-Butylperoctoat

Zulauf 1:

- 152,9 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂—C₁₄-Alkoholgemisches
- 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:

Zulauf 2:

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

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

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
SSI¹⁾ (5,8 %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 G

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

17,4 g eines Copolymerisats, bestehend aus 70 Gew.-% Äthylen und 30 Gew.-% Propylen mit $\overline{\text{Mw}}=80\,000$

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

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

- 28,4 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂—C₁₄-Alkoholgemisches
- 1,5 g Methylmethacrylat
- 1,0 g tert.-Butylperoctoat

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

285,7 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂—C₁₄-Alkoholgemisches
15,0 g Methylmethacrylat
1,5 g tert.-Butylperoctoat

2 Stunden nach Zulaufende wird mit 0,66 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Nach einer Gesamtpolymerisationszeit von 8 Stunden werden dem Polymerisat

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

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

0,9 g tert.-Butylperbenzoat
zugegeben.

EP 0 140 274 B1

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
5 erhalten.

Polymerisatgehalt: 58 Gew.-%
Viskosität (100°C, 58 Gew.-%ig)=2000 mm²/s
Viskosität (100°C, 5,8 Gew.-%ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3$ mm²/s)=17,0 mm²/s
10 SSI¹⁾ 5,8 Gew.-%ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3$ mm²/s)=32

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

15 Additiv H

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

258 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3$ mm²/s)
20 25,8 g Methacrylsäureesters eines C₁₂—C₁₈-Alkoholgemisches mit 20% iso-Anteilen
2,9 g Methylmethacrylat
1,2 g tert.-Butylperoctoat

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

282 g Methacrylsäureester eines C₁₂—C₁₈-Alkoholgemisches mit 20% iso-Anteilen
31,3 g Methylmethacrylat
30 1,9 g tert.-Butylperoctoat

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:

7,97 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3$ mm²/s)
35 10,57 g N-Vinylpyrrolidon-2
und die Temperatur wird auf 130°C erhöht.

Jetzt erfolgt der Zusatz von:
0,9 g tert.-Butylperbenzoat

40 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.

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

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

Additiv J

Herstellung und Daten wie Additiv A, aber

55

Vorlage:

252 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3$ mm²/s)
28 g Methacrylsäureester eines C₁₂—C₁₈-Alkoholgemisches mit 13% iso-Anteilen
1,6 g tert.-Butylperoctoat

60

Zulauf:

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

65

EP 0 140 274 B1

Additiv K

Herstellung und Daten wie Additiv A, aber

Vorlage:

- 5 252 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
11,7 g Methacrylsäureester eines n-C₁₆—C₁₈-Alkoholgemisches
14,9 g Methacrylsäureester eines iso-C₁₀-Alkohols
1,4 g Methylmethacrylat
10 1,6 g tert.-Butylperoctoat

Zulauf:

- 133,4 g Methacrylsäureester eines n-C₁₆—C₁₈-Alkoholgemisches
170,6 g Methacrylsäureester eines iso-C₁₀-Alkohols
16,0 g Methylmethacrylat
15 2,56 g tert.-Butylperoctoat

Additiv L

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

- 20 17,4 g eines Copolymerisats, bestehend aus 70 Gew.-% Äthylen und 30 Gew.-% propylen mit $\overline{M}_w=80\,000$
252 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)

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

- 11,4 g Methacrylsäureester eines n-C₁₆—C₁₈-Alkoholgemisches
30 6,7 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂—C₁₄-Alkoholgemisches
10,7 g Methacrylsäureester eines iso-C₁₃-Alkohols
1,5 Methylmethacrylat
1,7 g tert.-Butylperoctoat

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

- 113,4 g Methacrylsäureester eines n-C₁₆—C₁₈-Alkoholgemisches
66,2 g Methacrylsäureester eines n-C₁₂—C₁₄-Alkoholgemisches
106,1 g Methacrylsäureester eines iso-C₁₃-Alkohols
40 15,0 g Methylmethacrylat
2,7 g tert.-Butylperoctoat

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

Nach einer Gesamtpolymerisationszeit von 8 Stunden werden dem Polymerisat

- 45 7,8 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
10,76 g N-Vinylpyrrolidon-2
zugesetzt und die Temperatur auf 130°C erhöht. Jetzt erfolgt die Zugabe von:
0,9 g tert.-Butylperbenzoat

- 50 Nach 1 bzw. 2 Stunden wird mit je

0,4 g tert.-Butylperbenzoat nachgefüllt.

Der Versuch wird noch weitere 5 Stunden bei 130°C gehalten. Es wird eine trübe, viskose Lösung erhalten.

- 55 Polymerisatgehalt: 58 Gew.-%
Viskosität (100°C, 58 Gew.-%ig)=1000 mm²/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 mm²/s
SSI¹⁾ (5,8 Gew.-%ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}}=5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)=22

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

EP 0 140 274 B1

TABELLE 1
Vergleichsbeispiele

Vergleichs- beispiel Nr.	Additiv bzw. Additiv-Mischung	Pour Point 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

EP 0 140 274 B1

TABELLE 2
Beispiele

Pour Point nach DIN 54 497 bei 3% Zusatz

Beispiel Nr.	Additiv- Mischung	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	-23
	= 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

TABELLE 2
Beispiele

Pour Point nach DIN 54 497 bei 3% Zusatz

Beispiel Nr.	Additiv- Mischung	Grundöl NS 150 ¹⁾ Grad C	Grundöl NS 480 ²⁾ Grad C
1	G/C=57,8	-40	- 9
	=32,3	-41	-19
	=11,5	-43	-32
	= 4,9	-43	-33
2	G/B=57,8	-37	- 6
	=32,3	-40	- 7
	=11,5	-43	-13
	= 4,9	-43	-19

¹⁾ Pour Point=-11 Grad C

²⁾ Pour Point=-5 Grad C

Ergebnis:

Die Beispiele zeigen, daß mit den erfindungsgemäßen Mischungen (Beispiele 1—2) günstigere Pour-point-Werte in beiden Grundölen erhalten wurden als nach dem Stand der Technik (s. Vergleichsbeispiele 1—16).

Patentansprüche

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, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive Mischungen aus einer ersten Polymerkomponente (P), die

I. 10—99 Gew.-% eines oder mehrerer Polymeren P1, 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 16 bis 30 Kohlenstoffatomen und
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,
e) aus radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, die funktionelle Gruppen im Molekül aufweisen, aufgebaut sind,
wobei der Anteil des Bestandteils a) 10 bis 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 Bestandteils e) 0—20 Mol-%, jeweils bezogen auf das Polymere P1 ausmacht, und

II) 90—1 Gew.-% eines oder mehrerer Polymerer P2, 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
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, aufgebaut sind,
wobei der Anteil des Bestandteils a') 30—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—50 Mol-% und der Anteil des Bestandteils e') 0—20 Mol-% jeweils bezogen auf das Polymerisat P2 ausmacht, und einer zweiten Polymerkomponente ausgewählt aus der Gruppe der VI-verbessernden Olefincopolymerisate und der hydrierten Styrol-Dien-Copolymeren, mit der Maßgabe, daß die Olefincopolymerisate aus Ethylen, Propylen, Butylen oder Isobutylen aufgebaut sind, auf welche Monomeren aus der Gruppe der Bestandteile a), b), c) gepropft wurden, oder in Form einer konzentrierten Polymeremulsion, die als kontinuierliche Phase Poly(meth)acrylate, ein Trägermedium, das gegenüber den Poly(meth)acrylestern als gutes Lösungsmittel gegenüber den Olefincopolymerisaten aufgrund des Gehalts an Poly(meth)acrylsäureester als weniger gutes Lösungsmittel wirkt und als Stabilisator für die Phasenverteilung ein Pfpf- oder ein Blockpolymerisat aus Olefincopolymerisaten und (Meth)acrylsäureestern enthält, neben dem Lösungsmittel L enthalten.

2. Additive gemäß Anspruch 1, 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.

Revendications

1. Additifs pour huiles de graissage contenant des n-paraffines, à base de polyméthacrylates et polyacrylates d'alkyle, qui peuvent être adaptés à la teneur en paraffines des diverses huiles de graissage, et à base des solvants usuels, caractérisés en ce que les additifs contiennent des mélanges d'un premier composant polymère (P) constitué de

I. 10—99% en poids d'un ou de plusieurs polymère(s) P1, composé(s) de
a) esters de l'acide méthacrylique, de l'acide acrylique ou des deux avec des alcools à chaîne droite, non ramifiée, comportant au moins 6 et au plus 15 atomes de carbone et
b) esters de l'acide méthacrylique, de l'acide acrylique ou des deux avec des alcools à chaîne droite non ramifiée comportant de 16 à 30 atomes de carbone et
c) esters de l'acide méthacrylique, de l'acide acrylique ou des deux avec des alcools ramifiés comportant de 8 à 40 atomes de carbone,
d) esters de l'acide méthacrylique, de l'acide acrylique ou des deux avec des alcools comportant de 1 à 5 atomes de carbone,
e) monomères copolymérisables par polymérisation radicalaire qui présentent des groupes fonctionnels dans leur molécule,
où la proportion du composant a) s'élève à 10 à 100% en moles, la proportion du composant b) à

EP 0 140 274 B1

0—5% en moles, la proportion du composant c) à 0—90% en moles, la proportion du composant d) à 0—50% en moles et la proportion du composant e) à 0—20% en moles, à chaque fois par rapport au polymère P1, et

- 5 II. 90—1% en poids d'un ou plusieurs polymères P2, composé(s) de
- a') esters de l'acide méthacrylique, de l'acide acrylique ou des deux avec des alcools non ramifiés à chaîne droite ayant au moins 6 et au plus 15 atomes de carbone et
 - b') esters de l'acide méthacrylique, de l'acide acrylique ou des deux avec des alcools à chaîne droite non ramifiée ayant de 16 à 30 atomes de carbone et
 - 10 c') esters de l'acide méthacrylique, de l'acide acrylique ou des deux avec des alcools ramifiés ayant de 8 à 40 atomes de carbone et
 - d') esters de l'acide méthacrylique, de l'acide acrylique ou des deux avec des alcools comportant de 1 à 5 atomes de carbone,
 - e') monomères copolymérisables par polymérisation radicalaire qui présentent des groupes
 - 15 fonctionnels dans leur molécule,
- où la proportion du composant a') s'élève à 30—90% en moles, la proportion du composant b') à 10—70% en moles, la proportion du composant c') à 0—90% en moles, la proportion du composant d') à 0—50% en moles et la proportion du composant e') à 0—20% en moles, à chaque fois par rapport au polymère P2, et d'un deuxième composant polymère choisi dans le groupe des copolymères d'oléfines
- 20 améliorant l'indice de viscosité et des copolymères styrène-diène hydrogénés, sous réserve que les copolymères d'oléfine soient constitués d'éthylène, de propylène, de butylène ou d'isobutylène, sur quoi sont greffés des monomères du groupe des composants a), b), c), ou sous la forme d'une émulsion de polymères concentrée, qui contient, comme phase continue, des poly(méth)acrylates, un milieu support qui est un bon solvant pour les poly(méth)acrylesters, et un moins bon solvant pour les copolymères
- 25 d'oléfine à cause de sa teneur en esters d'acide poly(méth)acrylique, et, comme stabilisateur pour la dispersion de phases, un polymère greffé ou un polymère séquence fait de copolymères d'oléfines et d'esters d'acide (méth)acrylique, outre le solvant L.
2. Additifs selon la revendication 1, caractérisés en ce que la proportion des polymères (P), des copolymères d'oléfines (OCP) et des copolymères styrène-diène hydrogénés (HSD) s'élève à 20—80% en poids, par rapport aux additifs.
- 30

Claims

1. Additives for lubricating oils which contain n-paraffin based on polyalkylmethacrylates and
- 35 acrylates, which can be adapted to suit the paraffin content of the individual lubricating oils, as well as conventional solvents, characterised in that the additives contain, in addition to the solvent L, mixtures of a first polymer component (P) which are made up of
- I. 10—99% by weight of one or more polymers P1 which are synthesized from
- 40 a) esters of methacrylic or acrylic acid or both with straight chained, unbranched alcohols having at least 6 and not more than 15 carbon atoms and
 - b) esters of methacrylic or acrylic acid or both with 16 to 30 carbon atoms and
 - c) esters of methacrylic or acrylic acid or both with branched alcohols having 8 to 40 carbon atoms,
 - d) esters of methacrylic or acrylic acid or both with alcohols having 1 to 5 carbon atoms,
 - 45 e) radically copolymerisable monomers containing functional groups in the molecule,
- whilst the proportion of the component a) is 10 to 100 Mol-%, the proportion of component b) is 0—5 Mol-%, the proportion of component c) is 0—90 Mol-%, the proportion of component d) is 0—50 Mol-% and the proportion of component e) is 0—20 Mol-%, each based on the polymer P1, and
- 50 II) 90—1% by weight of one or more polymers P2 which are synthesized from
- a') esters of methacrylic or acrylic acid or both with straight chained unbranched alcohols having at least 6 and not more than 15 carbon atoms and
 - b') esters of methacrylic or acrylic acid or both with straight chained unbranched alcohols having 16 to 30 carbon atoms and
 - 55 c') esters of methacrylic or acrylic acid or both with branched alcohols having 8 to 40 carbon atoms and
 - d') esters of methacrylic or acrylic acid or both with alcohols having 1 to 5 carbon atoms,
 - e') radically copolymerisable monomers which have functional groups in the molecule,
- whilst the proportion of component a') is 30—90 Mol-%, the proportion of component b') is 10—70 Mol-%, the proportion of component c') is 0—90 Mol-% and the proportion of component d') is 0—50 Mol-% and the proportion of component e') is 0—30 Mol-%, each based on the polymer P2, and a second
- 60 polymer component selected from the group of the VI-improving olefin copolymers and the hydrogenated styrene-diene copolymers, with the proviso that the olefin copolymers are synthesized from ethylene, propylene, butylene or isobutylene onto which monomers from the group of components a), b), c) have been grafted, or in the form of a concentrated polymer emulsion which contains as the continuous phase
- 65 poly(meth)acrylates, a carrier medium which is a good solvent for the poly(meth)acrylic esters but a less

EP 0 140 274 B1

good solvent of the olefin copolymers owing to their content of poly(meth)acrylic acid esters, and as a stabilizer for the phase distribution, a graft or block polymer obtained from olefin copolymers and (meth)acrylic acid esters.

5 2. Additives according to claim 1, characterised in that the proportion of the polymers P, the olefin (OCP) and the hydrogenated styrene-diene polymers (HSD) is 20—80% by weight, based on the additive.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65