

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 697 457 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.02.1996 Patentblatt 1996/08(51) Int. Cl.⁶: **C10M 161/00**
// (C10M161/00, 137:10,
143:00, 143:08, 145:14),
C10N30:00, C10N30:04,
C10N30:06, C10N40:25

(21) Anmeldenummer: 95111908.0

(22) Anmeldetag: 28.07.1995

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

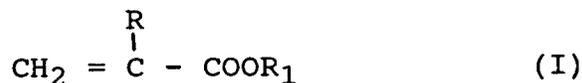
(30) Priorität: 03.08.1994 DE 4427473

(71) Anmelder: Röh m GmbH
D-64293 Darmstadt (DE)(72) Erfinder:
• Neudörf l, Peter, Dr.
D-64289 Darmstadt (DE)
• Pennewiss, Horst, Dr.
D-64289 Darmstadt (DE)
• Renner, Gerhard, Dr.
D-64347 Griesheim (DE)

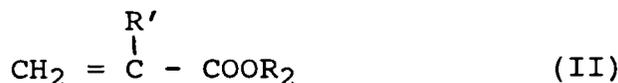
(54) Motorenöle mit hohem Dispergiervermögen und gutem Verschleisschutz

(57) Die Erfindung betrifft Polymeradditive enthaltend Motorenöle und Getriebeöle auf der Grundlage handelsüblicher SAE-Einbereichs- und Mehrbereichviskositätsklassen mit hohem Dispergiervermögen und gutem Verschleißschutz, wobei als Additive eingesetzt werden:

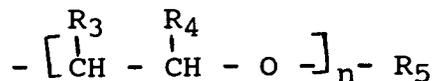
- α) an sich bekannte Heavy-duty-Additive (HD-Additive) mit einem Gehalt an Phosphor-Verbindungen,
β) als dispergierwirksame Polymerkomponente PC Cooligomere und/oder Copolymere aufgebaut aus Alkyl(meth)acrylaten der Formel I



worin R für Wasserstoff oder Methyl und R₁ für einen Alkylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen steht in Anteilen von 60 - 99,5 Gew.-Teilen (bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren in PC) und von mindestens einem funktionalisiertem Alkyl(meth)acrylat der Formel II



worin R' für Wasserstoff oder Methyl steht und R₁ für einen mit mindestens einer OH-Gruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen mehrfach alkoxylierten Rest

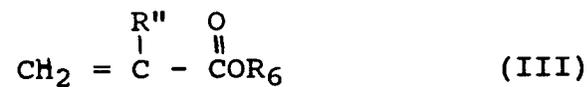


worin R₃ und R₄ Wasserstoff oder Methyl, R₅ einen Alkyl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 40 und n eine ganze Zahl von 1 bis 60 bedeutet und worin R₅ für Wasserstoff stehen kann, wenn n mindestens 2 ist in Anteilen von 0,5 - 40 Gew.-

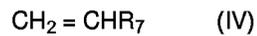
EP 0 697 457 A1

EP 0 697 457 A1

Teilen bezogen auf die Summe der Monomeren (I) und (II) und eines oder mehrere Monomeren der Formel III



worin R'' für Wasserstoff oder Methyl und R₆ für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, in Anteilen von 0 bis 20 Gew.-Teilen [bezogen auf die Summe der Monomeren (I) und (II)] und 1-Alkenen der Formel IV



worin R₇ für einen Alkylrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen steht [in Anteilen von 0 bis 50 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe der Monomeren (I) und (II)]

mit der Maßgabe, daß a) sich die Bestandteile der Formel I und II zu 100 Gew.-% ergänzen und daß b) der Gehalt an der Polymer-Additivkomponente PC in den additivierten Mineralölen im Bereich 0,5 bis 50 Gew.-% liegt und daß c) der Gehalt an Phosphor, in den additivierten Mineralölen den Wert 0,08 Gew.-% nicht überschreitet, eingesetzt werden.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft Motorenöle mit hohem Dispergiervermögen und gutem Verschleißschutz.

Stand der Technik

10 Beim Betreiben von Verbrennungsmotoren besteht die Tendenz zur Anreicherung Öl-unlöslicher Verbrennungsprodukte neben harz- bzw. asphaltartigen Oxidationsprodukten und sonstigen Verunreinigungen ("Schlämmen") in Motorölen (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A15, pp. 448 - 450, VCH 1990).

Schon frühzeitig hatte man erkannt, daß sich bei öllöslichen Polymer-Additiven durch Einbau oder Pfropfung "funktionaler" Monomere Dispergier- bzw. Detergenz-Wirkung erreichen läßt (vgl. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, pg. 315 - 316, Springer-Verlag 1967, DE-A 28 32 406, DE-A 25 56 080; DE-A 26 34 033; US-A 3 088 931, US-A 3 089 832, US-A 3 879 304, US-A 4 146 489 u.a.). Als sehr dispergierwirksam haben sich insbesondere die stickstoffhaltigen Polymeradditive erwiesen; allerdings läßt vielfach ihre Verschleißschutz-Wirkung zu wünschen übrig.

Diese sogenannten "Ashless Dispersants" werden daher in aller Regel gemeinsam mit weiteren, metallsalzhaltigen Additiven angewendet, die in Form von "Paketen" zum Einsatz kommen (vgl. W.J. Bartz, Additive für Schmierstoffe, S. 65 - 67, Curt R. Vincentz Verlag). Dabei spielen Zinkdialkyldithiophosphate (ZnDDP) als Antiverschleißwirkstoffe mit gleichzeitiger Antioxidantien- und Korrosionsinhibitoren-Wirkung eine besondere Rolle. Bei der Zersetzung derartiger metallsalzhaltiger Additive bildet sich naturgemäß Asche, die zusammen mit den Rückständen aus den Motorölen mit zunehmender Dauer zur Belastung für die Motoren werden.

Da die Praxis darauf bedacht ist, beide Typen, d.h. Polymeradditive und die als Pakete formulierten, metallsalzhaltigen Additive gemeinsam anzuwenden, kommt der Kompatibilität der beiden Additivtypen besondere Bedeutung zu. Stark polare, insbesondere basische Substitution der Additive kann ferner zu Problemen bei Dichtungsmaterialien führen.

Aufgabe und Lösung

30 Das Interesse der Technik wandte sich daher einer weniger polaren Substitution der Polymeradditive zu. Aus der US-A 3 198 739 sind Copolymerisate aus langkettigen (Meth)acrylsäureestern und w-Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure einerseits und α -Olefinen oder Vinyl- oder Allylestern bekannt, denen ausgezeichnete Detergenzwirkung zugeschrieben wird. Das US-Patent 3 001 942 hatte sich zur Aufgabe gesetzt, Schmieröladditive mit verbesserter Detergenzwirkung zur Verfügung zu stellen, bei denen Niederschläge von metallhaltiger Asche nicht auftreten. Sie bestehen aus Copolymerisaten langkettiger (Meth)acrylsäurealkylester mit den Monoestern von Polyoxy-1,2-alkylenglykolen mit niederen aliphatischen α,β -ungesättigten Monocarbonsäuren.

In dem französischen Patent FR-A 1 173 356 werden Additivzubereitungen beschrieben, die aus ethylenisch ungesättigten Monomeren mit 4 bis 30 aliphatischen Kohlenstoffatomen, aus Estern α,β -ungesättigter Mono- oder Di-Carbonsäuren mit Polyalkylenglykolen mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen und deren Alkylether und mit polaren Hydroxy- und/oder Aminogruppen substituierten Resten aufgebaut sind. Copolymerisate aus langkettigen (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylsäuremonoestern von mehrbasischen Alkoholen werden z.B. in US-A 3 377 285 und als β -Hydroxyethyl-ester in FR-A 2 069 681 bzw. GB-A 1 333 733 eingesetzt.

In der EP-B 0 418 610 (US-A 5 188 770) werden dispergierwirksame VI-Verbesserer enthaltend PAMA-Polymere (Polyalkyl(meth)acrylate) auf Basis von langkettigen Alkyl(meth)acrylaten und funktionalisierten (Meth)acrylsäurealkylestern aus der Gruppe der Hydroxyalkylester und der mehrfach alkoxylierten Alkylester in Kombination mit Olefincopolymerisaten und/oder HSD-Copolymeren und/oder hydriertem Polyisopren oder Polybutadien beschrieben.

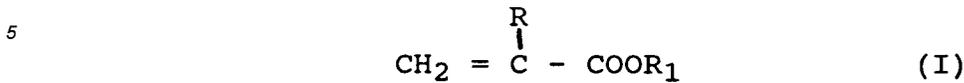
Es bestand nun die Aufgabe, additivierte Motorenöle mit hohem Dispergiervermögen und gutem Verschleißschutz zur Verfügung zu stellen, deren Gehalt an stickstoffhaltigen Dispergiermitteln und an aschebildenden phosphor- und metallsalzhaltigen Additiven wesentlich unterhalb der üblichen und empfohlenen Anwendungskonzentrationen liegt.

50 Es wurde nun gefunden, daß die Anforderungen der Technik sehr gut erfüllt werden durch die erfindungsgemäß additivierten Mineralöle.

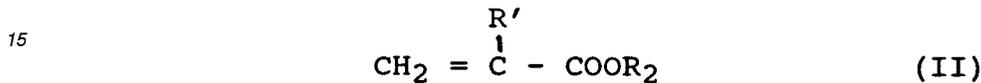
Die Erfindung betrifft somit Polymeradditive enthaltende Motoren- und Getriebeöle auf der Grundlage handelsüblicher SAE-Einbereichs- und Mehrbereichsviskositätsklassen mit hohem Dispergiervermögen und gutem Verschleißschutz, die als Additive

55 α) an sich bekannte Heavy-duty-Additive (HD-Additive) mit einem Gehalt an Zink-Verbindungen, insbesondere Zinkdialkyldithiophosphat (ZnDDP) als Antioxidans- und Verschleißschutzmittel (vgl. Erdgas und Kohle, Bd. 42 (10, pg. 402 - 404 (1989); Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 3rd. Ed. Vol. 14, pg. 492 - 493, J. Wiley 1981)

β) als dispergierwirksame Polymerkomponente PC Cooligomere und/oder Copolymere aufgebaut aus Alkyl(meth)acrylaten der Formel I



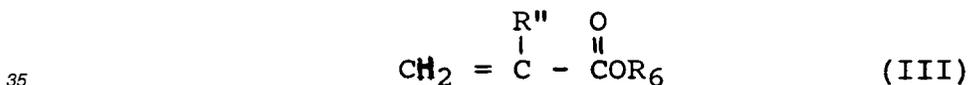
10 worin R für Wasserstoff oder Methyl und R₁ für einen Alkylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 22 Kohlenstoffatomen steht in Anteilen von 60 - 99,5 Gew.-Teilen (bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren in PC) und von mindestens einem funktionalisiertem Alkyl(meth)acrylat der Formel II



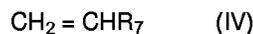
20 worin R' für Wasserstoff oder Methyl steht und R₂ für einen mit mindestens einer OH-Gruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen mehrfach alkoxylierten Rest



30 worin R₃ und R₄ Wasserstoff oder Methyl, R₅ einen Alkyl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40 bedeutet und worin R₅ für Wasserstoff stehen kann, wenn n mindestens 2 ist in Anteilen von 0,5 - 40 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe der Monomeren (I) und (II) und eines oder mehrere Monomeren der Formel III



40 worin R'' für Wasserstoff oder Methyl und R₆ für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, in Anteilen von 0 bis 20 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-Teilen, insbesondere 1 bis 12 Gew.-Teilen [bezogen auf die Summe der Monomeren (I) und (II)] und 1-Alkene der Formel IV



45 worin R₇ für einen Alkylrest mit 4 bis 40, vorzugsweise 4 bis 24 Kohlenstoffatomen steht [in Anteilen von 0 bis 50 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe der Monomeren (I) und (II)]
 mit der Maßgabe, daß a) sich die Bestandteile der Formel I und II zu 100 Gew.-% ergänzen und daß b) der Gehalt an der Polymerkomponente PC in den additivierten Mineralölen im Bereich 0,5 bis 50 Gew.-% liegt und daß c) der Gehalt an Phosphor, insbesondere in Form von Zinkdialkyldithiophosphat (ZnDDP) in den additivierten Mineralölen den Wert 0,1, vorzugsweise 0,08 Gew.-% nicht überschreitet. Die erfindungsgemäßen Cooligomeren CM liegen im Molekulargewichtsbereich 1 000 bis 25 000, vorzugsweise 1 500 bis 15 000 Dalton, die Copolymeren CP liegen im Molekulargewichtsbereich 30 000 bis 500 000, vorzugsweise 30 000 bis 150 000 Dalton (Bestimmung durch Gel-permeationschromatographie, vgl. H.F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science & Technology, Vol. 10, 1 - 19, J. Wiley 1987).

55 Von besonderem Interesse sind Cooligomere CM bzw. Copolymere CP, worin die Monomeren der Formel (I) aus (Meth)acrylsäureestern mit 6 - 24, vorzugsweise 8 - 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest bzw. aus Gemischen derselben besteht.

Genannt seien z.B. die Monomeren Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Isodecylacrylat, Tridecylacrylat,

Tetradecylacrylat, Pentadecylacrylat, Dodecylpentadecylacrylat, Hexadecylacrylat, Heptadecylacrylat, Octadecylacrylat, Cetylstearylacrylat, Oleylacrylat, Nonadecylacrylat, Eicosylacrylat, Cetyleicosylacrylat, Stearyleicosylacrylat, Docosylacrylat, Eicosyltetracontylacrylat bzw. die entsprechenden Methacrylate.

Hervorgehoben seien Alkylmethacrylate mit \geq C10 im Alkylrest mit einem höheren Iso-Anteil. Erwähnt seien z.B. C12-C15-Alkylester der Methacrylsäure mit ca. 20 - 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.

Beispielhaft für Vertreter der Formel (IV) seien etwa genannt: 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, Tricosen-1, Tetracosen-1, Pentacosen-1, Hexacosen-1, Heptacosen-1, Octacosen-1, Nonacosen-1, Triacnten-1, Hetriacnten-1, Dotriacnten-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. Ferner eignen sich Alkene 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 beste Tieftemperaturverhalten (Stockpunkt) registriert wird.

Das unter C) geforderte Merkmal eines Gehalts an Phosphor, insbesondere in Form von Zinkdialkyldithiophosphat von \leq 0,08 Gew.-% bezogen auf das additivierte Motorenöl ist von großer Bedeutung, nicht nur in oekologischer Hinsicht. Bei der Additivierung gemäß dem Stand der Technik galten Phosphormengen, insbesondere in Form der Zinkdialkyldithiophosphate im Bereich 0,1 bis 1,4 Gew.-% als unerlässlich. Die Bedeutung der erfindungsgemäß erreichbaren Reduktion des Phosphor-Gehalts ergibt sich u.a. aus der Empfindlichkeit von Katalysatoren gegenüber Phosphorverbindungen im Abgas. Desweiteren ist die Verringerung des Schwermetallgehalts in den Additiven ein oekologischer Fortschritt an sich. Erfindungsgemäß kann somit der Gehalt an Phosphor auf einen Wert im Bereich 0,04 bis höchstens 0,08 Gew.-% reduziert werden, insbesondere an Zinkdialkyldithiophosphat (ZnDDP). Ohne die wirksamen Mechanismen im einzelnen erklären zu wollen, kann vermutet werden, daß die dispergierwirksame Polymerkomponente PC die Zinkverbindungen in den Motorenölen wirkungsmäßig nicht stört. Überraschenderweise hat sich jedoch erwiesen, daß die Polymerkomponente PC selbst Verschleißschutzwirkung entfaltet.

Die erfindungsgemäß in der Polymerkomponente PC enthaltenen funktionalisierten Alkyl(meth)acrylate der Formel II haben im Praxistest (Nockenverschleiß) ein geringeren Verschleiß ergeben als vergleichbare, dispergierwirksame Polymer-Formulierungen des Standes der Technik, bei denen, wie üblich, stickstoffhaltige Monomere wie z.B. N-Vinylpyrrolidon zum Einsatz kommen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerkomponenten PC in Form von Cooligomeren und/oder Copolymeren ist an sich bekannt. So werden in der DE-A 40 25 493 und der DE-A 40 25 494 Cooligomere dieser Art beschrieben. Weiterhin kann die erfindungsgemäße Polymerkomponente PC auch in Kombination mit Olefincopolymeren (OCP) in Form von konzentrierten Polymerisatemulsionen vorliegen, wie sie in DE-A 39 30 142, bzw. US-A 5,188,770 beschrieben sind. 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 Polymerisationsmedium ausgewiesenen, Lösungsmittel verwendet werden, sowie auch Mineralöle, HC-Öle, PAO, Ester oder bereits hergestelltes Oligomer. Dabei kann z.B. das 1-Alken gemäß Formel IV 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 Zeitraum, beispielsweise 0,25 - 10 Stunden, beispielsweise innerhalb 5 1/2 Stunden die Komponente der Formel (I) bzw. der Formeln (I) und (II) 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 kommen an sich bekannte Radikalstarter infrage (vgl. Kirk-Othmer, 3rd. Ed., Vol. 13, pg. 355 - 373, Wiley Interscience 19891; Rauch-Puntigam loc.cit.). Die insgesamt verwendeten Initiator Mengen 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 ausgewählt, deren Zerfallskarakteristika den Polymerisationsmodalitäten 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.

Anwendung der Polymerkomponente PC

Unter den zu additivierenden Mineralölen werden die üblichen paraffinbasierten oder naphthenbasierten Grundöle sowie Syntheseöle entsprechend handelsüblichen SAE-Einbereichs- und Mehrbereichsklassen verstanden. Beispielsweise sind etwa Mineralöl NS 100 bis NS 600 (BP enerpar 11), hydrogecrackte (HC) Öle, Poly- α -Olefine (PAO) und Esteröle sowie z.B. Dioctyladipate oder Polyolester (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der Techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 10, S. 641 - 714 VCI).

Vorteilhafte Wirkungen

Die erfindungsgemäß additivierten Motorenöle erfüllen die Aufgabe der Technik in besonders günstiger Weise.

Besonders hervorzuheben ist die ausgezeichnete Elastomerverträglichkeit, beispielsweise gegenüber Dichtungsmaterialien wie VITON[®], und der niedrige Verschleiß der additivierten Öle. Die Verschleißvorteile ermöglichen eine erhebliche Reduktion der üblichen Verschleißschutzadditive, insbesondere an Zinkdialkyldithiophosphat (ZnDDP). Entsprechend verringert sich die Gefahr einer Beeinträchtigung der Katalysatorwirkung bei Verbrennungsmotoren. Gleichzeitig trägt die Reduktion auch zur Verringerung der ökologischen Belastung bei.

Die folgenden Versuche dienen zur Erläuterung der Erfindung

BEISPIELE

A. Herstellung der Polymerkomponente PC in Kombination mit Olefincopolymer (OCP) als konzentrierte Polymerisat-emulsion

a) Herstellung von Additiv A-1

In einem 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung wird folgendes Gemisch vorgelegt:

360,0 g Mineralöl (η 100 Grad C = 5,4 mm²/s)

42,0 g Ethylen-Propylen-Copolymerisat (50 Gew.-% Ethylen; SSI (1 %ig in Mineralöl η 100 Grad C = 5,4 mm²/s) = 24).

5,5 g Methacrylsäureester eines ethoxylierten Isotridecylalkohols mit einem mittleren Ethoxyierungsgrad = 20

2,5 g Methylmethacrylat

36,7 g Methacrylsäureester eines C₁₂-C₁₅-Alkoholgemischs

0,05 g Terpinolen

0,61 g tert.-Butylperoxoat

Nach Lösen der Komponenten wird bei 90 Grad C nachstehendes Gemisch über einen Zeitraum von 3,5 Stunden gleichmäßig zudosiert:

92,7 g Methacrylsäureester eines ethoxylierten Isotridecylalkohols, mittlerer Ethoxyierungsgrad = 20

42,2 g Methylmethacrylat

618,6 g Methacrylsäureester eines C₁₂-C₁₅-Alkoholgemischs

0,75 g Terpinolen

3,39 g tert.-Butylperoxoat

2 Stunden nach Zulaufende wird mit 1,6 g tert.-Butylperoxoat nachgefüttert. Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden.

Es wird eine leicht trübe, viskose Lösung erhalten.

Diese Lösung wird in einem 4 l-Drehhalskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler gegeben und auf 100 Grad C gebracht.

Danach Zugabe von:

384,5 g Ethylen-Propylen-Copolymerisat (50 Gew.-% Ethylen; SSI (1 %ig in Mineralöl η 100 Grad C = 5,4 mm²/s) = 24)

1 913,3 g Mineralöl (η 100 Grad C = 5,4 mm²/s)

Nach Auflösen bei 100 Grad C innerhalb 8 Stunden wird eine trübe, viskose Emulsion erhalten.

Polerisatgehalt: 37,5 Gew.-%

Viskosität (100 Grad C, 37,5 Gew.-%ig) ca. 2 800 mm²/s

Viskosität (100 Grad C, 8,1 Gew.-%ig in Mineralöl mit η 100 Grad C = 5,4 mm²/s = 14,2 mm²/s

SSI *) (8,1 Gew.-%ig in Mineralöl mit η 100 Grad C = 5,4 mm²/s) = 24

*) SSI Scherstabilitätsindex: Verlust an Verdickerwirkung in % bei Scherstabilitätsprüfung nach DIN 51 382

B. Testverfahren

B-1 Prüfung auf Verschleiß

5 Zur Untersuchung einer möglichen Reduktion des Phosphorgehaltes in Form des ZnDDP mittels der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerkomponente PC wurde ein "Additiv-Grundpaket" zusammengestellt (Zusammensetzung s. TABELLE 1), dessen Leistungsverhalten in Kombination mit einem nicht-dispergierenden VI-Verbesserer API SG entsprechen sollte. Sulfatasche und TBN wurden auf für diese Leistungsklasse typische Werte eingestellt. Aus dem Grundpaket wurde dann ein sogenannten "Core-Package" gebildet, bei dem

10

- a) der Gehalt an aschefreiem Dispersant auf die Menge reduziert wurde, die erfahrungsgemäß durch den Zusatz der **dispergierwirksamen** Polymeren des Standes der Technik kompensiert wird (1,5 Gew.-%).
- b) das ZnDDP vollständig herausgenommen wurde.

15 Einem solchen "Core Package" wurden dann die zu untersuchende dispergierwirksame Polymerkomponente PC zusammen mit abgestuften Mengen an ZnDDP zugefügt. Bei der Prüfung des aschefreien Dispersants wurde zur Einstellung der Viskositätsdaten ein nicht dispergierwirksamer VI-Verbesserer des Standes der Technik (VISCOPLEX 4-550 der Fa. Röhm GmbH) zugesetzt.

20 Testverfahren:

VW Nocken-Stößelverschleißtest (PV 5106)

Bei diesem Test wird der Nocken- und Stößelverschleiß gemessen (Beschreibung siehe Prüfspezifikation P-VW 25 5106)
Das Ergebnis der Tests ist in TABELLE 2 wiedergegeben.

Ergebnisse

30 In Tabelle 2 ist das Ergebniss mit der erfindungsgemäßen Formulierung dem Stande der Technik gegenübergestellt. Gemessen wurden Nocken- und Stößelverschleiß. Bewertet wird dabei nur der jeweils erreichte Maximalwert, weshalb bei der Auswertung (TAB 2) auch nur die Maximalwerte angegeben wurden.

Die Auswertung zeigt, daß sich durch Austausch von 1,5 Gew.-% Polyisobutylene-bis-succinimid gegen die Polymerkomponente PC (in Form des Produkts aus Beispiel A-1) der Gehalt zu ZnDDP-Additiven von 0,8 auf mindestens 0,5 Gew.-% 35 % reduzieren läßt.

Dies entspricht einer Reduktion des Phosphorgehalts in der Formulierung von 0,068 auf 0,043 %, des Zinkgehalts von 0,078 auf 0,049 %. Ersetzt man dagegen den Gehalt von 1,5 Gew.-% Polyisobutylene-bis-succinimid durch ein dispergierwirksames, stickstoffhaltiges Polymeradditiv des Standes der Technik (VISCOPLEX 2-500 der Fa. Röhm GmbH) so

40

45

50

55

läßt sich der Gehalt an ZnDDP-Additiv nicht ohne Wirkungsverlust absenken.

TABELLE 1

VW Nocken-Stößelverschleißtest
PV 5106: D.I.-Komponenten

Beschreibung	Komponenten		Formulierung	
	Sulfat- asche Gew.-%	TBM mg KOH/g	Dosierung Basis	(Gew.-%) Core
*) schwach über- basisches Ca- Sulfonat	8,0	17	1,4	1,4
*) überbasisches Ca-Alkylphenat	31,4	257	2,8	2,8
*) PIB-bis-Succin- imid	--	23	5,5	4,0
*) Zinkdialkyldi- thiophosphat (ZnDDP)	27	--	1,1	--
	Dosierung (gesamt)		10,8	8,2
	TBN (mgKOH/g)		8,7	8,4
	Sulfatasche (Gew.-%)		1,29	0,99

*) handelsüblich

TABELLE 2

VW Nocken-Stößelverschleißtest

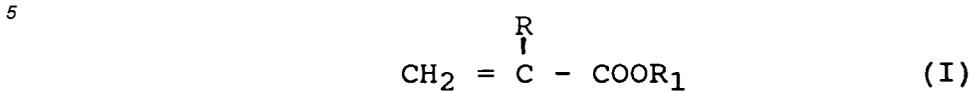
PV 5106-Auswertung

5					
10					
15	Core Pack., Gew.-%	8,2			
	Handelsübliches ZuDDP	1,1	0,8	0,6	0,5
20	Disp. Komponente	Verschleiß μm , Nocken / Stößel (Öl-Nr.)			
25	1,5 Gew.-% handels- übliches PIB-bis-succin- imid	66/74 (7273)	60/64 (7275)	Abbr. (7304)	Abbr. (7295)
30	6,7 Gew.-% VISCOPLEX2-500 (Vergleichsversuch)	--	--	Abbr. (7329)	--
35	6,8 Gew.-% Additiv A-1	--	44/76 (7274)	68/68 (7303)	52/63 (7294)
40	Zn, Gew.-%	0,108	0,078	0,059	0,049
	P, Gew.-%	0,094	0,068	0,051	0,043
45		Zulässig: Nocken max. 75 μm Stößel max. 100 μm			
50					

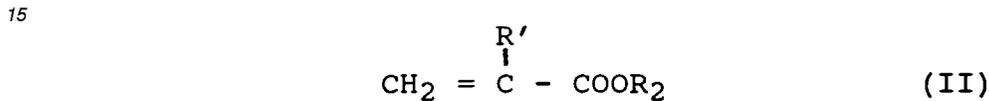
Patentansprüche

- 55
1. Polymeradditive enthaltend Motorenöle und Getriebeöle auf der Grundlage handelsüblicher SAE-Einbereichs- und Mehrbereichsviskositätsklassen mit hohem Dispergiervermögen und gutem Verschleißschutz, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Additive

- α) an sich bekannte Heavy-duty-Additive (HD-Additive) mit einem Gehalt an Phosphorverbindungen,
 β) als dispergierwirksame Polymerkomponente PC Cooligomere und/oder Copolymere aufgebaut aus Alkyl(meth)acrylaten der Formel I



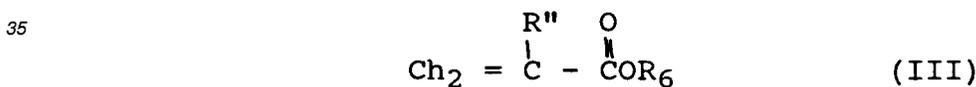
10 worin R für Wasserstoff oder Methyl und R₁ für einen Alkylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen steht in Anteilen von 60 - 99,5 Gew.-Teilen (bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren in PC) und von mindestens einem funktionalisiertem Alkyl(meth)acrylat der Formel II



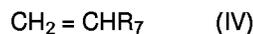
20 worin R' für Wasserstoff oder Methyl steht und R₁ für einen mit mindestens einer OH-Gruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen mehrfach alkoxylierten Rest



30 worin R₃ und R₄ Wasserstoff oder Methyl, R₅ einen Alkyl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 40 und n eine ganze Zahl von 1 bis 60 bedeutet und worin R₅ für Wasserstoff stehen kann, wenn n mindestens 2 ist in Anteilen von 0,5 - 40 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe der Monomeren (I) und (II) und eines oder mehrere Monomeren der Formel III



40 worin R'' für Wasserstoff oder Methyl und R₆ für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, in Anteilen von 0 bis 20 Gew.-Teilen [bezogen auf die Summe der Monomeren (I) und (II)] und 1-Alkenen der Formel IV



45 worin R₇ für einen Alkylrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen steht [in Anteilen von 0 bis 50 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe der Monomeren (I) und (II)]
 mit der Maßgabe, daß a) sich die Bestandteile der Formel I und II zu 100 Gew.-% ergänzen und daß b) der Gehalt an der Polymer-Additivkomponente PC in den additivierten Mineralölen im Bereich 0,5 bis 50 Gew.-% liegt und daß c) der Gehalt an Phosphor, in den additivierten Mineralölen den Wert 0,08 Gew.-% nicht überschreitet, eingesetzt werden.

- 50
2. Polymeradditive gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dispergierwirksame Polymerkomponente PC in Kombination mit Olefincopolymerisaten in Form einer konzentrierten Polymeremulsion (Mixed Polymer) eingesetzt worden ist.

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Numer der Anmeldung
EP 95 11 1908

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 418 610 (ROEHM GMBH) 27.März 1991 * Seite 15, Zeile 24-32; Ansprüche 1,4; Beispiele 3,5 *	1,2	C10M161/00
X	FR-A-1 306 897 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) 11.Februar 1963 * Seite 1, rechte Spalte, Zeile 1 - Seite 2, linke Spalte, Zeile 29 * * Beispiele 1-10 * * Seite 3, rechte Spalte, Zeile 52 - Seite 4, linke Spalte, Zeile 12 *	1	//(C10M161/00, 137:10,143:00, 143:08, 145:14), C10N30:00, C10N30:04, C10N30:06, C10N40:25
X	EP-A-0 542 111 (ROEHM GMBH) 19.Mai 1993 * Ansprüche 1-4 *	1	
A	EP-A-0 566 048 (ROEHM GMBH) 20.Oktober 1993 * Seite 4, Zeile 2 - Seite 5, Zeile 21; Ansprüche 1-4; Tabelle 1 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C10M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 21.November 1995	
		Prüfer Kazemi, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)