

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 471 266 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91113123.3**

(51) Int. Cl.⁵: **C10M 145/14, C10M 107/28, C10M 111/04, C10M 169/04**

(22) Anmeldetag: **05.08.91**

(30) Priorität: **11.08.90 DE 4025494**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.02.92 Patentblatt 92/08

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **RÖHM GMBH**
Kirschenallee
W-6100 Darmstadt(DE)

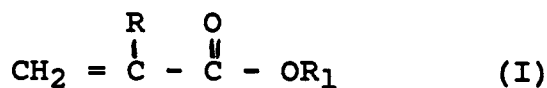
(72) Erfinder: **Beyer, Claudia, Dr.**

Ringstrasse 1a
W-6101 Bickenbach(DE)
Erfinder: **Jelitte, Rüdiger, Dr.**
Egerländer Strasse 24
W-6101 Rossdorf(DE)
Erfinder: **Pennewiss, Horst, Dr.**
De-La-Fosse-Weg 21
W-6100 Darmstadt(DE)
Erfinder: **Jost, Heinz**
Am Steimel 6a
W-6101 Modautal 3 (Brandau)(DE)

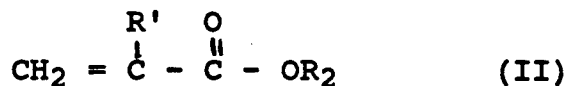
(54) **Syntheseöle, die ganz oder teilweise aus Oligomeren bzw. Cooligomeren von (Meth)acrylsäureestern und 1-Alkenen bestehen.**

(57) Die Erfindung betrifft Syntheseöle enthaltend neben an sich üblichen Bestandteilen 5 bis 100 Gew.-% Cooligomere aus (Meth)acrylsäureestern und 1-Alkenen, wobei die Cooligomeren CM aufgebaut sind aus

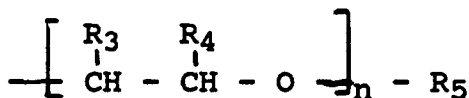
- A) 0 - 75 Gew.-%, mindestens eines 1-Alkens mit 4 bis 32 Kohlenstoffatomen im Molekül
B) 20 - 100 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters der Formel I



worin R für Wasserstoff oder Methyl und R₁ für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest oder einer Cycloalkylrest mit 4 bis 32 Kohlenstoffatomen im Alkylrest
C) 0 - 65 Gew.-% eines (Meth)acrylsäureesters der Formel II



worin R' für Wasserstoff oder Methyl und R₂ für einen mit mindestens einer Hydroxylgruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen Rest



EP 0 471 266 A1

EP 0 471 266 A1

worin R_3 und R_4 Wasserstoff oder Methyl, R_5 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 60 bedeutet, mit der Maßgabe, daß wenn n für 1 steht, R_5 gleichzeitig für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 - 40 Kohlenstoffatomen steht.

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Syntheseöle, die ganz oder teilweise aus Oligomeren von bzw. Cooligomeren von (Meth)acrylsäureestern und α -Olefinen, bestehen.

5

Stand der Technik

Die oft extremen Anforderungen, welche moderne Maschinen in Bezug auf die Schmierung stellen, haben zur Entwicklung synthetischer Schmiermittel (Syntheseöle) geführt. (Vgl. Ullmanns Encyclopädie der Techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 20, 503 - 530, Verlag Chemie 1981). Die gebräuchlichen Syntheseöle gehören verschiedenen Substanzklassen an, neben Polyethern, Estern (von ein- und mehrbasischen Carbonsäuren mit ein- und mehrbasischen Alkoholen), Phosphorsäure- und Phosphonsäureestern, Silico-

10

nen, Silicatestern, Polyhalogenkohlenstoffen und fluorierten Estern sind dies Polyolefine und Alkylaromaten. Besonderes Interesse fanden Polymerisate die ausgehend von α -Olefinen verschiedener Provenienzen und mit unterschiedlichem Polymerisationsverfahren gewonnen werden. So kommt Polymerisaten von α -Olefinen mit 8-12 C-Atomen, die z.B. mittels Ziegler-Katalysatoren oder Katalysatoren für die ionische Polymerisation gewonnen werden, Bedeutung zu aufgrund ihrer guten VI- und Stockpunkt-Werte.

15

Gemischen derartiger α -Olefinoligomere mit Esterölen wird eine relativ gute Verträglichkeit mit Kautschukmaterialien zugeschrieben. Ein weiterer beschriebener Vorteil ist die im Vergleich zu den reinen Komponenten bessere Mischbarkeit der Olefinoligomeren/Ester-Gemische mit polaren Additiven. Weiter sind Cooligomere bzw. Copolymere von α -Olefinen mit (Meth)acrylsäureestern als Mineralöladditive auf das Interesse der Technik gestoßen. Im Vergleich zu den länger gebräuchlichen reinen Polymethacrylat-Polymeren wird durch das eingeschlossene α -Olefin die thermische Stabilität der Additive stark verbessert.

20

In der US-A 4 419 106 werden Ö Zubereitungen beschrieben, die ein Kohlenwasserstofföl und einen Anteil an einem Pour Point Depressant bestehend aus einem Copolymer aus ca. 10 - 90 Gew.-% Alkylacrylateinheiten enthaltend 8 - 20 Alkyl-C-Atome und 90 - 10 Gew.-% α -Monoolefineinheiten mit 12 - 40 C-Atomen pro 100 Gew.-% Copolymer mit einem Molekulargewicht M_w von 1 000 - 100 000 besitzen.

25

In der US-A 3 968 148 bzw. der DE-A 22 43 064 werden z.B. Oligomere dieses Typs beschrieben, die aus drei Monomerguppen aufgebaut sind sowie deren Anwendung als VI-Verbesserer. Beansprucht werden

30

Oligomere aus:

ca. 10 - 90 Gew.-% eines 1-Alkens mit 4 bis 32 C-Atomen

ca. 1 - 35 Gew.-% eines oder mehrerer Alkyl(meth)-acrylsäureester mit 8 - 34 C-Atomen im Alkylrest und

ca. 1 - 35 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylester der (Meth)acrylsäure oder homologer, endständig ungesättigter Carbonsäuren mit 1 - 4 C-Atomen im Alkylrest.

35

Das Molekulargewicht derartiger Oligomere liegt vorzugsweise bei $\overline{M}_n = 1\,000$ bis 4 000. Betont wird der erreichte enge Molekulargewichtsbereich und die hohe Einheitlichkeit der Produkte.

Weiter wird in der US-A 4 009 195 ein Oligomerisierungsverfahren beschrieben, bei dem die verschiedensten (Meth)acrylsäurederivate, wie z.B. C1-C4-Alkylester in Anteilen von 1 - 35 Gew.-% neben (Meth)acrylsäureestern von C8-C34-Alkanolen in Anteilen von 1 - 45 Gew.-% kontinuierlich und gleichzeitig zu einem Gemisch von Radikal-Initiatoren und 10 - 90 Gew.-% eines 1-Alkens mit 4 - 32 C-Atomen derart zugesetzt werden, daß das im wesentlichen sofort eintretende molare Verhältnis Säure-Derivate zu 1-Alken im Reaktionsansatz relativ konstant im Bereich 0,001 zu 0,2 gehalten wird, wobei der Zusatz bei einer Temperatur erfolgen soll, welche die Oligomerisation nicht beeinträchtigt.

40

Aus derselben Prioritätsanmeldung wie die vorgenannte US-A ist auch die US-A 3 994 958 hervorgegangen, bei der ein Oligomer, dessen Zusammensetzung von der vorgenannten US-A umfaßt wird, nachträglich mit einem Alkylendiamin zur Reaktion gebracht wurde um zu dispergierwirksamen VI-Verbesserern zu kommen.

45

Weiter werden in der DE-A 32 23 694 Copolymere aus α,β -ungesättigten Dicarbonsäureestern mit α -Olefinen beansprucht. Die α,β -ungesättigten Dicarbonsäureester enthalten dabei definitionsgemäß als Alkoholkomponente geradkettige oder verzweigte Monoalkohole mit 3 - 10 Kohlenstoffatomen; die α -Olefine weisen 10 - 16 Kohlenstoffatome auf. Die Copolymeren können gegebenenfalls vernetzt sein und ihr Pourpoint soll zwischen -60 und 0 Grad C liegen.

50

Copolymere mit einem Gehalt von Isocyanat-Gruppen im Molgewichtsbereich 500 - 10 000 können durch Lösungspolymerisation von C1-C20-Alkylestern der (Meth)acrylsäure und Olefinen mit 1-Alkenylisocyanat hergestellt werden (vgl. DE-A 32 45 298). In der US-A 4 526 950 wird ein Herstellungsverfahren für Copolymere beschrieben, bei dem ausgehend von mindestens einem α -Olefin mit mindestens 6 C-Atomen und mindestens einer ungesättigten Carbonsäure bzw. Derivat, die mit den Olefinen copolymerisierbar

55

sind, in Gegenwart eines Radikal-Initiators die Mischung aus den Komponenten in Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln auf mindestens 135 Grad C erhitzt wird, wobei keines der reaktiven Monomeren im Überschuß zur Anwendung kommt, um eine Verdünnungswirkung zu vermeiden. Weiter werden in der SU-A 1 135 752 Copolymerisate aus Decylmethacrylat und Tetradecen mit einem Molgewicht von 8 000 - 13 000 als Schmierölverdicker beansprucht.

Aus der EP-A 217 602 sind öladitive auf Basis von Ethylencopolymerisaten u.a. mit ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. deren Estern bekannt, die ein Molgewicht $\bar{M}_n$ von < 1 000 besitzen.

10 Aufgabe und Lösung

Der vorstehend geschilderte Stand der Technik läßt erkennen, daß der Klasse der Methacrylat/ α -Olefin-Copolymeren und ihrer Anwendung als Mineralöl-Additive relativ viel Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Diese Verbindungsklasse stand jedoch bislang in keinem unmittelbaren technologischen Zusammenhang mit den sogenannten "Syntheseölen".

Syntheseöle des Standes der Technik sind gewöhnlich aus Kohlenwasserstoffen wie z.B. Oligomeren von 1-Decen und/oder Estern beispielsweise Dicarbonsäureestern aufgebaut. (Ullmann's Encyclopädie der Techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 20, 503 - 530, Verlag Chemie 1981).

Beide verwendeten Substanzklassen besitzen jedoch Nachteile. Die Polyolefine zeigen aufgrund ihrer unpolaren Struktur zu geringe Löslichkeit, wenn sie zusammen mit polaren Komponenten beispielsweise Hochdruck-(EP)-Additiven eingesetzt werden sollen.

Die Ester weisen aufgrund ihrer polaren Struktur bekanntermaßen gravierende Nachteile auf, wie z.B. Probleme bei der Mischbarkeit mit Mineralölen, nichtmineralölbasischen Grundölen sowie schlechte Dichtungsverträglichkeit. Darüber hinaus kann die Esterfunktion Anlaß zur Hydrolyse geben mit dem Ergebnis, daß die Korrosion von Metallteilen gefördert wird. Man versucht, die genannten Nachteile durch Abmischung von Kohlenwasserstoffen mit Estern zu kompensieren, was in der Praxis jedoch einen beträchtlichen Entwicklungsaufwand voraussetzt.

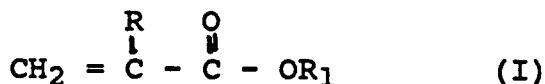
Sollen die verwendeten Syntheseöl-Aufmischungen Dispergierwirksamkeit für z.B. Schwarzschlamm aufweisen, ist es nötig, zusätzlich nieder- oder hochmolekulare Substanzen zuzufügen (z.B. "Ashless Dispersants" vom Polyisobutenylsuccinimid-Typ oder VI-Verbesserer versehen mit polaren Gruppen). Dies bedeutet einen beträchtlichen Aufwand. Hinzu tritt, daß diese meist stickstoffhaltigen Verbindungen Dichtungsprobleme verursachen können. Sofern die erfindungsgemäß eingesetzten Cooligomeren CM die Komponente C) enthalten, wird Dispergierwirksamkeit erreicht, ohne die notorischen Probleme, die bei Verwendung beispielsweise stickstoffhaltiger Monomere auftreten, insbesondere Dichtungsunverträglichkeit.

Es wurde nun gefunden, daß die (Meth)acrylsäureester- α -Olefin-Cooligomeren der vorliegenden Erfindung die Anforderungen der Technik in besonderem Maße erfüllen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Syntheseöle enthaltend neben den üblichen Bestandteilen 5 bis 100 Gew.-% Cooligomere CM aufgebaut aus:

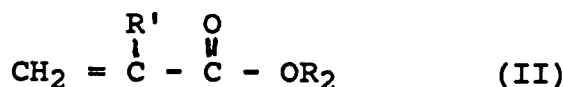
A) 0 - 75 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, ganz besonders 10 - 40 Gew.-% mindestens eines 1-Alkens mit 4 bis 32 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen im Molekül

B) 20 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 40 - 90 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters der Formel I



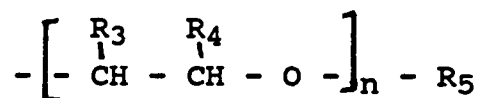
worin R für Wasserstoff oder Methyl und R_1 für einen unverzweigten und/oder verzweigten Alkylrest oder einen Cycloalkylrest mit 4 bis 32 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest

C) 0 - 65 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% eines (Meth)acrylsäureesters der Formel II



worin R' für Wasserstoff oder Methyl und R₂ für einen mit mindestens einer Hydroxylgruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen Rest

5



- 10 worin R₃ und R₄ Wasserstoff oder Methyl, R₅ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 60 bedeutet, mit der Maßgabe, daß, wenn n für 1 steht, R₅ gleichzeitig ausschließlich für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen steht.

Die Bestandteile A), B) und C) in den Cooligomeren CM sollen sich zu 100 % ergänzen.

- 15 Die erfindungsgemäßen Cooligomeren liegen im Molekulargewichtsbereich Mw 1 000 bis 100 000, vorzugsweise 1 500 bis 25 000 (Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie, vgl. H.F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science & Technology Vol. 10, 1 - 19, J. Wiley 1987).

Beispielhaft für Vertreter der Komponente A) seien etwa genannt:

- 20 Buten-1, Penten-1, Hexen-1, Hepten-1, Octen-1, Nonen-1, Decen-1, Undecen-1, Dodecen-1, Tridecen-1, Tetradecen-1, Pentadecen-1, Hexadecen-1, Heptadecen-1, Octadecen-1, Nonadecen-1, Eicosen-1, Heneicosen-1, Docosen-1, Trocosen-1, Tetracosen-1, Pentacosen-1, Hexacosen-1, Heptacosen-1, Octacosen-1, Nonacosen-1, Triacosen-1, Hentriacosen-1, Dotriacosen-1, oder dergleichen. Geeignet sind ferner verzweigt-kettige Alkene, wie beispielsweise Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethylbuten-1, 3-Methylbuten-1, Diisobutyl-4-methylpenten-1 oder dergleichen.

- 25 Ferner eignen sich Alkene-1 mit 10 bis 32 Kohlenstoffatomen, die bei der Polymerisation von Ethylen, Propylen oder Mischungen davon anfallen, wobei diese Materialien ihrerseits aus hydrogecrackten Materialien gewonnen werden.

- Besonders bevorzugt ist die Ausführungsart bei der die Komponente A) der Cooligomeren CM für 1-Decen, Dodecen oder für Tetradecen steht. Ganz besonders bevorzugt ist Decen, bei dessen Verwendung das 30 beste Tieftemperaturverhalten (Stockpunkt) registriert wird.

Weiter sind von besonderem Interesse Cooligomere CM worin die Komponente B) aus (Meth)acrylsäureestern mit 4 - 24, vorzugsweise 8 - 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest bzw. aus Gemischen derselben besteht.

Genannt seien z.B. die Monomeren:

- 35 Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Isodecylacrylat, Decylacrylat, Undecylacrylat, Dodecylacrylat, Tridecylacrylat, Tetradecylacrylat, Pentadecylacrylat, Dodecylpentadecylacrylat, Hexadecylacrylat, Heptadecylacrylat, Octadecylacrylat, Cetylstearylacrylat, Oleylacrylat, Nonadecylacrylat, Eicosylacrylat, Cetylcicosylacrylat, Stearyleicosylacrylat, Docosylacrylat, Eicosyltetratriacontylacrylat bzw. die entsprechenden Methacrylate.

- 40 Hervorgehoben seien Alkylmethacrylate mit $\geq C_{10}$ im Alkylrest mit einem höheren Iso-Anteil. Erwähnt seien z.B. C₁₂-C₁₅-Alkylester der Methacrylsäure mit ca. 60 - 90 % Iso-Anteil sowie Isodecylmethacrylat, wobei sich ein hoher Verzweigungsgrad günstig auf das Tieftemperaturverhalten, inclusive den Stockpunkt auswirkt und eine gewisse C-Zahlverteilung das Viskositäts-Temperaturverhalten verbessert.

- Cooligomere CM der beschriebenen Art sind Syntheseölbestandteilen des Standes der Technik durch- 45 aus vergleichbar in Bezug auf Kenndaten wie Viskositäten, VI-Index, Tieftemperatur-Verhalten, Verdampfungs- und Oxidationsstabilität und weitere praxisrelevante Eigenschaften.

Gegenüber dem beschriebenen Stand der Technik weisen sie jedoch folgende Vorteile auf:

- Aufgrund der Kombination von polaren Monomeren mit unpolaren gibt es keinerlei Mischbarkeitsprobleme mit Mineralölen, Poly- α -Olefinen (PAO), Estern oder anderen Grundflüssigkeiten sowie keinerlei Löslich- 50 keitsprobleme mit Additiven. Das Dichtungsverhalten ist absolut neutral. Korrosion aufgrund von Säurebildung kann ebenfalls ausgeschlossen werden.

- Darüber hinaus wurde überraschenderweise gefunden, daß Syntheseöl-Aufmischungen der Cooligomeren CM z.B. mit Polyolefinen und/oder Estern einen deutlich gegenüber den Einzelkomponenten erhöhten VI-Index aufweisen, was auf den Einfluß des Oligomers zurückzuführen ist. Weiterhin bewirkt die Cooligomer- 55 komponente CM, daß deutlich niedrigere Tieftemperatur-Viskositäten als z.B. mit synthetischen Kohlenwasserstoffen möglich sind. (Gemessen im Cold Cranking Simulator, siehe Beispiel 12) Das Verhalten bei starker thermisch-oxidativer Belastung ist trotz teilweise vorhandener Rest-Doppel-Bindungen ausgezeichnet (Beispiel 18, VW-TD-Motortest, Vergleich mit PAO-Formulierung).

Werden Oligomere als Syntheseölbestandteil verwendet, die auch Komponente C) in ausreichender Menge beinhalten, so ist gute Dispergierwirkung gegeben, wobei aufgrund der sauerstoffhaltigen dispergierenden Gruppe Dichtungsprobleme vermieden werden und es keine Einbußen in der Scherstabilität der Aufmischung gibt, wie sie z.B. bei der Verwendung hochmolekularer VI-Verbesserer auftreten.

- 5 All dies hat zur Konsequenz, daß die Kenndaten für die verschiedenen Mineralölspezifikationen ohne oder mit einem geringeren Anteil an hochmolekularen VI-Verbesserern erreichbar sind. Hierdurch ergeben sich u.a. Vorteile bei der Scherstabilität. Weiter verringert sich die Gefahr der Bildung von Ablagerungen.

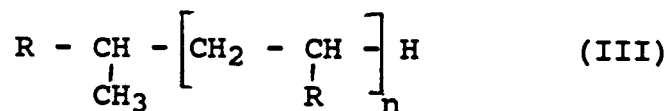
Die Syntheseöle

10

Unter "Syntheseölen" seien insbesondere die von der Technik bevorzugten Polyalphaolefine (PAO) sowie die organischen Ester (OE) wie Dicarbonsäure- und Polyolester verstanden (vgl. E.I. Williamson, J. Synth. Lubr. 2(4) 329 - 341 (1986); 3 (1) 45 - 53 (1987); A. Plagge, Tribologie und Schmierungstechnik 34, 148 - 156 (1987); Ullmann, 4. Auflage, Bd. 20, loc.cit. S. 514 - 821).

- 15 Als Ausgangsmaterialien für die Polyalphaolefine dienen primär Crack-olefine, vorwiegend mit Siedepunkt zwischen 30 und 300 Grad C. Die Polyalphaolefine entsprechen in der Regel der allgemeinen Formel III

20



- 25 worin R für einen Alkylrest, insbesondere mit 6 - 10 Kohlenstoffatomen steht, bei einem Molgewicht von gewöhnlich 300 - 6 000 ($\overline{\text{Mw}}$).

- 30 Als organische Ester (OE) seien einerseits die Ester von Dicarbonsäuren mit 3 bis 17 C-Atomen wie der Adipinsäure, Azelainsäure und Sebacinsäure mit primären Alkoholen genannt - als wichtigste Alkoholkomponente haben in diesem Fall Polyalkylenglykole zu gelten - andererseits die Monocarbonsäureester, insbesondere die Ester von C6-C12-Carbonsäuren mit insbesondere verzweigten Alkoholen, speziell solchen mit dem Neopentyl-Gerüst wie Neopentylalkohol, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Die Esteröle weisen eine hohe Adsorptionsfähigkeit auf Metalloberflächen und damit gutes Schmiervermögen auf, allerdings um den Preis relativer Empfindlichkeit gegenüber (hydrolytischem) Abbau, so daß korrosive Abbauprodukte auftreten können.

- 35 Die Viskositäten reichen z.B. von Werten um 5,9 [mm²/s bei 38 Grad C] für den Neopentylglykolester der n-C7-Säure bis zu 16,2 für den entsprechenden Ester der n-C12-Säure, bzw. vom Wert 12,1 für den Trimethylolpropanester der n-C6-Säure bis zum Wert 36,4 für den entsprechenden Ester der n-C12-Säure.

Herstellung der Cooligomeren CM

- 40 Wie aus dem Stande der Technik bekannt, lassen sich die Cooligomeren des beanspruchten Typs unter bestimmten Voraussetzungen durch radikalinduzierte Polymerisation herstellen, beispielsweise durch thermische Polymerisation und unter Zugabe eines geeigneten Initiators bzw. eines Redoxsystems. Die Polymerisation kann in Abwesenheit eines Lösungsmittels aber auch in Anwesenheit geeigneter Lösungsmittel durchgeführt werden. Es können demnach alle herkömmlichen als Polymerisationsmedien ausgewie-
- 45 senen Lösungsmittel verwendet werden, sowie auch Mineralöle, HC-Öle, PAO, Ester oder bereits hergestelltes Oligomer. Dabei kann z.B. das 1-Alken gemäß Komponente A) in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgegeben und auf eine geeignete Reaktionstemperatur gebracht werden. Im allgemeinen kann ein Temperaturbereich von 80 bis 200 Grad C, insbesondere 160 ± 20 Grad C als zweckmäßiger Bereich gelten. Dazu gibt man im gleichen Temperaturbereich, vorzugsweise im Zulauf über einen gewissen
- 50 Zeitraum, beispielsweise 0,25 - 10 Stunden, beispielsweise innerhalb 5 1/2 Stunden die Komponente B) bzw. B) + c) in den dafür vorgesehenen Anteilen zu. Zweckmäßig läßt man noch einige Zeit, in der Regel einige Stunden - als Anhalt seien ca. 6 Stunden genannt - im Batch auspolymerisieren. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, den Initiator während der gesamten Reaktion zuzusetzen z.B. portionsweise in etwa dreißigminütigen Abständen oder auch kontinuierlich nach Art eines Zulaufverfahrens. Als Initiatoren
- 55 kommen an sich bekannte Radikalstarter infrage (vgl. Kirk-Othmer, 3rd. Ed., Vol. 13, pg. 355 - 373, Wiley Interscience 1981; Rauch-Puntigam loc.cit.). Die insgesamt verwendeten Initiatormengen liegen in der Regel im Bereich 0,1 - 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich 0,1 - 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Zweckmäßig werden Initiatoren gewählt, deren Zerfallscharakteristika den Polymerisationsmo-

dalitäten angepaßt sind. Als Richtwert sei eine Halbwertszeit des Initiators (in Benzol) bei der Reaktionstemperatur von ungefähr 0,25 Stunden genannt. Dazu gehören z.B. peroxidische Initiatoren, wie etwa Di-tert-Butylperoxid. Als Anhalt sei wiederum die Zugabe von 0,001 - 0,005 mol Initiator pro Portion bei portionsweiser Zugabe angegeben. Nach vorliegenden Ergebnissen tritt eine weitgehende Umsetzung der Monomeren beispielsweise um 98 % ein, so daß sich in vielen Fällen eine Abtrennung der Monomeren, ja selbst eine weitergehende Aufarbeitung erübrigt. Sind die Anforderungen z.B. an den Flammpunkt hoch, muß das Restmonomere entfernt werden.

Die Produkte stellen i.a. farblose, ölige Flüssigkeiten dar, die sich vollständig mit Mineralöl, PAO, HC-Ölen und Esterölen mischen.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

Dabei werden die physikalischen Daten anhand folgender Normen bestimmt: (Vgl. Ullmann 4. Aufl. Bd. 20 loc.cit, F.H. Mark et al. Vol. 10. loc.cit).

Viskosität	: η (100 Grad C und 40 Grad C) (nach DIN 51 562 bzw. ASTM D 445 im Ubbelohde-Kapillar-Viskosimeter)
	: VIB Errechnet aus der 40- und 100 Grad-Viskosität des Grundöls
Stockpunkt	: im Stockpunkt-Automaten nach DIN 51 583,
Molgewicht	: (durch Gelchromatographie gegen PMMA als Standard)
Br-Zahl	: nach DIN 51 774
Noack-Zahl	: nach DIN 51 581
Uneinheitlichkeit	:

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$$

(nach GPC)

Die im folgenden verwendete Abkürzung "AMA" steht für Alkylmethacrylate, "PAO" steht für Polyalphaolefin, "TMA-OD-Ester" steht für den Ester von Trimethylolpropan mit Adipinsäure.

BEISPIELE

Herstellung der Syntheseöl-Bestandteile

Beispiel 1

1 mol 1-Decen (140 g) wird im Reaktionsgefäß auf 160 Grad C erhitzt. Ein Gemisch aus 0,5 mol Isodecylmethacrylat (113 g) und 0,5 mol C12-C15-Alkylmethacrylat mit 60 % Iso-Anteil (136 g) wird nun während 4 Stunden zulaufen gelassen. Nach Ende des Zulaufs wird noch 12 Stunden im Batch auspolymert. Während der gesamten Reaktionszeit von hier 16 Stunden wird mit Ausnahme der letzten Stunde in 30-minütigen Abständen Di-tert-butylperoxid als Initiator zugegeben (hier 30 Portionen, Gesamtmenge 2,8 Gew.-% bezogen auf die Monomeren).

Nach Ende der Reaktion liegt der Umsatz der Monomeren bei ca. 98 %.

Das Produkt ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die vollständig mit Mineralölen, Poly-Olefinen oder Esterölen mischbar ist.

Stoffdaten:

η (100 Grad C) = 45,1 mm²/s,

η (40 Grad C) = 489,0 mm²/s

VIB = 146

Stockpunkt = -43,2 Grad C

$\bar{M}_w$ = 4 000

$\bar{M}_n$ = 1 790 U = 1,23

Verdampfungsverlust nach Noack = 4 - 5 Gew.-%

Beispiel 2

Durchführung wie in Beispiel 1, aber Zulauf der Methacrylat-Mischung während 1,5 Stunden.

Stoffdaten:

- 5 η (100 Grad C) = 94,9 mm²/s,
 η (40 Grad C) = 1 210,8 mm²/s,
VIB = 164
Stockpunkt = -33,6 Grad C
 $\bar{M}_w$ = 8 330
10 $\bar{M}_n$ = 2 280
U = 2,65
Monomer-Umsatz = 95 %

15 Beispiel 3

Wie Beispiel 1, Reaktionstemperatur aber 140 Grad C, verwendeter Initiator: tert.-Butylperbenzoat

Stoffdaten:

- 20 η (100 Grad C) = 87,8 mm²/s
 η (40 Grad C) = 1 188,3 mm²/s
VIB = 154
Stockpunkt = -34,7 Grad C
25 $\bar{M}_w$ = 6 890
 $\bar{M}_n$ = 2 240
U = 2,00
Monomer-Umsatz = 97 %.

30

Beispiel 4

- 2 mol 1-Decen (280 g) werden im Reaktionsgefäß auf 160 Grad C erhitzt. 1 mol Isodecylmethacrylat (227 g) wird bei dieser Temperatur während 5 Stunden zulaufen gelassen. Nach Ende des Zulaufs wird
35 noch 6 Stunden im Batch nachpolymerisiert. Während der gesamten Reaktionszeit von 11 Stunden wird mit Ausnahme der letzten Stunde in 30-minütigen Abständen Di-tert-butylperoxid als Initiator zugegeben (hier 20 Portionen insgesamt 4,3 Gew.-% bez. auf die Monomeren).
Nach Ende der Reaktion liegt der Umsatz der Monomeren bei ca. 92 %.

40 Stoffdaten:

- η (100 Grad C) = 25,9 mm²/s
 η (40 Grad C) = 250,3 mm²/s
VIB = 134
45 Stockpunkt = -48,4 Grad C
 $\bar{M}_w$ = 2 240
 $\bar{M}_n$ = 1 370
U = 0,64

50

Beispiel 5

Wie Beispiel 4, aber Isodecylmethacrylat/Decen 1 : 1 mol, Gesamt-Initiator-Menge 2,8 Gew.-%.

55 Stoffdaten:

- η (100 Grad C) = 47,6 mm²/s
 η (40 Grad C) = 603,8 mm²/s

VIB = 132
 Stockpunkt = -38,9 Grad C
 $\bar{M}_w$ = 3120
 $\bar{M}_n$ = 1 610
 5 U = 0,94

Beispiel 6

10 Wie Beispiel 4, aber Isodecylmethacrylat/Decen im Verhältnis 1 : 0,25 mol-Verhältnis, Gesamt-Initiator-Menge = 2,8 Gew.-%

Stoffdaten:

15 η (100 Grad C) = 424,6 mm²/s
 η (40 Grad C) = 1 219,7 mm²/s
 VIB = 170
 Stockpunkt = -10,7 Grad C
 $\bar{M}_w$ = 12 300
 20 $\bar{M}_n$ = 2 890
 U = 3,26
 Monomer-Umsatz = 98 %

25 Beispiel 7

Wie Beispiel 6, aber Zulauf des Isodecylmethacrylats während 2,5 Stunden, Gesamt-Initiatormenge = 2,8 Gew.-%

30 Stoffdaten:

η (100 Grad C) = 888,2 mm²/s
 η (40 Grad C) = 27162 mm²/s
 VIB = 206
 35 Stockpunkt: / (zu viskos)
 $\bar{M}_w$ = 24 800
 $\bar{M}_n$ = 3 480
 U = 6,12
 Monomer-Umsatz > 99 %

40

Beispiel 8

Wie Beispiel 5, aber Reaktionstemperatur 140 Grad C, Initiator: tert.-Butylperbenzoat 4,8 Gew.-%.

45

Stoffdaten:

η = (100 Grad C) = 130,7 mm²/s
 η = (40 Grad C) = 2 335,1 mm²/s
 50 VIB = 147
 Stockpunkt = -25,9 Grad C
 $\bar{M}_w$ = 6 690
 $\bar{M}_n$ = 2 200
 U = 2,04
 55 Monomer-Umsatz = 96 %

Beispiel 9

Wie Beispiel 5, aber Reaktionstemperatur 126 Grad C, Initiator: tert. Butylpernonoat 4,8 Gew.-%.

Stoffdaten:

- 5 η (100 Grad C) = 460,1 mm²/s
 η (40 Grad C) = 12321,7 mm²/s
VIB = 180
Stockpunkt = -8,5 Grad C
 $\bar{M}_w$ = 11 800
10 $\bar{M}_n$ = 2 560
U = 2,31
Monomer-Umsatz = 88 %

15 Beispiel 10

Durchführung wie Beispiel 4, aber zusätzlich zu 1 mol 1-Decen in der Vorlage noch 280 g nach Beispiel 4 hergestelltes Syntheseöl als Lösungsmittel verwendet.

20 Stoffdaten:

- η (100 Grad C) = 28,0 mm²/s
 η (40 Grad C) = 294,0 mm²/s
VIB = 127
25 Stockpunkt = -44,5 Grad C
 $\bar{M}_w$ = 2 180
 $\bar{M}_n$ = 1 350
U = 0,61
Monomer-Umsatz = 98 %

30

Beispiel 11

Wie Beispiel 1, Methacrylat-Komponente ist aber Butylmethacrylat, Zulaufzeit 3,5 Stunden.

35

Stoffdaten:

- η (100 Grad C) = 148,0 mm²/s
 η (40 Grad C) = 2836,2 mm²/s
40 VIB = 147
Stockpunkt: - 26,3 Grad C
 $\bar{M}_w$ = 6 500
 $\bar{M}_n$ = 1 860
U = 2,51
45 Monomer-Umsatz = 91 %

Beispiel 12

- 50 3 mol Dodecan (523 g) werden im Reaktionsgefäß auf 160 Grad C erhitzt, 1 mol C12-C15-Alkylmethacrylat mit 90 % Iso-Anteil (272 g) wird während 5,5 Stunden umlaufen gelassen. Nach Ende des Zulaufs wird noch 11 Stunden im Batch nachpolymerisiert. Die Initiator-Zugabe erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das erhaltene Produkt ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die vollständig mit Mineralölen, PAO oder Esterölen mischbar ist.

55

Stoffdaten:

- η (100 Grad C) = 16,7 mm²/s,

η (40 Grad C) = 128,1 mm²/s
 VIB = 141
 Stockpunkt < -52,1 Grad C
 $\bar{M}_w$ = 1 510
 5 $\bar{M}_n$ = 1 230
 U = 0,23
 Verdampfungsverlust nach Noack 6 %
 Monomer-Umsatz = 95 %

10

Beispiel 13

Wie Beispiel 12, aber statt Dodecan die gleiche Gewichtsmenge Hydrocrack-Öl als Lösungsmittel.

15

Stoffdaten Hydrocrack-Öl:

η (100 Grad C) = 3,62 mm²/s
 VIB = 126
 Stockpunkt = -33,0 Grad C

20

Stoffdaten der erhaltenen Oligomer/Öl-Mischung:

25 η (100 Grad C) = 5,08 mm²/s
 η (40 Grad C) = 24,1 mm²/s
 VIB = 144
 Stockpunkt = -34,5 Grad C

30 Beispiel 14

400 g (0,28 mol) Cl* werden in 450 g (1,99 mol) Isodecylmethacrylat gelöst. 250 g (1,78 mol) 1-Decen werden im Reaktionsgefäß auf 140 Grad C erhitzt. Während 1,5 Stunden wird das Methacrylat-Gemisch zulaufen gelassen. Nach Ende des Zulaufs wird noch 15 Stunden im Batch nachpolymerisiert. Die Initiator-
 35 Zugabe erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Initiator ist tert-Butylperbenzoat, Gesamtmenge $\approx$ 3 Gew.-%. Das erhaltene Produkt ist ein gelbliches Öl, das Mineralöl-löslich ist.

* C1 ist der Methacrylsäureester eines ethoxylierten C16 -C18-Fettalkoholgemisches, mittlerer Ethoxylierungsgrad 25, hier ist der Alkohol Marlupal 1618/25^R, Produkt der Hüls AG angewendet worden.

40 Stoffdaten:

η (100 Grad C) = 1 006 mm²/s
 η (40 Grad C) = 15 756 mm²/s
 VIB = 276

45

Stockpunkt: / (zu viskos)
 $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ = über GPC wegen starker Adsorption nicht bestimmbar.
 Ausbeute: > 98 %

50

Beispiel 15

300 g (0,37 mol) Komponente C2* wird in 400 g (1,77 mol) Isodecylmethacrylat gelöst. 300 g (2,14 mol) 1-Decen wird im Reaktionsgefäß auf 160 Grad C erhitzt. Die Methacrylatmischung wird während 2
 55 Stunden zulaufen gelassen. Gesamtreaktionszeit 16,5 Stunden, Initiator-Zugabe wie in Beispiel 1. Initiator: Di-tert.-butylperoxid, Gesamtmenge 3 Gew.-%. Das Produkt ist Mineralöl-löslich.

* C2 ist der Methacrylsäureester von Methoxypolyethylenglykol mittlerer Ethoxylierungsgrad $\approx$ 16; hier wurde der Alkohol Carbowax 750[®] (Trademark der Union Carbide) verwendet.

Stoffdaten:

η (100 Grad C) = 293,4 mm²/s

η (40 Grad C) = 3 999,0 mm²/s

5 VIB = 217

Stockpunkt = -22,1 Grad C

$\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ über GPC wegen starker Adsorption nicht bestimmbar

Umsatz annähernd 100 %

10 Beispiel 16

Wie Beispiel 5, aber statt Isodecylmethacrylat C12-C15-Alkylmethacrylat mit 90 % Iso-Anteil

Stoffdaten:

15

η (100 Grad C) = 41,8 mm²/s

η (40 Grad C) = 417,6 mm²/s

VIB 152

Stockpunkt = -44,1 Grad C

20 $\bar{M}_w$ = 3 430

$\bar{M}_n$ = 1 830

U = 0,78

25 Beispiel 17

Wie Beispiel 1, Methacrylatkomponente aber C12-C15-Alkylmethacrylat (90 % iso), AMA/Decen-Verhältnis: 1 : 0,5 mol, 1 Stunde AMA-Zulauf.

30 Stoffdaten:

η (100 Grad C) = 234,4 mm²/s

η (40 Grad C) = 4 810,6 mm²/s

VIB = 165

35 Stockpunkt = -25,6 Grad C

$\bar{M}_w$ = 23 100

$\bar{M}_n$ = 3 230

U = 6,14

40

Anwendungstechnische Beispiele

Beispiel 18

45 Vergleich einer Oligomer/Esteröl-Mischung mit einer Poly- α -Olefin/Esteröl-Mischung in den Viskositätsdaten

	20 % PAO 100 in TMA-OD®-Ester	20 % Oligomer aus Beispiel 17 in TMA-OD®-Ester
50 η (100 Grad C)	6,68 mm ² /s	7,70 mm ² /s
VIB	193	212
CCS (-30 Grad C)	1 800 mPa s	1 600 mPa s

55 Deutlich erkennbar ist, daß mit dem Cooligomeren in der Mischung trotz höherer Viskosität bei 100 Grad C eine niedrigere Viskosität bei -30 Grad C und damit ein besseres Tieftemperatur-Verhalten erreichbar ist.

Beispiel 19

Vergleich einer Oligomer/PAO-Formulierung mit einer PAO6/PAO40-Formulierung im VW-TD-Motortest

	PAO40 in PAO 6	Oligomer aus Beispiel 18 in PAO6
5		
	Formulierung	45 % PAO 40
		45 % Oligomer
10		14,2 % handels-
		übliches DI-Paket
		40,8 % PAO6
	η (100 Grad C)	18,7 mm²/s
15	VI	148
	SAE-Klasse	10W-50
	VW-TD-Ergebnis	67,2 Punkte, alle
20		Ringe frei

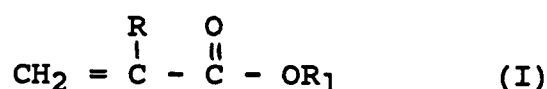
Mit der Oligomer/PAO-Mischung ist also eine hervorragende Dieselpewertung zu erzielen, was für sehr gute thermischoxidative Stabilität spricht. Zu berücksichtigen ist weiterhin, daß die als Vergleich herangezogene reine PAO-Formulierung bekanntermaßen sehr gute Diesel-Performance aufweist.

Patentansprüche

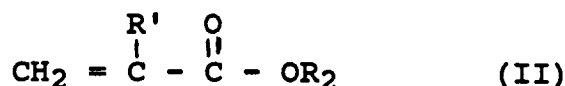
1. Syntheseöle enthaltend neben an sich üblichen Bestandteilen 5 bis 100 Gew.-% Cooligomere aus (Meth)acrylsäureestern und 1-Alkenen, dadurch gekennzeichnet,

daß die Cooligomeren CM aufgebaut sind aus

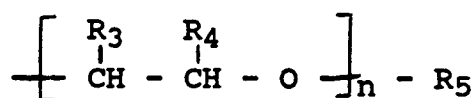
- A) 0 - 75 Gew.-%, mindestens eines 1-Alkens mit 4 bis 32 Kohlenstoffatomen im Molekül
B) 20 - 100 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters der Formel I



worin R für Wasserstoff oder Methyl und R₁ für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest oder einer Cycloalkylrest mit 4 bis 32 Kohlenstoffatomen im Alkylrest
C) 0 - 65 Gew.-% eines (Meth)acrylsäureesters der Formel II



worin R' für Wasserstoff oder Methyl und R₂ für einen mit mindestens einer Hydroxylgruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen Rest



EP 0 471 266 A1

worin R_3 und R_4 Wasserstoff oder Methyl, R_5 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 60 bedeutet, mit der Maßgabe, daß wenn n für 1 steht, R_5 gleichzeitig für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 - 40 Kohlenstoffatomen steht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 3123

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)		
X	EP-A-0 339 088 (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) * Seite 5, Zeile 30 - Seite 6, Zeile 13 ** - - -	1	C 10 M 145/14 C 10 M 107/28 C 10 M 111/04 C 10 M 169/04		
X	FR-A-2 162 165 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY) * Seite 6, Zeile 4 - Zeile 17 *** Seite 8; Beispiel 1; Tabelle 1 *** Ansprüche 1,3,5 ** - - -	1			
X	US-A-3 001 942 (P.K MULVANY) * Spalte 4, Zeile 3 - Zeile 33 *** Spalte 6, Zeile 34 - Zeile 53 *** Spalte 9, Zeile 46 - Zeile 62; Anspruch 3 ** - - -	1			
X	GB-A-759 918 (CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION) * Seite 4, Zeile 2 *** Seite 4, Zeile 51 *** Seite 4, Zeile 70 - Zeile 80 *** Seite 5, Zeile 5 - Zeile 7 *** Seite 7, Zeile 75 - Zeile 117 ** - - -	1			
X	GB-A-663 702 (STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY) * Seite 2, Zeile 28; Anspruch 1 *** Seite 2, Zeile 72 *** Seite 3, Zeile 56 - Zeile 66 *** Seite 6, Zeile 26 - Zeile 29 ** - - -	1			
D,A	DE-A-2 243 064 (ROHM AND HAAS COMPANY) * Seite 2, Zeile 29 - Seite 3, Zeile 2 *** Seite 4, Zeile 5 - Zeile 8 *** Seite 10, Zeile 24 - Seite 11, Zeile 2 *** Seite 32; Beispiel 19 *** Anspruch 1 ** - - - - -	1			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13 November 91	Prüfer HILGENGA K.J.		
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				