(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 744 457 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.11.1996 Patentblatt 1996/48

(21) Anmeldenummer: **96107578.5**

(22) Anmeldetag: **13.05.1996**

(51) Int. Cl.[6]: **C10M 145/14**, C10M 149/00
// (C10M149/00, 145:14, 149:06, 149:10), (C10M145/14, 143:14, 143:10), C10N30:02

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

(30) Priorität: **22.05.1995 DE 19518786**

(71) Anmelder: **Röhm GmbH**
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
- **Auschra, Clemens, Dr.**
  55122 Mainz (DE)
- **Pennewiss, Horst, Dr.**
  64289 Darmstad (DE)

(54) Schmierstoffadditive

(57) Die Erfindung betrifft Schmieröladditive mit einem Gehalt an Pfropfpolymeren mit Viskositäts-Index-verbessernder Wirkung wobei die Pfropfpolymeren PFP aufgebaut sind aus Polyalkylmethacrylat-Makromonomeren (A) in Anteilen von 10 - 90 Gew.-% bezogen auf PFP, die copolymerisiert sind mit Alkyl(meth)acrylsäureestern (AMA) mit C_6-C_{30}-Alkylresten in Anteilen von 0 - 90 Gew.-% bezogen auf PFP und mit nicht-funktionalisierten Comonomeren (B) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl(meth)acrylsäureestern mit C_1-C_5-Alkylresten, Styrol, Alkylstyrolen mit C_1- C_4-Alkylresten und Fettsäurevinylestern mit 2 bis 12 C-Atomen im Fettsäurerest in Anteilen von 0 - 60 Gew.-% bezogen auf PFP sowie mit funktionalisierten Comonomeren (C) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus funktionalisierten (Meth)acrylsäureestern und -amiden und der Vinyl-Heterocyclen in Anteilen von 0 - 40 Gew.-% bezogen auf PFP mit der Maßgabe, daß die Summe der copolymeri-sierten Monomeren bezogen auf PFP 10 bis 90 Gew.-% ausmacht in einem Trägermedium TM.

EP 0 744 457 A2

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

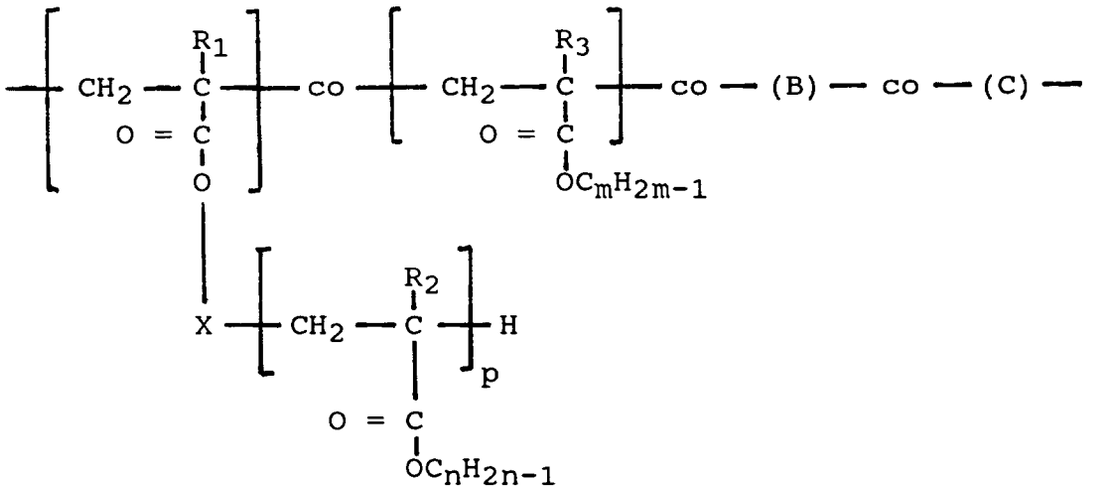
Die Erfindung betrifft aus Makromonomeren gewonnene Pfropfpolymerisate als Schmierstoffadditive mit viskositätsindexverbessernder und dispergierender Wirkung.

Stand der Technik

Seit einiger Zeit stehen der Technik sogenannte Kammpolymere (Comb polymers) zur Verfügung, die beispielsweise als polymere Stabilisatoren für Emulsionen Anwendung gefunden haben (vgl. G. Allen, J.C. Bevington, Comprehensive Polymer Science Vol. 4, pg. 248 - 250, Pergamon Press 1989).
Einen Zugang zu solchen Kammpolymeren eröffnet die radikalisch initiierte Copolymerisation von Makromonomeren mit (chemisch verschiedenen) Comonomeren. Die US-A 5,254,632 gibt ein relativ einfaches Verfahren zur Herstellung geeigneter Makromonomeren an, bei dem man (Meth)acrylsäureester in Gegegenwart eines hydroxygruppenhaltigen Schwefelreglers polymerisiert und die so erhaltenen hydroxylgruppenterminierten Polyalkyl(meth)acrylate mit Methylmethacrylat zum Poly(meth)acrylatmakromonomeren mit Methacryloylendgruppe umestert. In dem US-Patent findet sich auch eine Zusammenstellung einschlägiger Literatur in der u.a. verschiedene Wege zur Herstellung der Makromonomeren beschrieben werden.

Aufgabe und Lösung

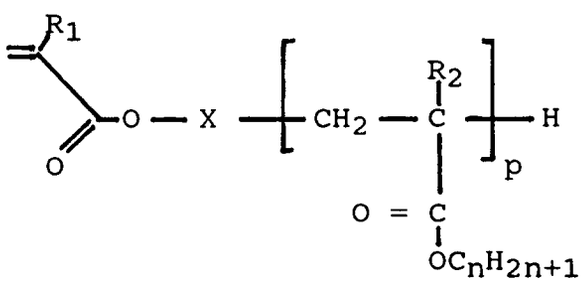
Die aus den geschilderten Entwicklungen ableitbaren Kammpolymeren bieten sich für mannigfaltige Anwendungsbereiche an, wobei aufgrund der Strukturen der Einsatz als Emulgatoren besonderes Interesse beanspruchen konnte. Die strukturellen Merkmale schienen nicht unbedingt eine besondere Eignung derartiger Kammpolymerer als Viskositäts-Index-Verbesserer (VI-Verbesserer) in Schmierölen zu versprechen.
Andererseits besteht durchaus ein Bedürfnis nach wirksamen VI-Verbesserern, insbesondere auch dispergierwirksamen VI-Verbesserern als Schmierstoffadditive.
Es wurde nun gefunden, daß die erfindungsgemäßen Schmierstoffadditive auf der Basis von bestimmten Kammpolymeren die Anforderungen der Schmierstofftechnik in besonderem Maße erfüllen.
Die Erfindung betrifft demnach Schmieröladditive enthaltend als VI-verbessernden Wirkstoff Pfropfpolymere PFP aufgebaut aus Polyalkylmethacrylat-Makromonomeren (A), copolymerisiert mit Alkyl(meth)acrylsäureestern mit C_6-C_{30}-Alkylresten (AMA), mit nicht-funktionalisierten Comonomeren (B) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl(meth)acrylsäureestern mit C_1-C_5-Alkylresten, Styrol und Alkylstyrolen mit C_1-C_4-Alkylresten und der Vinylester sowie funktionalisierten Comonomeren (C) ausgewählt aus der Gruppe der (Meth)acrylsäureester, der (Meth)acrylamide, der Vinyl-Heterocyclen, in einem Trägermedium TM.
In der Regel stehen die Komponenten, aus denen die Pfropfpolymere PFP aufgebaut sind in folgenden Gewichtsrelationen: (Summe der Anteile im allgem. = 100 Gew.-%) Makromonomere (A) = 10 - 90 Gew.-%, Alkyl(meth)acrylsäureester mit C_6-C_{30}-Alkylresten, (AMA) = 0 - 90 Gew.-% Nichtfunktionalisierte Comonomere, (B) = 0 - 60 Gew.-% und funktionalisierte Comonomere (C) = 0 - 40 Gew.-%.
In einer bevorzugten Ausführungsart der Erfindung kann die Struktur der anzuwendenden Pfropfpolymere PFP schematisch durch die folgende Formel I wiedergegeben werden, jedoch fallen auch abweichende Ausgestaltungen unter die vorliegende Erfindung.



X = biradikalischer Rest
R_1 = -H oder $-CH_3$
R_2 = -H oder $-CH_3$
R_3 = -H oder $-CH_3$
n = 6 bis 30
m = 6 bis 30
p = mittlerer Polymerisationsgrad des Makromonomeren (A)

(-co- steht als übliche Kurzschreibweise für "copolymerisiert mit")

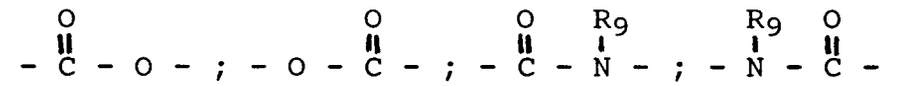
Bei der Herstellung der Pfropfpolymeren PFP kann vorzugsweise von dem Makromonomeren der Formel II ausgegangen werden:



(II)

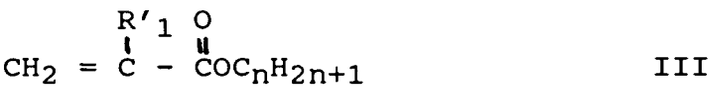
X = biradikalischer Rest
R_1 = -H oder $-CH_3$
R_2 = -H oder $-CH_3$
n = 6 bis 30
p = mittlerer Polymerisationsgrad des Makromonomeren

Dabei ist p vorzugsweise so bemessen, daß M_w das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Makromonomeren der Formel II im Bereich 1 000 bis 100 000 liegt. Vorzugsweise steht der biradikalische Rest X für eine mindestens zwei- und bis 30-gliedrige Kohlenwasserstoff-Kette, vorzugsweise mit einer -S-Brücke direkt anschließend an den polymeren Teil von I, wobei gegebenenfalls bis 9 Kohlenstoffglieder durch Ethersauerstoff ersetzt sein können. Ferner kann im Rest X die Kette noch durch funktionelle Reste der Formel



worin R_9 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen steht, oder einen Phenylrest, unterbrochen sein.

Die Alkyl(meth)acrylate AMA lassen sich im allgemeinen durch die Formel III ausdrücken:



III

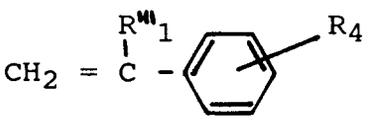
R'_1 = H oder CH_3
n = 6 bis 30

Die Comonomeren (B) entsprechen in der Regel den Formeln IV oder V

IV

R''_1 = H oder CH_3
R_3 = C_1-C_5-Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl

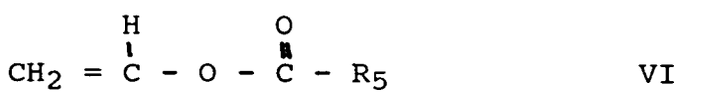
oder der Formel V



V

R'''_1 = H oder CH_3
R_4 = H oder C_1-C_4-Alkyl

oder der Formel VI

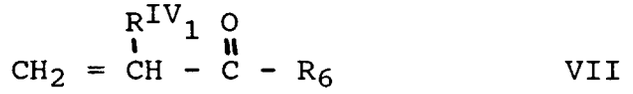


VI

R_5 = C_1-C_{11}-Alkyl,

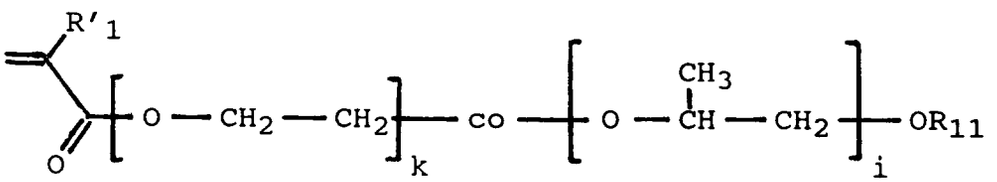
Genannt seien als Vertreter der Comonomeren der Formel VI das Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylisobutyrat, Vinyl-2-ethylhexoat, Vinylester der Kokosfettsäuren, der C_{10}-Oxosäuren (vgl. Kirk-Othmer, 3rd. Ed. Vol. 4, 863 - 871, J. Wiley 1978), als Vertreter der Formel IV insbesondere das Methylmethacrylat (Monomer IV-a).

Die (mit den vorgenannten Comonomeren nicht identischen) funktionalisierten, insbesondere dispergierwirksamen Comonomeren (C) können bevorzugt durch die Formel VII wiedergegeben werden:



VII

worin R^{IV}_1 für Wasserstoff oder Methyl, R_6 für $-OR_9$ $-NR_7R_8$ steht und worin R_9 für einen mit mindestens einem hydrophilen Rest A ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus dem Hydroxyrest, einem $-NR'_7R'_8$ Rest, dem Sulfonsäurerest, dem Carboxylrest oder Carboxamidrest oder eine, an sich wasserlöslichen, fünf- bis sechsgliedrigen Heterocyclussubstituierten Alkylrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch Etherbrücken unterbrochen oder endständig mit einem gegebenenfalls mit C_1-C_{12}-Alkylsubstituierten Phenyl- oder Phenoxyrest besetzt sein kann und worin R'_7 und R'_8 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls mit einem hydrophilen Rest A substituierten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen oder worin R'_7 und R'_8 gegebenenfalls unter Einbeziehung weiterer Stickstoff- oder Sauerstoffatome einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus bilden und worin R'_7 und R'_8 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, wobei $-NR'_7R'_8$ gegebenenfalls quaterniert sein kann oder wenn R_7 für Wasserstoff steht R_8 für eine Carboxamidogruppe stehen kann. Vorzugsweise sind die funktionalisierten Comonomeren (C) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls substituierten (Meth)acrylamid, Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyropyl(meth)acrylat, aminsubstituierte Alkylester wie 2-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, 2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat, 2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat, 2-Trimethylammoniumethyl(meth)acrylat-Salz, hydroxalkylsubstituierten (Meth)acrylamiden wie N-(2-Hydroxyethyl)(meth)acrylamid, N-(3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl)(meth)acrylamid, N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylamid, N-(meth)acryloidopyrrolidon-2-, N-(Meth)acrylamidomethylpyrrolidon, N-(1-Piperidinylmethyl)(meth)acrylamid, quaternäre Ammoniumverbindungen wie N-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid-Salz, Sulfonsäurederivate wie 2-(Meth)acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder den N-(Meth)acryloylharnstoff. Genannt seien insbesondere das 2-(N-Morpholinyl)ethylmethacrylat (= Monomer VII-a), N-Vinylpyrrolidon (= Monomer VIII-a).
Von besonderem Interesse sind Monomere der Formel VII worin R_6 für den Rest eines alkoxylierten Alkanols oder Phenols steht (Comonomere der Formel VII-A).



VII-A

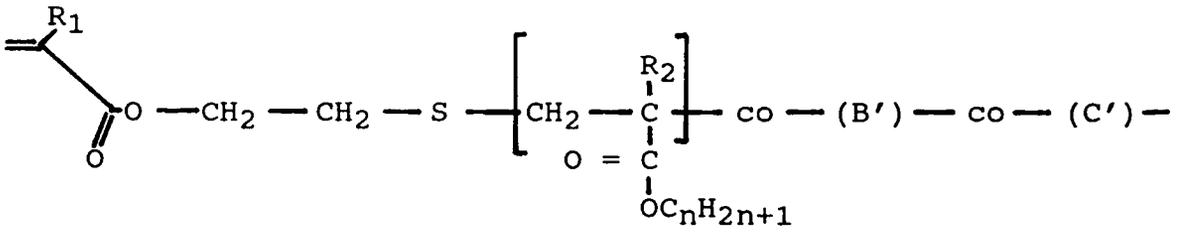
R'_1 =	-H oder $-CH_3$
k =	5 bis 100
i =	0 bis 100
R_{11} =	C_nH_{2n+1} verzweigt oder unverzweigt oder gegebenenfalls substituiertes Phenol
n =	1 bis 22

Als besonders günstig sind Vertreter der Formel VII-A einzuschätzen, bei denen R_{11} von technischen Phenolen bzw. Phenolgemischen stammt. Genannt seien neben dem Phenol selbst tert.Butylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Dinonylphenol.
Ferner können die funktionalisierten Comonomeren (C) der Gruppe der Formel VIII angehören

VIII

worin R_{10} für einen mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus steht. Vorzugsweise sind die Comonomeren der Formel VIII ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylpyrrolidone wie das 1-Vinyl-2-pyrrolidon, Vinylimidazol, N-Vinylcarbazol, N-Vinylsuccinimid, N-Vinyloxazolidon, N-Vinylphthalimid, Vinylpyridine wie das 2-Vinylpyridin.

Als Ausgangsprodukte für die Herstellung der Pfropfpolymeren PFP können auch funktionalisierte Poly(meth)acrylat-Makromonomere eingesetzt werden. Vorzugsweise fallen diese unter die Formel II-A



II-A

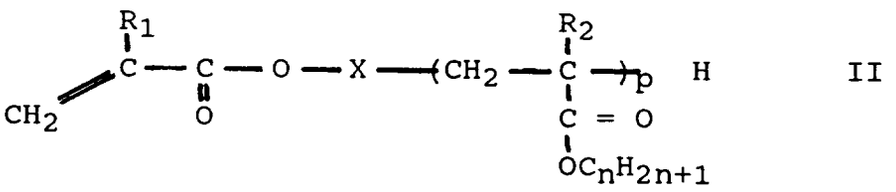
R_1 = -H oder $-CH_3$
R_2 = -H oder $-CH_3$
n = 6 bis 30

wobei mit (B') die gleichen Comonomeren wie in (B) und in (C') die gleichen Comonomeren wie in (C) umfaßt sein sollen.

Gewichtsmittleres Molekulargewicht des Makromonomeren: M_w = 1 000 bis 100 000.

Das Makromonomer II-A kann dabei nach den folgenden Gewichtsrelationen aufgebaut sein: Anteil AMA 0 - 90 Gew.-%, Anteil Comonomer (B') 0 - 40 Gew.-%, Anteil (C') 0 bis 100 Gew.-%.

Die vorliegende Erfindung kann sich vorteilhaft des Verfahrens zur Herstellung von Makromonomeren der allgemeinen Formel II

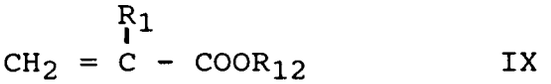


II

worin

R_1 und R_2 für Wasserstoff oder Methyl
X für einen biradikalischen Rest und
n für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht, mit der Maßgabe, daß p so bemessen ist, daß das Molekulargewicht M der Makromonomeren II im Bereich 1 000 bis 100 000 g/mol liegt,

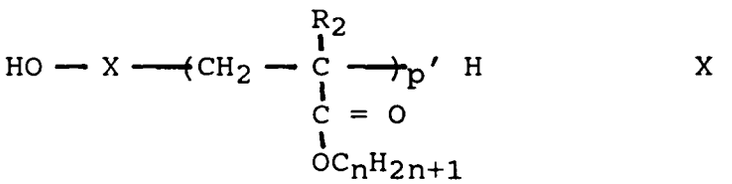
gemäß DE-A 41 21 811 bzw. US-A 5,254,632 bedienen, wobei man monomere Ester der Formel IX



IX

worin

R_{12} für einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht mit einem hydroxylgruppenterminierten Polyalkylmethacrylat der Formel X



X

worin X, R_2 und n die oben bezeichneten Bedeutungen besitzen mit der Maßgabe, daß p' mit p übereinstimmt unter Abspaltung des Alkohols HOR_{12}, umestert, wobei die Verbindung der Formel II gebildet wird.

Nach dem bevorzugten Herstellungsverfahren der Makromonomeren erhält man die Verbindungen der Formel X indem man die Monomeren bzw. Monomerengemische der (Meth)acrylester in Gegenwart eines OH-funktionellen Reglers, vorzugsweise eines Schwefelreglers, polymerisiert, beispielsweise in Gegenwart von 2-Mercaptoethanol (vgl. US-A 5,254,632). Im letzteren Falle nimmt X die Struktur $-(CH_2)_2S-$ an. Jedoch können mit gutem Erfolg auch andere Methoden des Standes der Technik zur Anwendung kommen, die zur Herstellung eines PAMA-Makromonomeren mit gleicher Monomerzusammensetzung mit relativ hoher Funktionalität an endständiger polymerisierbarer (aktivierter) Doppelbindung geeignet sind (vgl. EP 261 942). Von besonderer Bedeutung sind Makromonomere (A) aufgebaut aus (Meth)acrylsäureestern von handelsüblichen Gemischen von Alkoholen in dem beanspruchten C_6-C_{30}-Bereich, insbesondere im Bereich mittlerer C-Zahlen von ca. 10 bis ca. 20, besonders auch im Bereich von ca. 12 - 18, speziell mit Schwerpunkten in den Bereichen 12,2 - 15. Genannt seien z.B. die (Methacrylsäureester eines Gemischs von C_{11}-C_{16}-Alkoholen mit einer durchschnittlichen C-Zahl von 13,2 - 13,8 (Handelsprodukt DOBANOL 25L der Shell AG).
Als Trägermedium TM für die Pfropfpolymeren PFP kommen vorzugsweise inerte, vorwiegend lipophile Lösemittel der in der Additivtechnologie üblichen Art infrage, insbesondere Mineralöle beispielsweise vom Typ der SN100 wie z.B. Shell SM 920 oder auch Gasöle wie z.B. Shell G07.
Die Herstellung der Makromonomeren kann in enger Analogie zur US-A 5,254,632 bzw. in Anlehnung an DE-A 23 18 809; W. Radke, A.H.E. Müller, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem) 32(1) 1991 und H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967 vorgenommen werden.

Herstellung der Makromonomeren (A)

- Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen Vorstufe

Zweckmäßig gibt man ein Gemisch aus den Alkyl(meth)acrylaten AMA zusammen mit dem Molekulargewichtsregler, wie beispielsweise Mercaptoethanol - als Anhalt seien ca. 1,0 Gew.-% bezogen auf die Monomeren genannt - in einem geeigneten Reaktionsgefäß wie z.B. einem Dreihalskolben mit Heizung, Rührvorrichtung, Innenthermometer, Gaseinleitungsvorrichtung und Rückflußkühler in beispielsweise der etwa 10-fachen Menge des Trägermediums TM vor und erhitzt unter Einleitung eines Schutzgases wie beispielsweise Stickstoff, beispielsweise auf 95 Grad C. Man gibt nunmehr den Initiator, beispielsweise eine an sich übliche Perverbindung wie beispielsweise einen Perester - genannt sei tert.Butyl-2-ethylhexanoat - zu und dosiert dann das AMA-Monomer vorzugsweise im Gemisch mit weiterem Initiator, als Anhalt seien etwa 0,4 Gew-% Initiator bezogen auf die Monomeren genannt, während etwa 3,5 Stunden zu. Vorteilhafterweise gibt man nach Zulaufende in gewissen Abständen - etwa nach jeweils 2,5 und nach 5 Stunden - ca. die Hälfte des Initiators zu und hält über einen längeren Zeitraum, etwa 12 Stunden, bei ca. 95 Grad C. Anschließend verdünnt man zweckmäßig mit dem Trägermedium TM.

- Umesterung

In einem geeigneten Reaktionsgefäß, beispielsweise einem 6 l Dreihalskolben mit Heizung, Rührvorrichtung, Innenthermometer, Lufteinleitung und Füllkörperkolonne mit reglergesteuertem Dampfleiter wird ein Gemisch aus der hydroxylgruppenhaltigen Vorstufe mit Methyl(meth)acrylat - als Anhalt sei ein Gewichtsverhältnis von etwa 4,3 : 3 genannt - vorzugsweise zusammen mit mindestens einem an sich bekannten Polymerisationsinhibitor, beispielsweise Hydrochinonmonomethylether und einem Stabilisator, beispielsweise vom HALS-Typ, genannt sei z.B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxid in den üblichen Mengen vorgelegt und zweckmäßig unter Luftdurchleitung zum Rückfluß erwärmt. Im folgenden wird MMA als Umesterungskomponente vorausgesetzt. Nachdem ein gewisser Anteil übergegangen ist, wird der Umesterungskatalysator; vorzugsweise eine Lithium-Verbindung wie Lithiummethoxid zugesetzt, als Anhalt sei etwa 0,1 % bezogen auf den Methacrylsäuremethylester zugesetzt und weiter am Rückfluß gehalten, bis die Siedetemperatur abgefallen ist, etwa auf 65 - 68 Grad C. Anschließend wird weiter Methanol-reiches Destillat abgezogen bis durch Anstieg der Siedetemperatur - genannt seien etwa 100 Grad C - ein weitgehender Umsatz angezeigt wird. Nach Abdestillieren von weiterem Destillat (bei 100 Grad C) wird der Ansatz auf Raumtemperatur gekühlt und filtriert. Den überschüssigen Methylester entfernt man vorteilhafterweise am Vakuumrotationsverdampfer. Man erhält das Makromonomere A in dem Trägermedium TM gelöst.

Herstellung eines hochmolekularen Pfropfpolymeren PFP

Aus dem vorzugsweise wie vorstehend beschrieben hergestellten Makromonomeren A sowie dem AMA-Monomeren und gegebenenfalls dem Comonomeren B im gewünschten Verhältnis wird eine Mischung hergestellt, mit Trägermedium TM versetzt. Davon wird ein kleinerer Teil, etwa 6,5 Gew.-% in ca. der 10-fachen Menge Trägermedium in einer Apparatur wie zur Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen Vorstufe verwendet unter einem Schutzgas wie Stickstoff auf erhöhte Temperatur, als Anhalt seien 82 Grad C genannt, erwärmt. Nach Zugabe von Radikalinitiator zu der Vorlage setzt man innerhalb eines gewissen Zeitraums, beispielsweise 3,5 Stunden, die weitere Monomermischung zusammen mit Initiator zu, zweckmäßig durch kontinuierliches Zupumpen. Nach einem längeren Zeitabschnitt ab Zulaufende, genannt seien ca. 12 Stunden, wird weiterer Initiator zugegeben und noch einige Stunden, beispielsweise 8 Stunden, bei erhöhter Temperatur (ca. 82 Grad C) reagieren lassen. Anschließend wird zweckmäßig durch Zugabe von Trägermedium TM verdünnt (z.B. zu einer ca. 40 %igen Lösung).

Herstellung eines dispergierwirksamen Kammpolymeren

In der vorstehend beschriebenen Apparatur wird ein Makromonomer A, vorzugsweise mit niederem Molekulargewicht zusammen mit mindestens einem dispergierwirksamen Monomeren C, vorzugsweise zusammen mit einem Regler, insbesondere einem Schwefelregler, als Anhalt seien etwa 0,1 Gew.-% bezogen auf die Makromonomeren/Monomeren genannt, vorgelegt und unter einem Schutzgas wie beispielsweise Stickstoff erwärmt, beispielsweise auf 100 Grad C und Initiator beispielsweise der genannten Art und in Mengen von ca. 0,8 Gew.-% zugegeben. Man gibt vorteilhaft im Abstand einiger Stunden, beispielsweise nach 3 und 7 Stunden noch weiteren Initiator vorteilhaft in Portionen von etwa 1/5 des bereits zugesetzten hinzu und hält noch über einen längeren Zeitraum, etwa 12 Stunden bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bei 100 Grad C.
Weitere vorteilhafte Varianten der Herstellungsverfahren lassen sich den Beispielen entnehmen.

Vorteilhafte Wirkungen

Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate PFP zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung als Viskositäts-Index-Verbesserer aus. Die verbesserte Viskositäts-Temperatur-Charakteristik kann anhand von Viskositätsmessungen an Modell-Formulierungen demonstriert werden.
Von besonderer Bedeutung ist ferner die erfindungsgemäß zu verzeichnende, ausgezeichnete Dispergierwirkung. Die besonders günstige Dispergierwirksamkeit wird z.B. durch Ergebnisse von Labortests belegt.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Bestimmung der aktuellen Viskosität wird nach ASTM D 445 vorgenommen. Das Molgewicht wird durch "Size Exclusion Chromatographie" (SEC) mit Standard PMMA bestimmt (vgl. H.F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science & Engingeering, Vol. 10, pg. 1 - 19, J. Wiley 1987). Das in den Beispielen verwendete 100 N-Öl stellt ein Shell SM 920 dar.

Bestimmung der Scherstabilität (Scherstabilitätsindex) PSSI wird nach ASTM D 2603 Ref. B vorgenommen.

BEISPIELE

Herstellung der Makromonomeren A

A-1

Herstellung eines PAMA-Makromonomeren, M_w = 19 000.

a) Herstellung der Vorstufe mit OH-Substituent

Aus 1 170 g des Methacrylsäureesters eines Gemischs von C_{11}-C_{16}-Alkanolen (Produkt DOBANOL 25L der Shell AG) und 11,7 g 2-Mercaptoethanol wird eine Mischung hergestellt.

Im 4 l Dreihalskolben mit Ölbadheizung, Säbelrührer, Innenthermometer, N_2-Überleitung und Rückflußkühler werden 14,4 g dieser Monomermischung und 130 g 100 N-Öl vorgelegt und auf 95 Grad C erwärmt. Nach Zugabe von 1,18 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat als Initator wird ein Gemisch aus 1 167,3 g des C_{11}-C_{18}-Methacrylsäureesters und 3,5 g Initiator innerhalb von 3,5 Stunden über eine Pumpe gleichmäßig zudosiert. 2,5 und 5 Stunden nach Zulaufende werden jeweils 2,34 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben und weitere 12 Stunden bei 95 Grad C gehalten. Danach wird mit 497,2 g 100 N-Öl verdünnt.

Die aktuelle Viskosität wird zu KV100 = 77,6 cSt bestimmt. Das Molekulargewicht wir durch SEC bestimmt. M_w = 19 000 g/mol.

b) Umesterung

In einem 6 l Dreihalskolben mit elektrischem Heizpilz, Säbelrührer, Innenthermometer, Lufteinleitung und Füllkörperkolonne mit reglergesteuertem Dampfteiler wird ein Gemisch auf 1 760,4 g des Produktes aus a) sowie 1 260 g Methylmethacrylat, 0,06 g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl und 0,23 g Hydrochinonmonomethylether vorgelegt und unter Luftdurchleitung zum Rückfluß erwärmt. Nach Abnahme von 118 g Destillat wird 1,15 g Lithiummethoxid zugesetzt und solange am Rückfluß gehalten, bis die Siedetemperatur auf 65 bis 68 Grad C gefallen ist. Danach wird solange methanolreiches Destillat (65 - 68 Grad C, ca. 17 g) abgezogen, bis durch Anstieg der Siedetemperatur auf 100 Grad C ein weitgehender Umsatz angezeigt wird. Nach Abdestillieren von weiteren 280 g Destillat bei 100 Grad C wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und durch eine Seitz-KS80-Filterschicht klar filtriert. Das überschüssige Methylmethacrylat wird am Vakuumrotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 1 750 g Öllösung des Makromonomeren A-1.

A-2

Herstellung eines PAMA-Makromonomeren M_w = 5 500.

a) Herstellung der Vorstufe mit OH-Substituent

Man benutzt dieselbe Apparatur wie unter A-1 (a). Im 6 l-Kolben werden vorgelegt: 1,396 g 100 N-Öl, 155,1 g Methacrylsäureester eines Gemischs von C_{11}-C_{16}-Alkanolen (Produkt DOBANOL 25L) und 4,65 g 2-Mercaptoethanol unter Stickstoff auf 110 Grad C erwärmt. Nach Zugabe von 1,65 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat wird innerhalb von 3,5 Stunden ein Gemisch aus 2 448,9 g des gleichen Methacrylsäureesters, 75,3 g 2-Mercaptoethanol und 24,5 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat kontinuierlich zugepumpt. 45 Minuten und 90 Minuten nach Zulaufende werden jeweils 5,2 g Initiator nachgegeben und der Ansatz für weitere 2 Stunden bei 100 Grad C gehalten. Das Resultat zeigt bei 100 Grad C eine Viskosität von 20,9 cSt. Ausbeute: 4 038 g.

Aktuelle Viskosität KV 100 = 20,9 cST

Molgewicht (SEC) = 5 500 g/mol

b) Die Umesterung wird analog A-1b) vorgenommen (bei gleichen Gewichtsverhältnissen der Ausgangsstoffe) jedoch im 10 l Dreihalskolben mit dem gesamten Produkt aus a). Ausbeute ca. 4 000 g des Makromonomeren I-2.

A-3

Herstellung eines PAMA-Makromonomeren M_w = 7 720

a) Herstellung der Vorstufe

Dieselbe Apparatur wie in Beispiel A-1a) wird angewendet. Im 6 l-Kolben werden vorgelegt: 1 396 g 100 N-Öl, 155,1 g Methacrylsäureester eines Gemischs aus C_{11}-C_{16}-Alkanolen (Produkt DOBANOL 25L) und 3,10 g 2-Mercaptoethanol und unter Stickstoff auf 110 Grad C erwärmt. Nach Zugabe von 1,65 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat (Initiator) wird innerhalb von 3,5 Stunden ein Gemisch aus 2 448,9 g des gleichen Methacrylsäureesters, 49,0 g 2-

Mercaptoethanol und 24,5 g Initiator kontinuierlich zugepumpt. 45 Minuten und 90 Minuten nach Zulaufende werden jeweils 5,2 g Initiator nachgegeben und der Ansatz für weitere 12 Stunden bei 110 Grad C gehalten.
Aktuelle Viskosität KV 100 = 21 cSt
Molgewicht (SEC) = 7 720 g/mol

b) Umesterung analog Beispiel A-2b), Ausbeute ca. 4 000 g Öl-Lösung des Makromonomeren

A-4

Herstellung eines PAMA-Makromonomeren M_w = 13 600

a) Herstellung der Vorstufe
Dieselbe Apparatur wie für Beispiel A-1a). Im 6 l-Kolben werden vorgelegt: 1 396 g 100 N-Öl, 155,1 g Methacrylsäureester eines Gemischs von C_{11}-C_{16}-Alkanolen (Produkt DOBANOL 25L) sowie 1,55 g 2-Mercaptoethanol und unter Stickstoff auf 110 Grad C erwärmt. Nach Zugabe von 1,65 tert.-Butylper-2-ethylhexanoat wird innerhalb von 3,5 Stunden ein Gemisch aus 2 448,9 g des oben genannten Methacrylesters, 25,5 g 2-Mercpatoethanol und 24,5 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat kontinuierlich zugepumpt. 45 Minuten und 90 Minuten nach Zulaufende werden jeweils 5,2 g Butylper-2-ethylhexanoat nachgegeben und der Ansatz für weitere 12 Stunden bei 110 Grad C gehalten.
Aktuelle Viskosität KV 100 = 52 cSt.
Molgewicht (SEC) = 13 600 g/mol.

b) Die Umesterung erfolgt analog Beispiel A-2b). Ausbeute ca. 4 500 g Öllösung des Makromonomeren A-4.

Herstellung der Pfropfpolymeren PFP aus den Makromonomeren

PFP-1

Herstellung eines hochmolekularen Kammpolymeren

Verwendet wird eine Apparatur gemäß Beispiel A-1a). Die Monomermischung wird aus 227,7 g Makromonomer aus Beispiel A-1, 106,3 g Methacrylsäureester eines Gemischs von C_{11}-C_{16}-Alkanolen (Produkt DOBANOL 25 L) und 45,5 g Methylmethacrylat hergestellt, 24,5 g dieser Monomermischung werden mit 220,5 g 100 N-Öl in der Apparatur vorgelegt und unter Stickstoff auf 82 Grad C erwärmt. Nach Zugabe von 0,88 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat zur Vorlage werden innerhalb von 3,5 Stunden 355 g Monomermischung zusammen mit 0,56 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat kontinuierlich zugepumpt. Zwölf Stunden nach Zulaufende werden weitere 0,5 g tert.-Butylper-2-hexanoat zugegeben und 8 Stunden bei 82 Grad C nachreagiert. Danach wird durch Zugabe von 150 g 100 N-Öl verdünnt.
Ausbeute: 600 g Öllösung des Pfropfpolymeren PFP-1.

PFP-2

Herstellung eines dispergierwirksamen Kammpolymeren

Verwendet wird die Apparatur gemäß Beispiel A-1a). Im Dreihalskolben werden 122,9 g des Makromonomeren aus Beispiel A-2, 20,0 g 2-(N-Morpholinyl)-ethylmethacrylat und 0,15 g Dodecylmercaptan vorgelegt und unter Stickstoff auf 100 Grad C erwärmt und danach 1,0 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben. Nach 3 bzw. 7 Stunden nach der ersten Initiatorzugabe werden jeweils weitere 0,2 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben und der Ansatz wird weitere 12 Stunden bei 100 Grad C gehalten.
Ausbeute: : 143 g Öllösung des Kammpolymeren PFP-2.

PFP-3

Herstellung eines dispergierwirksamen Kammpolymeren

Apparatur wie in Beispiel A-1. Im Dreihalskolben werden 122,9 g des Makromonomeren aus Beispiel A-3, 20 g 2-(N-Morpholinyl)-ethylmethacrylat und 0,15 g Dodecylmercaptan vorgelegt und unter Stickstoff auf 100 Grad C erwärmt und danach 1,0 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben. nach 3 bzw. 7 Stunden nach der ersten Initiatorzugabe werden jeweils weitere 0,2 g Initiator zugegeben und der Ansatz für weitere 12 Stunden bei 100 Grad C gehalten.
Ausbeute: 143 g Öllösung des Kammpolymeren PFP-3.

PFP-4

Herstellung eines dispergierwirksamen Kammpolymeren

Apparatur wie in Beispiel A-1. Im Dreihalskolben werden 138,2 g des Makromonomeren aus Beispiel A-4, 10 g 2-(N-Morpholinyl)-ethylmethacrylat (= Monomer VII-a) und 0,15 g Dodecylmercaptan vorgelegt und unter Stickstoff auf 100 Grad C erwärmt und danach 1,0 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben. Nach 3 bzw. 7 Stunden nach der Initiatorzugabe werden jeweils weitere 0,2 g Initiator zugegeben und der Ansatz für weitere 12 Stunden bei 100 Grad C gehalten.
Ausbeute: 148 g Öllösung des Kammpolymeren PFP-4.

PFP-5

Herstellung eines dispergierwirksamen Kammpolymeren

Apparatur wie in Beispiel A-1. Im Dreihalskolben werden 138,2 g des Makromonomeren gemäß Beispiel A-2, 5,0 g 2-(N-Morpholinyl)-ethylmethacrylat, 5,0 g N-Vinylpyrrolidon (= Monomer VIII-a) und 0,15 g Dodecylmercaptan vorgelegt und unter Stickstoff auf 100 Grad C erwärmt und danach 1,0 g tert.-Butyl-2-ethylhexanoat zugegeben. 3 bzw. 7 Stunden nach der ersten Initiatorzugabe werden jeweils weitere 0,2 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben und der Ansatz für weitere 12 Stunden bei 100 Grad C gehalten.
Ausbeute: 148 g Öllösung des Kammpolymeren PFP-5.

PFP-6

Herstellung eines hochmolekularen Kammpolymeren

Verwendet wird eine Apparatur gemäß Beispiel A-1a). Die Monomermischung wird aus 299,5 g Makromonomer aus Beispiel A-1, 65 g Methacrylsäureester eines Gemisches von C_{11} bis C_{16}-Alkanolen (Produkt Dobanol 25 L), 65,0 g Methylmethacrylat und 70,5 g 100 N-Öl hergestellt, 50 g dieser Monomermischung werden in der Apparatur vorgelegt und unter Stickstoff auf 90 Grad C erwärmt. Nach Zugabe von 0,06 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat zur Vorlage werden innerhalb von 3,5 Stunden 450 g der Monomermischung zusammen mit 0,59 g tert.-Butyl-2-ethylhexanoat kontinuierlich zugepumpt. 1,5 Stunden nach Zulaufende werden zur Verdünnung 312,5 g 100 N-Öl zugegeben. 6 Stunden nach Zulaufende werden weitere 0,65 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben und 8 Stunden nachreagiert.
Ausbeute: 812 g Öllösung des Pfropfcopolymeren PFP-6.

PFP-7

Herstellung eines hochmolekularen Kammpolymeren

Verwendet wird eine Apparatur gemäß Beispiel A-1a). die Monomermischung wird aus 276,5 g Makromonomer aus Beispiel A-1, 120,0 g n-Butylmethacrylat und 103,5 g 100 N-Öl hergestellt. 75 g dieser Monomermischung werden in der Apparatur vorgelegt und unter Stickstoff auf 90 Grad C erwärmt. Nach Zugabe von 0,09 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat zur Vorlage werden innerhalb von 3,5 Stunden 425 g der Monomermischung zusammen mit 0,51 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat kontinuierlich zugepumpt. 6 Stunden nach Zulaufende werden weitere 0,6 g ter.-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben und 8 Stunden nachreagiert. Danach wird durch Zugabe von 100 g 100 N-Öl verdünnt.
Ausbeute: 600 g Öllösung des Pfropfcopolymeren PFP-7.

PFP-8

Herstellung eines hochmolekularen Kammpolymeren

Verwendet wird eine Apparatur gemäß Beispiel A-1a). Die Monomermischung wird aus 207,4 g Makromonomer aus Beispiel A-1, 165,0 g n-Butylmethacrylat und 127,6 g 100 N-Öl hergestellt. 75 g dieser Monomermischung werden in der Apparatur vorgelegt und unter Stickstoff auf 85 Grad C erwärmt. Nach Zugabe von 0,09 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat zur Vorlage werden innerhalb von 3,5 Stunden 425 g der Monomermischung zusammen mit 0,51 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat kontinuierlisch zugepumpt. 1,5 Stunden nach Zulaufende werden zur Verdünnung 250 g 100 N-Öl zugegeben. 6 Stunden nach Zulaufende werden weitere 0,6 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben und 8 Stunden nachreagiert. Danach werden zur weiteren Verdünnung 450 g 100 N-Öl zugegeben.
Ausbeute: 1 200 g Öllösung des Pfropfcopolymeren PFP-8.

Prüftests

Zur Prüfung der Emulgatorwirkung der erfindungsgemäßen Pfropfpolymere kann der im folgenden angegebene Toluol-Wasser-Emulgiertest zur Prüfung der Dispergierwirkung der Ruß-Tüpfeltest angewendet werden.

Durchführung des Toluol/Wasser-Emulgiertests:

Das auf seine Emulgierwirkung zu prüfende Additiv wird in Toluol (versetzt mit 20 ppm Oracetblau B) mit einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-% gelöst. In ein graduiertes 20 ml Schliffreagenzglas werden nacheinander 7 ml des. Wasser und 13 ml der 1 %igen Toluollösung eingefüllt und 15 Minuten im Wasserbad bei 30 Grad C temperiert. Durch heftiges Schütteln des Reagenzglases wird eine gleichförmige Emulsion erzeugt und die Probe in das Temperierbad zurückgestellt. Das Auftrennen der Emulsion in die Schichten Toluol, Emulsion und Wasser wird über einen Zeitraum von 24 Stunden beobachtet. Hierzu wird zu den Zeiten 5 Minuten, 10 Minuten, 100 Minuten und 24 Stunden die Schichtgrenze Toluol/Emulsion sowie die Schichtgrenze Emulsion/Wasser anhand der Graduierung abgelesen (s. Abb. 1a).

Auswertung

Die Quantifizierung der Emulgierwirkung in %-Werten erfolgt nach dem in Abb. 1b gezeigten Schema. Hierbei wird der Anteil der im Beobachtungszeitraum 5 Minuten bis 24 Stunden vorliegenden Emulsion durch das Verhältnis der Fläche A zur Gesamtfläche A + B charakterisiert und in %-Werten angegeben.

Durchführung des Ruß-Tüpfeltestes:

Mit dem zu prüfenden Additiv werden in 150 N-Öl (Enerpar 11) zwei Stammlösungen aufgemischt: Stammlösung I mit 0,375 % Polymergehalt und Stammlösung II mit 0,75 % Polymergehalt. Von jeder Stammlösung werden 2 Rußdispersionslösungen angesetzt (Doppelbestimmung).

Hierzu werden jeweils in ein 150 ml Becherglas 1,5 g Ruß (Flammruß, Degussa Spezialschwarz 4) und 50 g Stammlösung eingewogen und danach mit einem Ultra-Turrax Intensivrührer 30 Minuten bei 9 000 u/Minute aufgerührt. Danach werden von jeder Dispersionslösung 20 µl auf Filterpapier (Papier Durieux 122) getüpfelt. Nach 48 Stunden ebener Lagerung bei 30 Grad C werden die Tüpfelflecken ausgewertet. Hierzu wird der Durchmesser des Rußfleckens und der Durchmesser des ihn umgebenden Ölfleckens ausgemessen und deren Verhältnis in % angegeben:

Einzelbewertung:

Durchmesser Rußfleck/Durchmesser Ölfleck * 100 %.

Die Gesamtbewertung des Tüpfeltests ergibt sich als Summe der vier prozentualen Einzelbewertungen. Produkte mit schlechter Rußdispergierung ergeben Gesamtbewertungen von ca. 70 % und niedriger, Produkte mit guter Rußdispergierung ergeben Gesamtbewertungen von ≧ 130 %.

Vergleich der rheologischen Eigenschaften der Kammpolymeren PFP-1, PFP-6, PFP7 und PFP-8 mit einem marktüblichen PAMA-VI-Verbesserer VISCOPLEX 8-500 der Röhm GmbH

TABELLE 1

	Formulierung in 150 N-Meßöl		Kappillarviskosimetrie			Scherstabilität ASTM D 2603 Ref B	
Additiv	Gew.-% Additiv	= % Polymer	100 °C (cSt)	40 °C (cSt)	VIB	% Abfall KV 100	PSSI
PFP-1	12,5	5,0	12,32	61,37	203	26,7	48,1
PFP-6	12,5	5,0	12,90	60,49	219	32,4	56,3
PFP-7	10.0	5,0	12,55	53,72	241	25,5	45,5
PFP8	20,0	5,0	12,71	44,51	297	16,4	29,0
VISCOPLEX 8-500	9,9	5,0	12,87	70,0	187	26,0	45,3
Wie aus Tab. 1 ersichtlich, zeigen die PAMA-Kammpolymere bei vergleichbarer Verdickungswirkung (KV 100) und vergleichbarer Scherstabilität deutlich höhere Werte des Viskositätsindex.							

TABELLE 2

	Formulierung in 150 N-Meßöl mit 0,3 % PPD *)		Kapillarviskosimetrie				
Additiv	Gew.-% Additiv	= % Polymer	100 °C (cSt)	40 °C (cSt)	0 °C (cSt)	-10 °C (cSt)	-20 °C (cSt)
PFP-1	14,45	5,78	14,08	69,29	783,6	1 714	4 683
PFP-6	13,75	5,50	14,23	65,65	636,1	1 503	4 395
PFP-7	11,20	5,60	13,91	58,47	573,3	1 287	3 814
PFP-8	22,0	5,50	14,05	47,75	464,9	1 071	2 936
VISCOPLEX 8-500	10,05	5,53	14,06	75,72	869,5	1 891	5 635

*) PPD = Stockpunktverbesserer VISCOPLEX 1-330

Der Vergleich der auf gleiche 100 °C-Viskosität eingestellten Formulierungen in Tab. 2 zeigt des weiteren die deutlich geringere Eindickung der Kammpolymeren bei tiefen Temperaturen.

Charakterisierung der dispergierwirksamen Kammpolymere und deren Wirksamkeit:

TABELLE 3

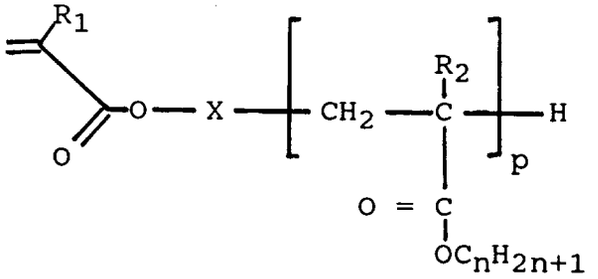
Additiv		Viskositätsdaten in 150 N-Meßöl					Dispergierbewertung	
Bezeichnung	Zusammensetzung (Gew.-%)	% Polymer	% Additiv	KV 100 (cSt)	KV 40 (cSt)	VIB (cSt)	TW-Test	Rußtüpfel-Test
PFP-2	Makromonomer A-2 / Monomer VII-a (80 - 20)	70	11,43	8,39	48,8	148	17 %	130 %
PFP-3	Makromonomer A-3 / Monomer VII-a (80 - 20)	70	11,43	8,07	47,8	141	21 %	145 %
PFP-4	Makromonomer A4 / Monomer VII-a (90 - 10)	67,5	11,85	8,69	52,4	143	11 %	156 %
PFP-5	Makromonomer A-1 Monomer VII-a + Monomer VIII-a (90 - 5 - 5)	67,5	11,85	10,21	61,2	155	36 %	132 %

Die in Tab. 3 aufgeführten PAMA-Kammpolymere zeigen sowohl im T/W-Test als auch im Rußtüpfel-Test gute Wirksamkeit. Vergleichbare lineare PAMA-Copolymerisate mit gleicher Bruttozusammensetzung ergeben zwar eine gute Bewertung im Rußtüpfel-Test, zeigen jedoch keine Grenzflächenaktivität im T/W-Test.

Patentansprüche

1. Schmieröladditive mit einem Gehalt an Pfropfpolymeren mit Viskositäts-Indexverbessernder Wirkung, dadurch gekennzeichnet,
daß die Pfropfpolymeren PFP aufgebaut sind aus Polyalkylmethacrylat-Makromonomeren (A) in Anteilen von 10 - 90 Gew.-% bezogen auf PFP, die copolymerisiert sind mit
Alkyl(meth)acrylsäureestern (AMA) mit C_6-C_{30}-Alkylresten in Anteilen von 0 - 90 Gew.-% bezogen auf PFP und mit nicht-funktionalisierten Comonomeren (B) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl(meth)acrylsäureestern mit C_1-C_5-Alkylresten, Styrol, Alkylstyrolen mit C_1-C_4-Alkylresten und Fettsäurevinylestern mit 2 bis 12 C-Atomen im Fettsäurerest in Anteilen von 0 - 60 Gew.-% bezogen auf PFP sowie mit funktionalisierten Comonomeren (C) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus funktionalisierten (Meth)acrylsäureestern und -amiden und der Vinyl-Heterocyclen in Anteilen von 0 - 40 Gew.-% bezogen auf PFP
mit der Maßgabe, daß die Summe der copolymerisierten Monomeren bezogen auf PFP 10 bis 90 Gew.-% ausmacht
in einem Trägermedium TM.

2. Schmieröladditive gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyalkylmethacrylat-Makromonomeren (A) Verbindungen der Formel II



(II)

X = biradikalischer Rest
R_1 = -H oder $-CH_3$
R_2 = -H oder $-CH_3$
n = 6 bis 30
p = mittlerer Polymerisationsgrad des Makromonomeren

bedeuten, mit der Maßgabe, daß M_w das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Makromonomeren der Formel II im Bereich 1 000 bis 100 000 liegt, darstellen.

3. Schmieröladditive gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Pfropfpolymeren PFP im Bereich 5 000 bis 1 000 000 liegt.

4. Pfropfpolymere PFP', dadurch gekennzeichnet, daß sie aufgebaut sind zu 10 - 90 Gew.-% aus mehrfunktionalisierten Polyalkylmethacrylat-Makromonomeren (A'), enthaltend
0 - 90 Gew.-%
Alkyl(meth)acrylester (AMA') mit C_6-C_{30}-Alkylresten
0 - 40 Gew.-%
nicht funktionalisierte Comonomere (B') aus der Gruppe bestehend aus Alkyl(meth)acrylsäureestern mit C_1-C_5-Alkylresten, Styrol, Alkylstyrolen mit C_1-C_4-Alkylresten und Fettsäurevinylestern mit 2 bis 12 C-Atomen im Fettsäurerest, sowie
0 - 100 Gew.-%
funktionalisierte Comonomere (C') ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus funktionalisierten (Meth)acrylsäureestern und -amiden und der Vinylheterocyclen,
mit der Maßgabe, daß sich die Summe der Monomeren (AMA'), (B') und (C') im Makromonomeren (A') auf 100 Gew.-% ergänzt,
0 bis 90 Gew.-% aus Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl(meth)acrylsäureestern (AMA) mit C_6-C_{30}-Alkylresten,
0 bis 60 Gew.-% aus Monomeren (B), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl(meth)acrylsäureestern mit C_1-C_5-Alkylresten, Styrol, Alkylstyrolen mit C_1-C_4-Alkylresten und Fettsäurevinylestern mit 2 bis 12 C-Atomen im Fettsäurerest,
0 bis 40 Gew.-% aus funktionalisierten Comonomeren (C) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus funktionalisierten (Meth)acrylsäureestern und -amiden und der Vinylheterocyclen,
mit der Maßgabe, daß die Summe der copolymerisierten Monomeren (AMA), (B) und (C) bezogen auf PFP'10 bis 90 Gew.-% ausmacht.

5. Schmieröladditive gemäß Anspruch 1 enthaltend als Pfropfpolymere die Pfropfpolymeren PFP'gemäß Anspruch 4.

Toluol/Wasser-Dispergiertest

Abb.1a: Durchführung

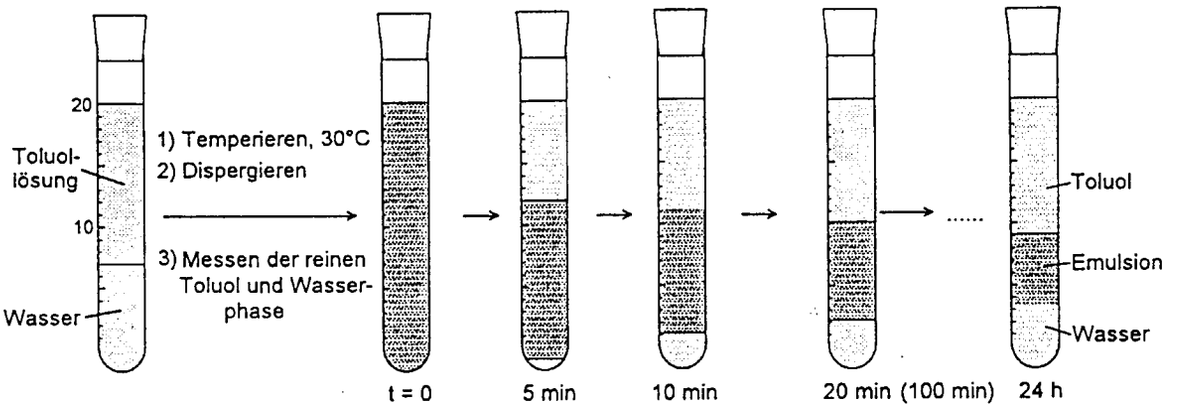
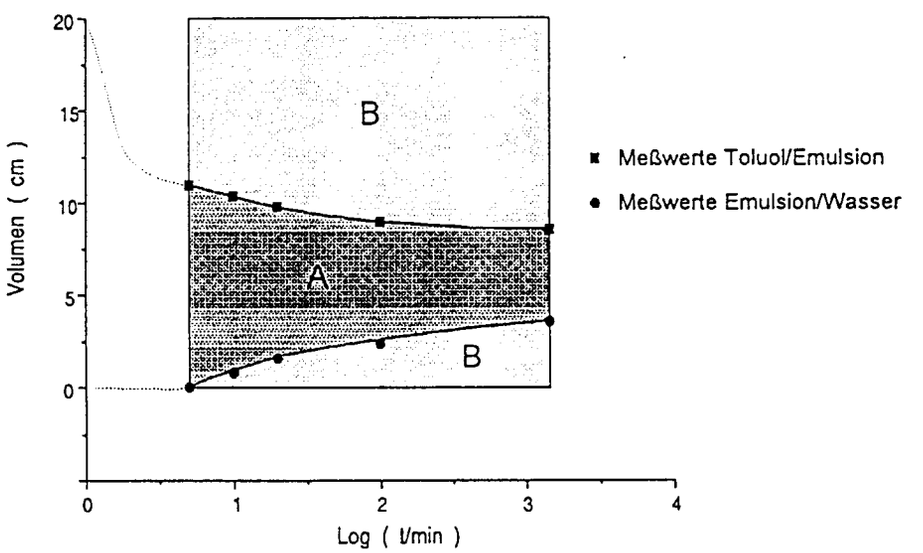


Abb.1b: Auswertung



$$\text{Emulgierwirkung (Flächen \%)} = \frac{\text{Fläche A}}{\text{Fläche (A + B)}} * 100$$