

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88119638.0**

51 Int. Cl.4: **C10M 143/12 , //C10N20:02,
C10N30:02,C10N60:02**

22 Anmeldetag: **25.11.88**

30 Priorität: **04.12.87 DE 3741097**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.06.89 Patentblatt 89/23

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Rath, Hans Peter, Dr.
Friedhofstrasse 7
D-6718 Gruenstadt(DE)
Erfinder: Walter, Hans-Michael, Dr.
Haagweg 6
D-6701 Ruppertsberg(DE)
Erfinder: Wagner, Daniel, Dr.
Prof.-Dillinger-Weg 44
D-6702 Bad Duerkheim(DE)
Erfinder: Mach, Helmut, Dr.
Dantestrasse 5
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: Bronstert, Klaus, Dr.
Gartenstrasse 26
D-6719 Carlsberg(DE)**

54 **Schmieröl, enthaltend hydrierte Polydiolefinblockpolymere.**

57 Verwendung von hydrierten Polydienblockpolymeren, die vor der Hydrierung eine AB-Blockstruktur aufweisen, wobei der A-Block ein Polybutadien mit einem Gehalt von höchstens 20 % 1,2-Struktureinheiten ist, der B-Block ein Polybutadien oder ein Copolymer aus Butadien und Isopren mit einem Gehalt von 1,2-Struktureinheiten von mehr als 35 % oder ein Polyisopren ist, das Gewichtsverhältnis von Block A zu Block B 0,25 bis 4 und das mittlere Molgewicht 30.000 bis 150.000 beträgt als Viskositätsindex verbesserndes Additiv für Schmieröle.

EP 0 318 848 A2

Schmieröl, enthaltend hydrierte Polydiolefinblockpolymere

Die Erfindung betrifft die Verwendung von hydrierten Polydiolefinblockpolymeren als Viskositätsindex verbessernde Additive für Mineralschmieröle.

Der Viskositätsindex (VI) von Schmierstoffen auf Mineralölbasis wird herkömmlich durch polymere Zusatzstoffe eingestellt. Es ist bekannt, daß der Viskositätsindex von Mineralschmierölen durch Zusatz von Ethylen/Buten-(1)-Copolymerisaten verbessert werden kann. So werden in DE-OS 23 58 764 hydrierte Polydiolefine als Zusätze zu Mineralschmierölen beschrieben, bei denen vor der Hydrierung 30 bis 95, vorzugsweise 40 bis 65 % der Doppelbindungen 1,2-Konfiguration aufweisen. Diese Polymere befriedigen jedoch im Hinblick auf die Viskositätsindex verbessernde Wirkung und Beständigkeit im Motor noch nicht.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, Schmieröladditive zur Verfügung zu stellen, die eine zum Stand der Technik deutlich erhöhte VI-verbessernde Wirkung entfalten und darüber hinaus eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Scherwirkung, Oxidation und thermischer Beanspruchung aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Mineralschmieröle gelöst, die als VI-Verbesserer ein hydriertes Block(co)polymeres der formalen Struktur AB enthalten, wobei der Polymerblock A - vor der Hydrierung - ein Polybutadien mit einem 1,2-Gehalt zwischen 7 und 20 %, der Polymerblock B - vor der Hydrierung - ein Polybutadien- oder ein Copolymeres aus Butadien und Isopren einen 1,2-Gehalt von mehr als 35 %, oder der Polymerblock B ein Homopolymerisat des Isoprens darstellt.

Verfahren zur Herstellung hydrierter Blockcopolymerer ausgehend von 1,3-Butadien, die vor der Hydrierung einen Block mit überwiegend 1,4 und einen zweiten Block mit erhöhter 1,2-Mikrostruktur aufweisen, sind bekannt und werden z.B. in EP-A1 0 024 314 beschrieben.

Die Polymerisate werden zweckmäßig durch anionische Polymerisation der Monomeren in Gegenwart eines Katalysatorsystems aus lithiumorganischen Verbindungen in inerten Lösungsmitteln hergestellt. Es ist bekannt, daß bei der Polymerisation von Butadien in Gegenwart von Lewis-Basen Blockcopolymere erhalten werden, wenn entweder im Verlauf der Polymerisation Lewis-Basen zugesetzt werden, oder aber die Polymerisation in mehreren Stufen erfolgt, wobei bei jeder Zugabe von Monomeren auch die Menge an Lewis-Basen verändert wird (US-PS 3 140 278).

Als lithiumorganische Initiatoren kommen beispielsweise Methyllithium, Ethyllithium, n-, sek-Butyllithium oder Isopropyllithium in Betracht. Bevorzugt wird n- oder sek-Butyllithium eingesetzt.

Als Lösungsmittel für die Polymerisation werden in der Regel geradkettige und verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Oktan oder n-Hexan, sowie einfache oder substituierte cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Toluol, sowie jede beliebige Mischung der aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe verwendet.

Cyclohexan ist als Lösungsmittel bevorzugt.

Als Lewis-Basen kommen Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Diethylenglykoldimethylether, oder tertiäre Amine, wie Tetramethylethyldiamin, Pyridin, N-Methylmorpholin oder 1,2-Dipiperidinoethan in Betracht.

Alle Einsatzstoffe müssen von Sauerstoff und protonenaktiven Verunreinigungen befreit werden; dies kann z.B. durch Kontaktieren mit Metallorganen oder durch adsorptive Reinigung z.B. an Aluminiumoxid erfolgen. Die Durchführung der Polymerisation erfolgt unter Inertgasbedingungen bei Temperaturen von -20 bis 140 °C, vorzugsweise bei 25 bis 80 °C bei Drücken, bei denen die Monomeren und Lösungsmittel bei der Polymerisationstemperatur nicht verdampfen. Nach beendeter Polymerisation wird das Polymerisationsgemisch mit einer ausreichenden Menge Wasser, Methanol oder Isopropanol versetzt, um die aktiven Endgruppen bzw. überschüssigen Initiator zu deaktivieren.

Gegebenenfalls können die aktiven Endgruppen der Polymeren auch funktionalisiert werden durch Umsetzung mit geeigneten Reagentien wie Ethylenoxid, Ethylensulfid oder Schiff'schen Basen.

Die Darstellung der Blockpolymerisate erfolgt im allgemeinen in der Weise, daß in einer ersten Stufe eine Teilmenge des Dienkohlenwasserstoffs zur Bildung des A-Blocks in dem inerten Lösungsmittel vollständig auspolymerisiert wird, im zweiten Polymerisationsschritt die zweite Teilmenge Dienkohlenwasserstoffs zur Bildung des B-Blocks vollständig umgesetzt wird. In beiden Polymerisationsstufen werden dem Reaktionsgemisch gerade soviel an Lewis-Basen zugesetzt, wie - unter Berücksichtigung der Polymerisationstemperatur - für den gewünschten 1,2-Einbau des Diens erforderlich ist.

Anschließend werden die Polymerisate hydriert. Dies kann entweder in homogener Phase mit Katalysatoren auf Basis von Salzen, insbesondere von Carboxylaten, Alkoxiden oder Enolaten des Kobalts, Nickels oder Eisens, die mit Metallalkylen, insbesondere Aluminiumalkylen kombiniert sind bei Temperaturen von 40 bis 130 °C und Wasserstoffdrücken von 1 bis 100 bar erfolgen. Derartige Verfahren werden u.a. in den

Druckschriften US-PS 3 113 986 oder der DE-AS 1 222 260, auf die hiermit Bezug genommen wird, beschrieben.

Die Hydrierung kann auch in heterogener Phase an suspendierten oder fest angeordneten stückigen Katalysatoren durchgeführt werden. Man verwendet dazu Nickel- oder Platinmetalle als Katalysatoren bei 5 Wasserstoffdrücken von 20 bis 300 bar und Temperaturen zwischen 40 und 300 °C, (z.B. nach den Angaben der DE-AS 1 106 961 oder DE-OS 1 595 345).

Zur Isolierung der hydrierten Polymeren kann das Polymerisationsgemisch nach bekannten Verfahren wahlweise direkt zur Trockene erhitzt oder mit Wasserdampf behandelt werden, wobei das Lösungsmittel abdestilliert wird. Es kann gleichfalls mit einem Überschuß eines Fällungsmittels wie Ethanol gefällt, 10 mechanisch abgetrennt und getrocknet oder durch Extruderentgasung aufgearbeitet werden.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des erfindungsgemäß zu verwendenden hydrierten Blockpolymerisats kann innerhalb eines breiten Bereiches liegen, jedoch soll das durchschnittliche Molekulargewicht vorteilhaft zwischen 30 000 und 150 000 betragen.

Das Gewichtsverhältnis der Blöcke A und B zueinander kann gleichfalls sehr stark variiert werden, 15 bevorzugt wird jedoch ein Verhältnis, das zwischen 0,25 und 4 liegt.

Die hydrierten Blockpolymerisate werden in Mengen von 0,5 bis 6, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.% im Mineralöl bei 80 bis 130 °C gelöst.

Als Mineralschmierstoffe kommen übliche für Schmieröle verwendete Kohlenwasserstoffe in Betracht, die aus natürlich vorkommenden, paraffinischen oder naphthenischem Erdöl durch Destillation und anschließende Raffination gewonnen werden. 20

Außer den erfindungsgemäß zu verwendenden Zusätzen können die Mineralschmierölzusammensetzungen noch andere bekannte Additive, z.B. Antioxidantien, Mittel zur Senkung des Stockpunktes, Farbstoffe, Detergentien usw. enthalten.

Die Polymerisate werden zur Einstellung der geforderten Parameter mit folgenden Methoden charakterisiert: 25

Das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel $\overline{M}_w$) wird durch Gelpermeationschromatographie anhand von Eichkurven für Polybutadien (Eichsubstanzen $\overline{M}_w / \overline{M}_n = \text{ca. } 1$) bei 23 °C in 0,125 gew.-%iger Tetrahydrofuranlösung bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1,5 ml/min ermittelt.

Die Dienmikrostruktur der Polymerisate wird durch Fourier-Analyse der Infrarot-Spektren bestimmt. 30

Beispiel 1

In einem thermostatisierbaren Rührkessel werden unter Reinstickstoff 5400 g gereinigtes, wasserfreies Cyclohexan und 420 g gereinigtes 1,3-Butadien vorgelegt und die Mischung auf 56 °C aufgeheizt. Die im 35 Reaktionsgemisch noch vorhandenen Verunreinigungen werden durch Zugabe geringer Mengen einer 0,8 %igen Lösung von sek.-Butyllithium in Cyclohexan entfernt, bis die Temperatur anzusteigen beginnt. Anschließend werden 9,5 mmol sek.-Butyllithium (0,8 %ige Lösung in Cyclohexan) als Initiator zugesetzt und die Temperatur der Polymerisation wird etwa 1 Stunde zwischen 60 und 70 °C zur Bildung des ersten 40 Blocks aus Polybutadienyllithium eingestellt. Sodann werden dem Reaktionsgefäß 300 mmol Tetrahydrofuran, das zur Reinigung frisch über Natrium/Benzophenon abdestilliert wurde, und weitere 180 g 1,3-Butadien zugeführt. Die Bildung des zweiten Blocks ist bei isothermer Reaktionsführung bei 70 °C nach 2 h vollständig abgeschlossen. Danach werden 5 ml Isopropanol zugesetzt, um den Abbruch der lebenden Kettenenden sicherzustellen. Nach jeder Polymerisationsstufe werden dem Reaktionsgefäß Probemengen 45 für analytische Zwecke entnommen.

Das AB-Blockpolymere weist folgende Struktur auf:

Molekulargewicht A-Block :	44 000 g/mol
Molekulargewicht AB-Block :	65 000 g/mol
Mikrostruktur A-Block :	8,2 % (1,2-Vinyl)
Mikrostruktur B-Block :	38 % (1,2-Vinyl)

Die Hydrierung des erhaltenen Blockpolymeren erfolgt durch Zugabe einer Katalysatorlösung aus 1,4 g Nickel(II)acetylacetonat in 80 g Toluol, versetzt mit 30 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Aluminiumtriisobutyl in Hexan bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar und 80 °C Hydriertemperatur. 55

Nach 8 Stunden wird ein Restdoppelbindungsgehalt von weniger als 3 % der ursprünglich vorhandenen Doppelbindungen erreicht.

EP 0 318 848 A2

Das hydrierte Blockpolymerisat wird durch Zusatz von Ethanol gefällt, isoliert und bei 60 ° C im Vakuum getrocknet.

5 Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch zur Herstellung des AB-Blockpolymeres die folgende Rezeptur:

10

15

5 000 g Cyclohexan 480 g 1,3-Butadien 10 mmol sek.-Butyllithium 500 mmol Tetrahydrofuran 120 g 1,3-Butadien	1. Polymerisationsstufe
	2. Polymerisationsstufe

Charakterisierung:

20

25

Molekulargewicht A-Block :	42 000 g/mol
Molekulargewicht AB-Block :	54 000 g/mol
Mikrostruktur	
A-Block :	9,3 % (1,2-Vinyl)
B-Block :	48,8 % (1,2-Vinyl)

30

Hydrierung und Aufarbeitung erfolgen gemäß den Angaben des Beispiels 1.

Die Polymerisate gemäß Beispiel 1 und 2 werden in einem Mineralöl bei 115 ° C gelöst. Das Grundöl weist bei 37,8 ° C eine Viskosität von 41,00 mm²/s, bei 98,9 ° C eine Viskosität von 6,25 mm²/s auf. In Tabelle 1 sind einige schmierstofftechnische Daten aufgeführt.

35

Tabelle 1

40

	Polymerkonz. in der Lösung (Gew.%)	Viskosität bei 98,9 ° C (mm ² /s)	Viskosität bei 37,8 ° C (mm ² /s)	VI (nach DIN 51 564)
Beispiel 1	1,5	15,74	83,95	201
Beispiel 2	1	11,34	58,92	190

45

Scherverlust (Schertest nach DIN 51 382)

50

Beispiel 1	3,0 %
Beispiel 2	0,5 %

Vergleichsversuch

55

In 5200 g Cyclohexan und 800 mmol Tetrahydrofuran werden 1000 g gereinigtes 1,3-Butadien vorgelegt und auf 60 ° C aufgeheizt. Als Initiator werden 30 mmol sek.-Butyllithium (0,8 %ige Lösung in Cyclohexan) zugesetzt, und man läßt bei 60 bis 70 ° C 3 Stunden polymerisieren.

Das so erhaltene Polybutadien weist folgende Struktur auf:

Molekulargewicht:	38 000 g/mol
Mikrostruktur:	52 % (1,2-vinyl)

Die Hydrierung und Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 1. Es enthält noch ca. 0,8 % olefinische Doppelbindungen.

Eine 4 gew.%ige Lösung des Polymerisats im gleichen Mineralöl ergibt einen Viskositätsindex von 140 (DIN 51 564). Im Schertest nach DIN 511 382 ergibt sich ein Scherverlust von 4,3 %.

Ansprüche

1. Schmierölzusammensetzung, bestehend aus einem Kohlenwasserstoffgrundöl und Schmieröladditiven, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Viskositätsindex verbesserndes Additiv geringe Mengen eines hydrierten Polydienblockpolymeren enthält, das vor der Hydrierung eine AB-Blockstruktur aufweist, wobei der A-Block ein Polybutadien mit einem Gehalt von höchstens 20 % 1,2-Struktureinheiten ist, der B-Block ein Polybutadien oder ein Copolymer aus Butadien und Isopren mit einem Gehalt von 1,2-Struktureinheiten von mehr als 35 % oder ein Polyisopren ist, das Gewichtsverhältnis von Block A zu Block B 0,25 bis 4 und wobei das mittlere Molgewicht 30.000 bis 150.000 beträgt.
2. Schmierölzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der hydrierten Polydienblockpolymeren 0,5 bis 6 Gew.%, bezogen auf die Schmierölzusammensetzung beträgt.
3. Schmierölzusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrierten Blockpolymere noch höchstens 5 % der ursprünglich vorhandenen Doppelbindungen enthalten.
4. Verwendung von hydrierten Polydienblockpolymeren, die vor der Hydrierung eine AB-Blockstruktur aufweisen, wobei der A-Block ein Polybutadien mit einem Gehalt von höchstens 20 % 1,2-Struktureinheiten ist, der B-Block ein Polybutadien oder ein Copolymer aus Butadien und Isopren mit einem Gehalt von 1,2-Struktureinheiten von mehr als 35 % oder ein Polyisopren ist, das Gewichtsverhältnis von Block A zu Block B 0,25 bis 4 und wobei das mittlere Molgewicht 30.000 bis 150.000 beträgt als Viskositätsindex verbesserndes Additiv für Schmieröle.
5. Verwendung von hydrierten Polydienblockpolymeren gemäß Anspruch 4 in Mengen von 0,5 bis 6 Gew.%, bezogen auf das fertige Schmieröl.
6. Verwendung von hydrierten Polydienblockpolymeren gemäß Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrierten Polydienblockpolymeren noch höchstens 5 % der ursprünglichen Doppelbindungen enthalten.