

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 566 048 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93105894.5**

(22) Anmeldetag: **09.04.93**

(51) Int. Cl.⁵: **C10M 111/04**, C10M 145/14,
C10M 169/04, //(C10M111/04,
107:28),(C10M169/04,105:36,
107:10,145:14),C10N40:04,
C10N40:08,C10N40:25

(30) Priorität: **15.04.92 DE 4212569**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.10.93 Patentblatt 93/42

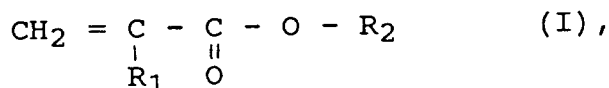
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **RÖHM GMBH**
Kirschenallee
D-64293 Darmstadt(DE)

(72) Erfinder: **Beyer, Claudia, Dr.**
Rinstrasse 1A
W-6101 Bickenbach(DE)
Erfinder: **Jelitte, Rüdiger, Dr.**
Egerländer Strasse 23
W-6101 Rossdorf 1(DE)

(54) **Syntheseöle enthaltende Cooligomere, bestehend aus I-Alkenen und (Meth)-acrylsäureestern.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Schmierung von Maschinenbauteilen, insbesondere von Verbrennungsmotoren, wobei Syntheseöle eingesetzt werden, enthaltend neben den an sich üblichen Bestandteilen, wie beispielsweise Polyalphaolefine und/oder organische Ester, 5 bis 50 Gew.-% Teile Cooligomere CM aufgebaut aus A) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines 1-Alkens mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen im Molekül und B) 50 bis 95 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters der Formel I:



worin R₁ für Wasserstoff oder Methyl und R₂ für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest oder Cycloalkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen im Esterrest steht, mit der Maßgabe, daß die Syntheseöle im Temperaturbereich zwischen 20 und 200 Grad C und bei Schergefällen von bis zu 10⁷ s⁻¹ ein streng Newton'sches Viskositätsverhalten aufweisen. Zur Erhöhung der Dispergierwirksamkeit der Syntheseöle können die Cooligomeren CM als zusätzliche Monomerkomponente C) mindestens einen (Meth)acrylsäureester mit mindestens einer Hydroxylgruppe im Esterrest bzw. Ethylenoxid-Sequenzen im Esterrest enthalten.

EP 0 566 048 A1

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Schmierung von Maschinenbauteilen, wobei Syntheseöle mit besonderen Eigenschaften eingesetzt werden, die teilweise aus Cooligomeren, bestehend aus 1-Alkenen und (Meth)acrylsäureestern, aufgebaut sind.

Stand der Technik

Die immer höher werdenden Anforderungen an Schmiermittel in Maschinen, wie beispielsweise geeignete Viskositätsbereiche, hohe Scherstabilitäten oder Oxidationsstabilitäten, haben zur Entwicklung von synthetischen Schmiermitteln (Syntheseölen) geführt (vgl. hierzu z.B. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 14, Seiten 477 bis 526, J. Wiley, 1981). O.g. Syntheseöle finden auch als hydraulische Flüssigkeiten (Druckübertragungsflüssigkeiten) Anwendung. Im allgemeinen weisen Syntheseöle gegenüber Mineralölen beispielsweise folgende Vorteile auf: hohe Temperaturstabilität, Langlebigkeit, gutes Tieftemperatur-Fließverhalten, hoher Viskositäts-Index (VI), geringer Reibungsverlust, geringe Flüchtigkeit (vgl. hierzu Kirk-Othmer, Vol. 12, Seiten 712 bis 733, J. Wiley, 1980). Die gebräuchlichen Syntheseöle gehören verschiedenen Substanzklassen an, neben Polyethern, Estern (von ein- und mehrbasischen Carbonsäuren mit ein- und mehrbasischen Alkoholen), Phosphorsäure- und Phosphonsäureester, Silikonen, Silikateestern, Polyhalogenkohlenwasserstoffen und fluorierten Estern sind dies Polyolefine und Alkylaromaten.

Von besonderer Bedeutung sind Polymerisate mit verschiedenen Anteilen an α -Olefinen, insbesondere α -Olefine mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, die beispielsweise mittels Ziegler-Natta-Katalyse oder ionischer Polymerisation hergestellt werden können, wegen ihrer guten VI- und Stockpunkt-Werte. Gemische derartiger α -Olefinpolymere, insbesondere α -Olefinoligomere, mit Esterölen weisen eine im Vergleich zu den reinen Komponenten bessere Mischbarkeit mit polaren Additiven auf. Weiterhin sind Cooligomere bzw. Copolymere von α -Olefinen mit (Meth)acrylsäureestern als Mineralöladditive auf das Interesse der Technik gestoßen. Durch das copolymerisierte α -Olefin wird die thermische Stabilität der Additive im Vergleich zu den reinen Polymethacrylat-Polymeren stark verbessert.

US 4 419 106 beschreibt Ölzubereitungen, die ein Kohlenwasserstofföl und einen Anteil an einem Pour Point Depressant (Stockpunktverbesserer) bestehend aus einem Copolymerisat aus etwa 10 bis 90 Gew.-% Alkylacrylateinheiten enthaltend 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest und 90 bis 10 Gew.-% α -Olefinen mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen mit einem mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_w$, wie es beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie oder durch Lichtstreuung bestimmbar ist, von 10^3 bis 10^5 Dalton, besitzen.

Oligomere VI-Verbesserer bestehend aus drei Monomergruppen werden in US 3 968 148 bzw. DE-A 22 43 064 beschrieben. Sie bestehen aus etwa 10 bis 90 Gew.-% eines 1-Alkens mit 4 bis 32 Kohlenstoffatomen, etwa 1 bis 35 Gew.-% eines oder mehrerer Alkyl(meth)acrylsäureester mit 8 bis 34 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und etwa 1 bis 35 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylester der (Meth)acrylsäure oder homologer, endständig ungesättigter Carbonsäuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest. Das Molekulargewicht derartiger Oligomere liegt bevorzugt bei $M_n = 10^3$ bis 4×10^3 Dalton, wobei der erreichte enge Molekulargewichtsbereich und die hohe Einheitlichkeit der Produkte betont wird.

In US 4 009 195 wird ein Oligomerisierungsverfahren beschrieben, bei dem C1- bis C4-Alkylester der (Meth)acrylsäure in Anteilen von 1 bis 35 Gew.-% neben (Meth)acrylsäureestern von C8- bis C34-Alkanolen in Anteilen von 1 bis 45 Gew.-% kontinuierlich und gleichzeitig zu einem Gemisch von Polymerisationsinitiatoren und 10 bis 90 Gew.-% eines 1-Alkens mit 4 bis 32 Kohlenstoffatomen derart zugesetzt werden, daß das im wesentlichen sofort eintretende molare Verhältnis von Säurederivaten zu 1-Alken im Reaktionsansatz relativ konstant im Bereich zwischen 10^{-3} und 0,2 gehalten wird, wobei der Zusatz bei einer Temperatur erfolgt, welche die Oligomerisation nicht beeinträchtigt.

US 3 994 958, die aus derselben Prioritätsanmeldung wie US 4 009 195 hervorgegangen ist, beschreibt Oligomere gemäß US 4 009 195, die mit Alkylendiaminen zur Reaktion gebracht werden, um zu dispergierwirksamen VI-Verbesserern zu kommen.

Weiter werden in DE-A 32 23 694 Copolymerisate aus α, β -ungesättigten Dicarbonsäureestern mit α -Olefinen beansprucht. Dabei enthalten die α, β -ungesättigten Dicarbonsäureester definitionsgemäß als Alkoholkomponente geradkettige oder verzweigte Monoalkohole mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und die α -Olefine weisen 10 bis 16 Kohlenstoffatome auf. Gegebenenfalls sind die Copolymerisate vernetzt, wobei ihr Pour Point zwischen 0 und -60 Grad C liegen soll.

DE-A 32 45 298 beschreibt Copolymerisate mit Isocyanat-Gruppen im Molekulargewichtsbereich von 500 bis 10^4 Dalton, die durch Lösungspolymerisation von C1- bis C20-Alkylestern der (Meth)acrylsäure, α -

Olefinen mit 1-Alkenylisocyanaten hergestellt werden können.

In US 4 526 950 wird ein Herstellungsverfahren für Copolymerisate beschrieben, bei dem ausgehend von mindestens einem -Olefin mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen und mindestens einer ungesättigten Carbonsäure bzw. deren Derivate, die mit den α -Olefinen copolymerisierbar sind, in Gegenwart eines radikalischen Polymerisationsinitiators 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 US-A 1 135 752 Copolymerisate aus Decylmethacrylat und 1-Tetradecen mit einem Molekulargewicht zwischen 8 000 und 13 000 Dalton als Schmierölverdicker beansprucht.

Aus EP-A 217 602 sind Öladitive auf Basis von Ethylencopolymerisaten beispielsweise mit ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. deren Estern bekannt, die ein Molekulargewicht $M_n < 1\,000$ Dalton besitzen.

In US 4 956 122 werden Schmierölzusammensetzungen beschrieben, die aus Polyalphaolefinen (PAO), synthetischen Kohlenwasserstoffen, Estern von Carbonsäuren und ggfs. weiteren Additiven bestehen. Die Mischungen weisen eine gute Scherstabilität, gute Oxidationsstabilität sowie gutes Viskositäts-Temperaturverhalten auf und können als Getriebeöl-, Motorenöl- und Hydrauliköl-Formulierungen verwendet werden.

DE-A 40 25 494 beschreibt Syntheseöle enthaltend neben den üblichen Bestandteilen 5 bis 100 Gew.-% Cooligomere, die aus 0 bis 75 Gew.-% mindestens eines 1-Alkens mit 4 bis 32 Kohlenstoffatomen im Molekül, 20 bis 100 Gew.-% eines Alkyl(meth)acrylats mit einem unverzweigten und/oder verzweigten Alkylrest oder einen Cycloalkylrest mit 4 bis 32 Kohlenstoffatomen und 0 bis 65 Gew.-% eines (Meth)acrylsäureesters mit hydroxylgruppenhaltigem oder ethergruppenhaltigem Esterrest aufgebaut sind. Ein Verfahren zur Herstellung dieser Cooligomere wird in DE-A 40 25 493 beschrieben.

Aufgabe und Lösung

Wie im vorstehenden Stand der Technik ausgeführt, werden (Meth)acrylat/ α -Olefin-Oligomere bevorzugt als Mineralöl-Additive eingesetzt, wobei bisher kein technologischer Zusammenhang mit sogenannten "Syntheseölen" bestand. Syntheseöle des Standes der Technik sind gewöhnlich aus Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Oligomeren von 1-Decen, und/oder Estern, beispielsweise Dicarbonsäureestern, aufgebaut (vgl. hierzu z.B. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 20, Seiten 503 bis 530, Verlag Chemie, 1981).

Beide oben genannten Substanzklassen weisen jedoch Nachteile auf. Die Polyolefine zeigen aufgrund ihrer unpolaren Struktur eine zu geringe Löslichkeit, wenn sie zusammen mit polaren Komponenten, wie beispielsweise Metall-haltige DI-Pakete (Detergen inhibitors), EP-Additive (Extreme pressure) und AW-Additive (Anti wear), eingesetzt werden sollen.

Die Ester weisen aufgrund ihrer polaren Struktur bekanntermaßen gravierende Nachteile auf, wie beispielsweise mangelnde Mischbarkeit mit Mineralölen und nicht mineralölbasischen unpolaren Grundölen sowie schlechte Dichtungsverträglichkeit. Darüber hinaus ist die Esterfunktion hydrolyseempfindlich, mit dem möglichen Ergebnis, daß die Korrosion von Metallteilen gefördert wird. Die bisherigen Versuche, die genannten Nachteile durch Abmischungen von Kohlenwasserstoffen mit Estern zu kompensieren, waren immer mit beträchtlichem Entwicklungsaufwand verbunden.

Die in DE-A 40 25 494 beschriebenen Cooligomeren sind Syntheseölbestandteilen des Standes der Technik vergleichbar in Bezug auf Kenndaten wie Viskositäten, VI-Index, Tieftemperatur-Verhalten, Verdampfungs- und Oxidationsstabilität und weitere praxisrelevante Eigenschaften.

Gegenüber dem vorher beschriebenen Stand der Technik weisen sie jedoch folgende Vorteile auf. Aufgrund der Kombination von polaren mit unpolaren Monomeren gibt es keine Mischbarkeitsprobleme mit Mineralölen, Poly- α -olefinen (PAO), Estern oder anderen Grundflüssigkeiten sowie keine Löslichkeitsprobleme mit Additiven. Syntheseöl-Aufmischungen der o.g. Cooligomeren, beispielsweise mit Polyolefinen und/oder Estern, weisen einen deutlich gegenüber den Einzelkomponenten erhöhten VI-Index und deutlich niedrigere Tieftemperatur-Viskositäten, als es z.B. mit synthetischen Kohlenwasserstoffen möglich ist, auf. Das hat zur Konsequenz, daß die Kenndaten für die verschiedenen Mineralölspezifikationen ohne oder mit einem geringeren Anteil an hochmolekularen VI-Verbesserern erreichbar sind, wodurch sich Vorteile bei der Scherstabilität ergeben. Weiterhin wird die Gefahr der Bildung von Ablagerungen verringert.

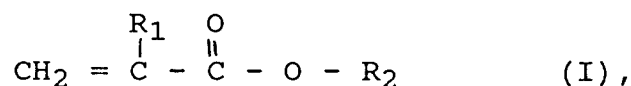
Es wurde nun gefunden, daß die in DE-A 40 25 494 allgemein beschriebenen Cooligomeren für ganz bestimmte Verhältnisse der Comonomeranteile A): 1-Alken mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen im Molekül und B): (Meth)acrylsäureester mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen im Esterrest in Abmischungen mit üblichen Syntheseölbestandteilen über die in DE-A 40 25 494 dargestellten Vorteile hinaus solchermaßen scherstabil sind, daß die Syntheseölformulierungen bei Schergefällen bis zu 10^7 s^{-1} und im Temperaturbereich

zwischen 20 und 200 Grad C streng Newton'sches Fließverhalten aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Syntheseöle, enthaltend neben den üblichen Bestandteilen 5 bis 40 Gew.-% Teile Cooligomere CM, aufgebaut aus:

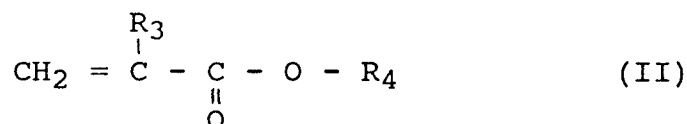
A) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines 1-Alkens mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen im Molekül und

B) 50 bis 95 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters der Formel I

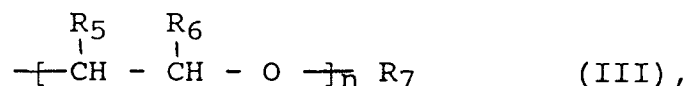


worin R₁ für Wasserstoff oder Methyl und R₂ für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest oder Cycloalkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Diese Syntheseöle weisen im Temperaturbereich zwischen 20 und 200 Grad C und bei Schergefällen von bis zu 10⁷ s⁻¹ ein streng Newton'sches Viskositätsverhalten auf, d.h. die Viskosität bleibt bei Schergefällen zwischen 10 und 10⁷ s⁻¹ konstant. Gegebenenfalls können die Cooligomeren CM in Anteilen von 0 bis 50 Gew.-% weitere (Meth)acrylsäureester der Formel II:



enthalten, worin R₃ für Wasserstoff oder Methyl und R₄ für einen mit mindestens einer Hydroxylgruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen Rest der Formel III steht:



worin R₅ und R₆ für Wasserstoff oder Methyl, R₇ für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und n für eine ganze Zahl von 1 bis 60 steht, mit der Maßgabe, daß, wenn n für 1 steht, R₇ gleichzeitig ausschließlich für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen steht.

Die Cooligomeren CM

Die mittleren Molekulargewichte Mw (Gewichtsmittel) der erfindungsgemäßen Cooligomeren CM liegen im Molekulargewichtsbereich von 10³ bis 5 x 10⁴ Dalton, vorzugsweise zwischen 1,5 x 10³ und 2,5 x 10⁴ Dalton, besonders vorzugsweise zwischen 1,5 x 10³ und 2 x 10⁴ Dalton, (Bestimmung von Mw durch Gelpermeationschromatographie, vgl. H.F. Mark et. al., Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 10, Seiten 1 bis 19, J. Wiley, 1987). Die Bestandteile A), B) und gegebenenfalls C) in den Cooligomeren CM sollen sich zu 100 Gew.-% ergänzen.

Beispielhaft für Vertreter der Komponente A) seien etwa genannt:

Octen-1, Nonen-1, Decen-1, Undecen-1, Dodecen-1, Tridecen-1, Tetradecen-1, oder verzweigt-kettige Alkene wie Vinylcyclohexan, 3,3-Trimethyl-penten-1, 4,4,5,5-Tetramethyl-hexen-1 oder dergleichen.

Ferner eignen sich 1-Alkene mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen, die bei der Polymerisation von Ethylen, Propylen oder Mischungen davon anfallen, wobei diese Edukte ihrerseits aus hydrogecrackten Materialien gewonnen werden.

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

Die Komponente B) kann beispielsweise aus folgenden Monomeren bestehen:

Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Hexylacrylat, Heptylacrylat, Octylacrylat, Nonylacrylat, Decylacrylat, Isodecylacrylat, Undecylacrylat, Dodecylacrylat, Tridecylacrylat, Tetradecylacrylat, Pentadecylacrylat, Hexadecylacrylat, Heptadecylacrylat, Octadecylacrylat, Oleylacrylat, Nonadecylacrylat, Eicosylacrylat bzw. die entsprechenden Methacrylate. Hervorgehoben seien Alkylmethacrylate mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest mit einem höheren Iso-Anteil. Erwähnt seien beispielsweise C12- bis C15-Alkylester der Methacrylsäure mit ca. 60 bis 90 % Iso-Anteil sowie Isodecylmethacrylat, wobei sich ein hoher Verzweigungsgrad günstig auf das Tieftemperaturverhalten der Cooligomeren CM inclusive des Stockpunkts auswirkt und eine gewisse Verteilung der Kohlenstoffatom-Zahl das Viskositäts-Temperatur-Verhalten verbessert.

Beispielhaft für Vertreter der im Cooligomer C ggfs. enthaltenen Komponente C seien einmal diejenigen mit einer OH-Gruppe im Alkylrest, insbesondere mit solcher in - Stellung des Alkylrestes, genannt, z.B. das 2-Hydroxyethylmethacrylat und das -acrylat, das 3-Hydroxypropylmethacrylat und -acrylat, weiter das 2-Hydroxypropylmethacrylat und -acrylat, die Gemische von 2- und 3-Hydroxypropylmethacrylaten und -acrylaten, oder das 4-Hydroxybutylmethacrylat und das -acrylat.

Als weitere Vertreter der Komponente C, in denen R₄ für einen mehrfach alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten Rest steht, werden verwendet beispielsweise 2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl-methacrylat und -acrylat oder (Meth)acrylsäureester von Alkoholen aus ethoxylierten C₁- bis C₁₈-Fettalkoholgemischen mit mittleren Ethoxyierungsgraden von 1 bis 60, z.B. mit einem mittleren Ethoxyierungsgrad 11 bzw. 25, ausgehend von entsprechenden industriellen Produkten, wie z.B. Carbowax ®- und Marlipal ®-Typen, so z.B. die Methacrylsäureester von Carbowax ® 550, Marlipal ® 1618/11, Marlipal ® 1618/25, Marlipal ® 013/200, Carbowax ® 2000 und Carbowax ® 750.

Die Cooligomeren CM lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen durch radikalinduzierte Polymerisation herstellen, beispielsweise durch thermische Polymerisation oder durch Zugabe eines geeigneten Initiators bzw. eines Redoxsystems. Die Polymerisation kann sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit geeigneter Lösungsmittel erfolgen. Es können demnach alle herkömmlichen als Polymerisationsmedien ausgewiesenen Lösungsmittel verwendet werden, sowie auch Mineralöle, Poly- α -olefine (PAO), Esteröle oder bereits hergestelltes Oligomer. Dabei kann beispielsweise das 1-Alken (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 von 120 bis 180 Grad C, als zweckmäßiger Bereich gelten. Dazu gibt man im gleichen Temperaturbereich, vorzugsweise im Zulauf über einen gewissen Zeitraum, beispielsweise 0,25 bis 10 Stunden, die Komponente B) bzw. gegebenenfalls die Komponenten B) + C) in den dafür vorgesehenen Anteilen zu. Zweckmäßig läßt man noch einige Zeit, in der Regel einige Stunden - als Anhalt seien 6 Stunden genannt - im Batch auspolymerisieren. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, den Polymerisationsinitiator während der gesamten Reaktion zuzusetzen, z.B. portionsweise in etwa dreißigminütigen Abständen oder auch kontinuierlich nach Art eines Zulaufverfahrens. Als Initiatoren kommen an sich bekannte Radikalstarter infrage (vgl. hierzu Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 12, Seiten 355 bis 373, J. Wiley, 1981). Die insgesamt verwendeten Initiatormengen liegen in der Regel im Bereich 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Zweckmäßig werden Initiatoren gewählt, deren Zerfallcharakteristika den Polymerisationsmodalitäten angepaßt sind. Als Richtwert sei eine Halbwertszeit des Initiators (in Benzol) bei der Reaktionstemperatur von etwa 0,25 Stunden genannt. Dazu gehören beispielsweise peroxidische Initiatoren, wie etwa Di-tert.-Butylperoxid. Als Anhalt sei wiederum die Zugabe von 10^{-3} bis 5×10^{-3} mol Initiator pro Portion bei portionsweiser Zugabe angegeben. Als Folge tritt eine weitgehende Umsetzung der Monomeren, beispielsweise um 98 %, ein, so daß sich in vielen Fällen eine Abtrennung der Monomeren erübrigt. Sind die Anforderungen, z.B. an den Flammpunkt, hoch, muß das Restmonomere entfernt werden.

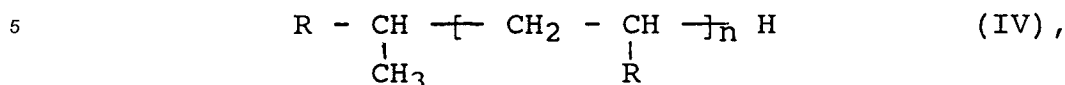
Die Oligomeren CM stellen im allgemeinen farblose, ölige Flüssigkeiten dar, die sich vollständig mit Mineralölen, PAO und Esterölen mischen.

Die weiteren Bestandteile der Syntheseöle

Für die weiteren Bestandteile der erfindungsgemäßen Syntheseöle kommen beispielsweise die in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 14, Seiten 496 bis 501 (J. Wiley, 1981) beschriebenen infrage.

Von der Technik bevorzugt sind insbesondere Polyalphaolefine (PAO) sowie organische Ester (OE), wie Dicarbonsäure- und Polyolester (vgl. E.I. Williamson, J. Synth. Lubr. 2(4), Seiten 329 bis 341; 3(1), Seiten 45 bis 53 (1987); A. Plagge, Tribologie und Schmierungstechnik 34, Seiten 148 bis 156 (1987); Ullmann, 4. Aufl., Bd. 20., loc.cit, Seiten 514 bis 821).

Ausgangsmaterialien für die PAO sind primär Crack-Olefine, vorwiegend mit einem Siedepunkt zwischen 30 und 300 Grad C. Die PAO entsprechen in der Regel der allgemeinen Formel IV:



- 10 worin R für einen Alkylrest, insbesondere mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, bei einem mittleren Molekulargewicht von gewöhnlich 3×10^2 bis 6×10^3 Dalton. Als organische Ester (OE) seien einerseits die Ester von Dicarbonsäuren mit 3 bis 17 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise der Adipinsäure, Azelainsäure oder der Sebacinsäure mit primären Alkoholen genannt, wobei als wichtigste Alkoholkomponenten in diesem Fall Polyalkylenglykole zu nennen sind, andererseits die Monocarbonsäureester, insbesondere die
- 15 Ester von C6- bis C22-Carbonsäuren mit insbesondere verzweigten Alkoholen, speziell solchen mit einem Neopentyl-Gerüst wie Neopentylalkohol, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit. Die OE-Öle 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. OE, die als Syntheseölbestandteile Verwendung finden, weisen typischerweise bei 100 Grad C
- 20 kinematische Viskositäten von 2 bis 500, vorzugsweise zwischen 2 und 20 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ auf.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

- Die erfindungsgemäßen Cooligomeren weisen aufgrund der Kombination von polaren mit unpolaren
- 25 Monomeren eine ausgezeichnete Mischbarkeit mit Mineralölen, Polyalphaolefinen (PAO), organischen Estern (OE) oder anderen Grundflüssigkeiten sowie eine gute Verträglichkeit (Mischbarkeit) mit weiteren Öladditiven auf.

- Das Dichtungsverhalten ist absolut neutral. Elastomere, wie beispielsweise Fluor-, Acrylat- oder Nitril-Butadien-Kautschuke, werden nicht angegriffen. Korrosion aufgrund Säurebildung kann bei den (Meth)-
- 30 acrylsäureester-Comonomeren ebenfalls ausgeschlossen werden.

- Syntheseölaufmischungen der Cooligomeren CM, beispielsweise mit PAO und/oder OE, weisen einen gegenüber den Einzelkomponenten deutlich erhöhten VI-Index auf, was auf den Einfluß der Cooligomeren zurückzuführen ist. Desweiteren bewirkt die Cooligomer-Komponente deutlich niedrige Tieftemperatur-Viskositäten als sie beispielsweise mit synthetischen Kohlenwasserstoffen möglich sind. Das Verhalten bei
- 35 starker thermo-oxidativer Belastung ist trotz der teilweise vorhandenen Rest-Doppelbindungen ausgezeichnet.

- Die Cooligomer-haltigen Formulierungen weisen ein gutes Demulgierverhalten auf, auch nach starker thermooxidativer Belastung. Das Luftabscheidevermögen o.g. Formulierungen ist dem reiner Poly(meth)-acrylsäurealkylester deutlich überlegen.

- 40 Cooligomere CM, die gemäß Anspruch 2 eine weitere Comonomer-Komponente C aufweisen, besitzen eine gute Dispergierwirkung beispielsweise für Schwarzschlamm, wobei aufgrund der sauerstoffhaltigen dispergierenden Gruppe



- Dichtungsprobleme vermieden werden und keine Einbußen in der Scherstabilität der Aufmischungen auftreten, wie dies beispielsweise bei der Verwendung von hochmolekularen VI-Verbesserern der Fall ist.
- 50 Dies hat zur Konsequenz, daß die Kenndaten für verschiedene Mineralölspezifikationen ohne oder mit einem deutlich geringeren Anteil an hochmolekularen VI-Verbesserern erreichbar sind. Unter hochmolekularen VI-Verbesserern sind insbesondere Polymerisate zu verstehen, wie sie beispielsweise im Stand der Technik beschrieben werden und die im allgemeinen mittlere Molekulargewichte M_w von über 3×10^4 , vorzugsweise von über 5×10^4 Dalton besitzen. Damit wird die Möglichkeit von Ablagerungen im Schmierbereich deutlich reduziert, was insbesondere bei der Schmierung von Verbrennungsmaschinen von
- 55 großem Vorteil ist.

Überraschenderweise weisen Syntheseöle, die die erfindungsgemäßen Cooligomeren CM enthalten in Temperaturbereichen zwischen 20 und 200 Grad C und in Schergefällen von bis zu 10^7 s^{-1} ein streng

Newton'sches Viskositätsverhalten auf. Die VI-Indices der Abmischungen liegen sehr hoch, bevorzugt über 150 (errechnet aus den kinematischen Viskositäten bei 40 und 100 Grad C) und besonders bevorzugt über 180. Damit können erfindungsgemäße Syntheseöle eingesetzt werden als:

- * hoch belastbare Mehrbereichs-Motorenöle
- * Getriebeöle, die ausgesprochen gute Scherstabilität, gutes Demulgierverhalten, gutes Synchronisationsverhalten und gutes Luftabscheidevermögen aufweisen
- * Hydrauliköle mit guter Kraftübertragung (= geringer Kompressibilität), neutralem Dichtungsverhalten, äußerst geringer Korrosivität und großem Temperaturbereich in der Anwendung.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

- Die physikalischen Daten wurden anhand folgender Normen ermittelt (vgl. hierzu z.B. Kirk-Othmer, loc.cit., Vol. 14, Seiten 477 bis 526):

Kinematische Viskosität :	im Ubbelohde-Viskosimeter nach DIN 51 562 bzw. ASTM D 445
VI-Index:	Errechnet nach ASTM D 2270 aus der kinematischen Viskosität des Grundöls bei 40 und 100 Grad C.
Stockpunkt:	nach DIN 51 583; ASTM D97
mittleres Molekulargewicht M_w :	durch Gelpermeationschromatographie (PMMA als Standard)
Uneinheitlichkeit U :	= $M_w/M_n - 1$
Bromzahl:	nach DIN 51 774
Noack-Zahl:	nach DIN 51 581

BEISPIELE

Beispiel 1

- Herstellung des Cooligomeren CM

200 g 1-Decen werden im Reaktionsgefäß auf 140 Grad C erhitzt. Ein Gemisch aus 400 g Isodecylmethacrylat und 400 g C12-C15-Alkylmethacrylat mit 60 % Iso-Anteil wird während 5 Stunden zulaufen gelassen. Nach Ende des Zulaufs wird noch 6 Stunden im Batch auspolymerisiert. Während der gesamten Reaktionszeit von 11 Stunden wird mit Ausnahme der letzten Stunde Initiator in Form eines zweiten Zulaufs zugegeben (hier z.B. tert.-Butylperbenzoat o.a., Gesamtmenge 2,2 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, Polyolefinen oder Esterölen mischbar ist.

- $M_w = 2,5 \times 10^4$ Dalton, U = 3,74, Stockpunkt ASTM D97: -18 Grad C, Noack-Zahl: < 5 Gew.-%.

Beispiel 2

Newton'sches Verhalten von Cooligomer CM in organischem Ester (= Syntheseöl)

Die dynamische Viskosität η ist bis zu einem Gehalt an Cooligomeren CM von 35 Gew.-% in Esteröl (Trimethyladipinsäureoctyldecylester) meßbar unabhängig vom Schergefälle, wie in Diagramm 1 ersichtlich (Messung nach DIN 51 382 bzw. nach ASTM-D 3945).

- Beispiel 3

Tieftemperaturverhalten von Cooligomer CM in Esteröl

Das Tieftemperaturverhalten des erfindungsgemäßen Syntheseöls wurde im "Cold-Cranking-Simulator" nach ASTM D 2602 bestimmt und mit einem Gemisch aus Esteröl und Polyalphaolefin (PAO 100 : 1-Decen-Oligomer mit kinemat. Viskosität ca. $100 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 100 Grad C) verglichen. Bei gleicher kinematischer Viskosität ν bei 100 Grad C liegt die dynamische Viskosität η bei -25 Grad C des erfindungsgemäßen Syntheseöls um etwa 45 % unter der eines vergleichbaren Syntheseöls bestehend aus Esteröl und PAO 100 (Diagramm 2).

Beispiel 3

Anwendung des Syntheseöls als Motorenöl

- 5 Zur Überprüfung der Eignung des Cooligomers CM als Syntheseölbestandteil für Motorenöle wurden unter Beachtung der VW-Spezifikation VW TI 505.00 HT/HS $\geq 3,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 150 Grad C und einer Scherrate $\dot{\gamma} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ verschiedene SAE-Klassen eingestellt, wobei hier die Vorteile durch das newtonsche Verhalten voll zum Tragen kommen. Tabelle 1 zeigt eine Eigenschaftsübersicht und einen Vergleich mit einem kommerziellen Produkt:

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

TABELLE 1:

Formulierung	HS/HT (mPa s)	$\left(\frac{\text{mm}^2}{\text{s}}\right)$ 100°C	$\left(\frac{\text{mm}^2}{\text{s}}\right)$ 40°C	VI	n (mPa s) bei -25°C	Stock- punkt (°C)	Scherver- lust DIN51382	SAE-Klasse
Kommerzielles Produkt	4,24	17,04	109,4	171	2 950	--	--	5W - 50
15,0 % "CM"								
12,5 % DI SG/CD	3,50	9,23	45,0	194	2 030	< -63	0 %	0W - 30
77,5 % VBS 11-104								
8,0 % "CM"								
12,5 % DI SG/CD	3,54	10,58	64,6	154	4 000	< -63	0 %	10W - 30
79,5 % PAO 6								
10,0 % "CM"								
12,5 % DI SG/CD	3,49	10,59	61,2	164	3 400	--	0 %	5W - 30
15,0 % VBS 11-126								
62,5 % PAO 6								
12,0 % "CM"								
10,5 % DI SG/CD	3,45	10,14	59,3	160	3 100	--	0 %	5W - 30
15,0 % VBS 11-126								
62,5 % PAO 6								

DI SG/CD: Dispergator/Inhibitor-Paket, das den Anforderungen nach AP SG/CD entspricht

VBS 11-126: Drivolan^R D8 (Hüls AG): Dodecandisäuredi-2-ethyl(hexyl)ester

VBS 11-104: Divolan^R TMA 810 (Hüls AG): Trimethyladipinsäureoctyldecylester

PAO 6: 1-Decen-Oligomer mit kinemat. Viskosität $6 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 100 Grad C

Beispiel 4

Einsatz der erfindungsgemäßen Syntheseöle als Hydrauliköle

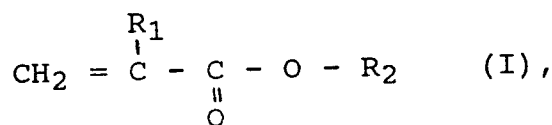
- 5 Aufgrund der hohen Viskosität des Cooligomers CM können für die erfindungsgemäßen Syntheseöle problemlos die höchsten ISO VG-Klassen eingestellt werden. Selbst die hochviskosen Formulierungen besitzen gute Tieftemperatur-Viskositäts-Eigenschaften. Tabelle 2 zeigt dies für Formulierungen Esteröl mit Cooligomer CM:

TABELLE 2

ISO-VG-Klasse	Anteilen im Esteröl (Gew.-%)	Kinemat (mm ² s ⁻¹) 100 ° C	Viskosität bei 40 ° C	0 ° C	-20 ° C	VI	Stockpunkt [° C]
ISO22	8	5.30	21.7		640	193	-66
ISO46	22	9.96	47.4		1,755	204	-63
ISO100	35	17.86	99.4		4,750	199	-57
ISO150	42	24.60	152.9		8,900	194	-54
ISO220	48	32.50	221.1		14,800	192	-51
ISO320	55	45.20	344.3	3,260		190	-48
ISO460	60	56.75	471.4	6,730		189	-51
ISO680	65	72.64	660.0	10,790		189	-45
ISO1000	71	94.00	945.0	16,181		189	-39
ISO1500	76	127.80	1460.0	25,134		190	-36

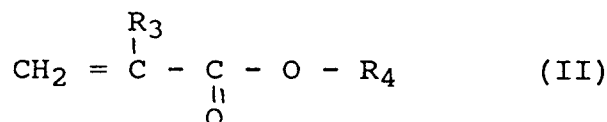
Patentansprüche

1. Verfahren zur Schmierung von Maschinenbauteilen, dadurch gekennzeichnet, daß Syntheseöle enthaltend neben den an sich üblichen Bestandteilen 5 bis 50 Gew.-Teile Cooligomere CM aus Alkyl(meth)acrylaten und 1-Alkenen eingesetzt werden, wobei die Cooligomeren CM aufgebaut sind aus
- A) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines 1-Alkens mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen im Molekül und
- B) 50 bis 95 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters der Formel I:

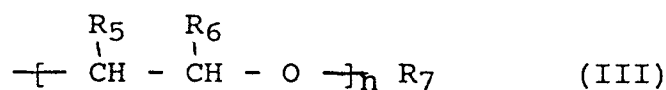


worin R₁ für Wasserstoff oder Methyl und R₂ für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest oder Cycloalkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen im Esterrest steht, wobei die Syntheseöle im Temperaturbereich von 20 bis 200 Grad C und bei Schergefällen von 10 bis 10⁷ reziproken Sekunden Newton'sches Viskositätsverhalten aufweisen.

2. Verfahren zur Schmierung von Maschinenbauteilen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Cooligomeren CM neben den Monomer-Komponenten A) und B)
- C) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters der Formel II



enthalten, worin R₃ für Wasserstoff oder Methyl und R für einen mit mindestens einer Hydroxylgruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen Rest der Formel III steht:



worin R₅ und R₆ für Wasserstoff oder Methyl, R₇ für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und n für eine ganze Zahl von 1 bis 60 steht, mit der Maßgabe, daß wenn n für 1 steht, R₇ gleichzeitig ausschließlich für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, daß sich die Monomeren A), B) und C) in den Cooligomeren CM zu 100 Gew.-% ergänzen.

3. Verfahren zur Schmierung von Maschinenbauteilen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Maschinenbauteile ausgewählt sind aus der Gruppe der Verbrennungsmotoren, der Schaltgetriebe oder der Hydraulikbauteile.

4. Verfahren zur Schmierung von Maschinenbauteilen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Maschinenbauteile ausgewählt sind aus der Gruppe der Dieselmotoren.

DIAGRAMM 1

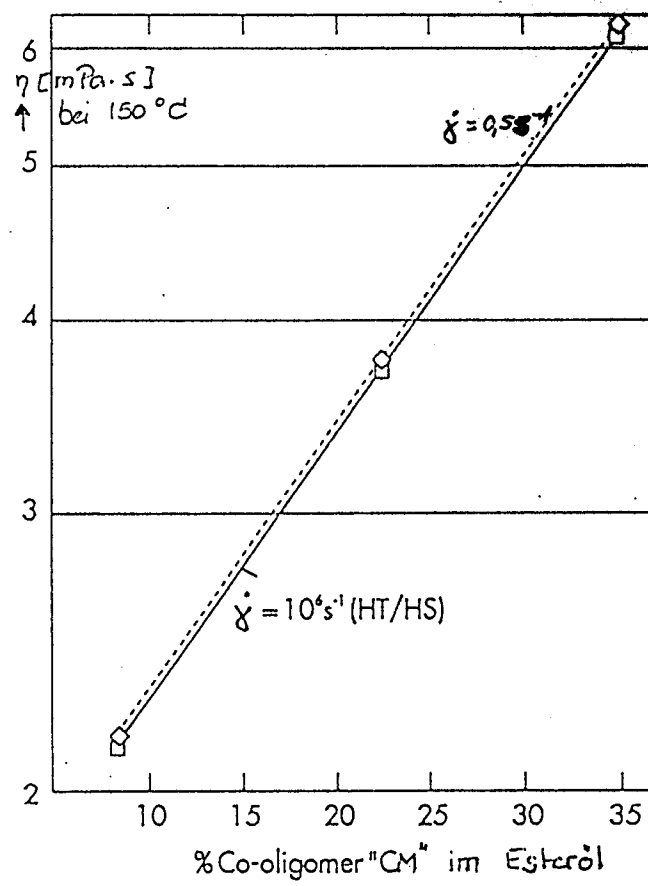
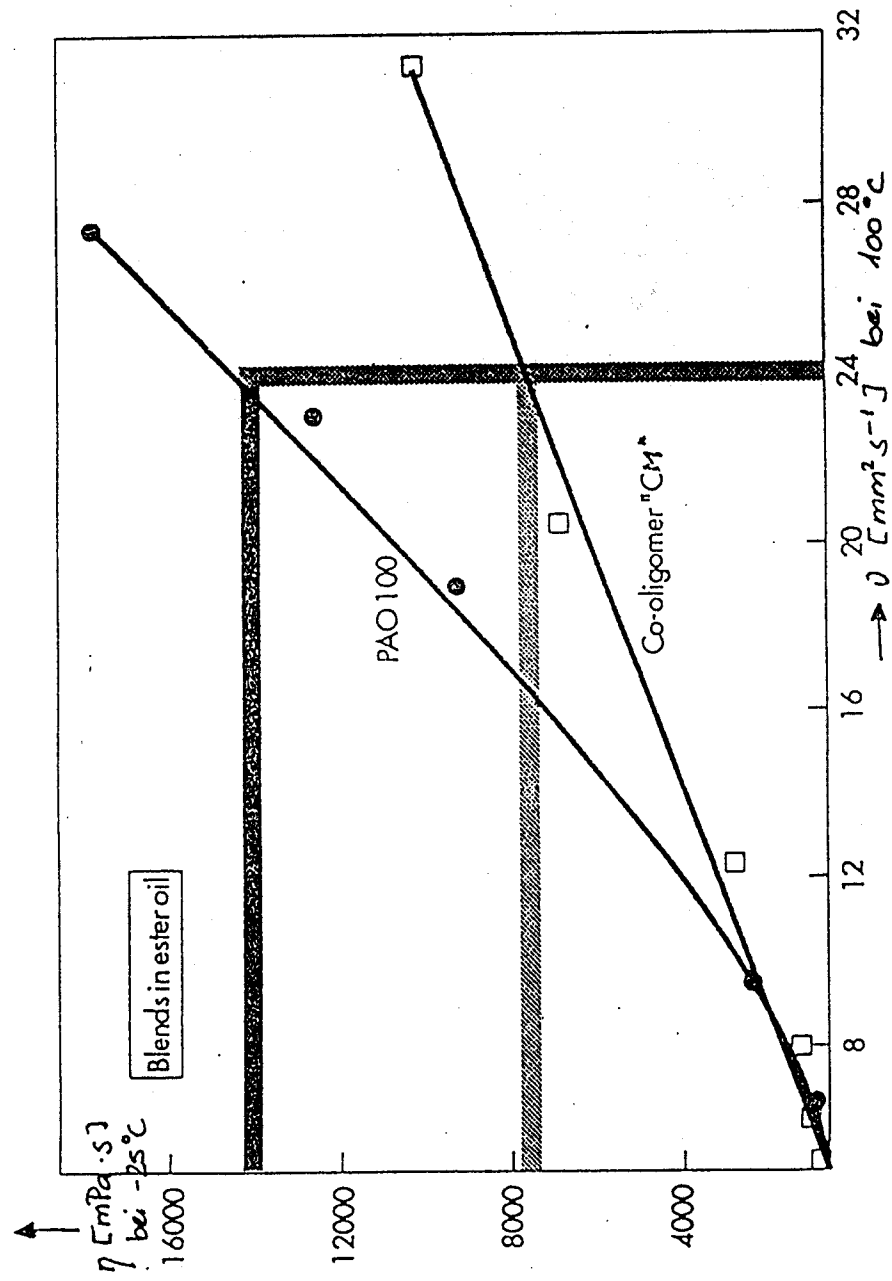


DIAGRAMM 2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 5894

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	EP-A-0 471 266 (RÖHM GMBH) * Seite 4, Zeile 39 - Seite 5, Zeile 14 * * Seite 6, Zeile 1 - Zeile 7 * * Seite 13, Zeile 23 - Zeile 25 * ---	1-4	C10M111/04 C10M145/14 C10M169/04 //(C10M111/04, 107:28) (C10M169/04, 105:36, 107:10, 145:14) (C10N40:04) (C10N40:08) (C10N40:25)
A	WO-A-9 013 620 (MOBIL OIL CORPORATION) * Seite 13, Zeile 3 - Zeile 16 * * Seite 15, Zeile 14 - Zeile 18 * ---	1-4	
A	FR-A-2 162 165 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY) * Seite 8; Tabelle 1 * ---	1	
A	WO-A-9 101 362 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) * Seite 8, Zeile 6 - Zeile 7 * * Seite 8, Zeile 19 - Zeile 23 * * Seite 13, Zeile 20 - Zeile 24 * * Seite 14, Zeile 7 * * Seite 18, Zeile 1 - Zeile 15 * ---	1	
A	EP-A-0 418 610 (RÖHM GMBH) ---		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
D,A	US-A-4 956 122 (R.F. WATTS) -----		C10M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06 JULI 1993	Prüfer HILGENGA K.J.
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			