



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 30 568 T2 2005.02.03**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 823 472 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 30 568.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 305 744.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **30.07.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.02.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **08.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.02.2005**

(51) Int Cl.7: **C10M 169/04**

(30) Unionspriorität:

23740 08.08.1996 US

(73) Patentinhaber:

RohMax Additives GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FI, FR, GB, IT, NL, SE

(72) Erfinder:

**Kinker, Bernard George, Kintnersville,
Pennsylvania 18930, US; Gore, Robert Howard,
Southampton, Pennsylvania 18966, US; Hyndman,
Charles William, Hatfield, Pennsylvania 19440, US;
Stevens, Bridget Marie, Horsham, Pennsylvania
19044, US**

(54) Bezeichnung: **Viskositätsindexverbessernde Zusätze für auf Phosphateestern basierte Hydraulikflüssigkeiten**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerzusammensetzungen auf Basis ausgesuchter Alkyl(meth)acrylat-Monomere, die in bestimmten Gewichtsverhältnissen als Additive mit auf Phosphatester basierenden funktionellen Flüssigkeiten kombiniert werden, zur Bereitstellung von Viskositätsindexverbesserung und Tieftemperaturleistungsfähigkeit in Hydraulikflüssigkeiten für Flugzeuge. Die Polymeradditive werden normalerweise zur schließlichen Einarbeitung in Hydraulikflüssigkeitszusammensetzungen für Flugzeuge in den auf Phosphatester basierenden Flüssigkeiten gelöst oder dispergiert.

[0002] Funktionelle Flüssigkeiten haben als Elektronikkühlmittel, Diffusionspumpenflüssigkeiten, Dämpfungsflüssigkeiten, Wärmeübertragungsflüssigkeiten, Wärmepumpenflüssigkeiten, Kältefluide, Kraftübertragungsflüssigkeiten und Hydraulikflüssigkeiten Anwendung gefunden. Hydraulikflüssigkeiten, die zur Verwendung in den Hydrauliksystemen von Flugzeugen, beispielsweise zur Betätigung verschiedener Mechanismen und Steuerungssysteme, vorgesehen sind, müssen verschiedene anwendungstechnische Anforderungen erfüllen. Hierzu gehören gute thermische Stabilität, Flammwidrigkeit, geringe Neigung zu Viskositätsänderungen über einen weiten Temperaturbereich und gute Fließfähigkeit bei tiefen Temperaturen. Der Viskositätsindex (VI) ist ein Maß für das Ausmaß der Viskositätsänderung als Funktion der Temperatur; hohe Viskositätsindexwerte zeigen eine im Vergleich zu kleinen Viskositätsindexwerten kleinere Änderung der Viskosität mit der Temperatur an. Durch Viskositätsindexverbesserer-Additive mit hohen Viskositätsindexwerten im Verein mit guter Tieftemperaturfließfähigkeit kann man erreichen, daß die Hydraulikflüssigkeit bei der kleinstmöglichen Arbeitstemperatur, wie unter den bei Flügen in großer Höhe herrschenden Bedingungen, noch fließen kann, und gleichzeitig für ein zufriedenstellendes Viskositätsverhalten bei höheren Arbeitstemperaturen sorgen.

[0003] Zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Schmierölen für Automotoren hinsichtlich Hoch- und Tieftemperaturviskositätseigenschaften sind polymere Additive zur Anwendung gekommen. Die zur Verwendung in Hydrauliksystemen von Flugzeugen erforderlichen funktionellen Flüssigkeiten unterscheiden sich jedoch in ihrer Zusammensetzung von herkömmlichen Autoschmierölen, so daß die für Schmieröle für Automotoren geeigneten polymeren Additive zur Verwendung in den Flüssigkeiten für Flugzeuge unzulänglich sind. Beispielsweise sind Phosphatesterflüssigkeiten aufgrund ihrer Flammwidrigkeit zur Verwendung in Flugzeugsystemen von Interesse, aber infolge der mangelnden Löslichkeit in diesen auf Phosphatester basierenden Flüssigkeiten verbietet sich die Verwendung herkömmlicher VI-verbessernder Additive für Automotoren in Hydraulikflüssigkeiten für Flugzeuge.

[0004] In der US-PS 3,718,596 wird die Verwendung einer Mischung von Alkyl(meth)acrylatpolymeren mit hohem (15.000 bis 40.000) und niedrigem (2500 bis 12.000) Molekulargewicht als VI-verbessernde Additive in auf Phosphatester basierenden Flüssigkeiten zur Bereitstellung von Beständigkeit gegen Erosion der den Phosphatesterflüssigkeiten ausgesetzten mechanischen Teile beschrieben. Als hoch- bzw. niedermolekulare Polymere zur Verwendung als VI-verbessernde Additive wurden Polybutylmethacrylat- und Polyhexylmethacrylat-Polymere genannt.

[0005] In der US-PS 5,464,551 werden Hydraulikflüssigkeitszusammensetzungen für Flugzeuge mit verbesserten Wärme-, Hydrolyse- und Oxidationsstabilitätseigenschaften beschrieben, wobei die auf Phosphatester basierenden Zusammensetzungen verschiedene Additive enthalten, die als Säurefänger, Erosionsschutzmittel, Viskositätsindexverbesserer und Antioxidans wirken. Als geeignete VI-verbessernde Additive wurden Polyalkylmethacrylate des in der US-PS 3,718,596 beschriebenen Typs, die aber ein höheres Molekulargewicht (zahlenmittleres Molekulargewicht 50.000 bis 100.000) aufweisen und als wiederkehrende Einheiten des Polyalkylmethacrylats weitgehend Butyl- und Hexylmethacrylat enthalten, beschrieben.

[0006] Polybutylmethacrylat und Poly(butylmethacrylat/dodecyl/pentadecylmethacrylat//67/33) enthaltende Zusammensetzungen sind im Handel erhältliche VI-verbessernde Additive, die durch herkömmliche Lösungs-polymerisationsverfahren hergestellt werden.

[0007] In der FR 2 701 036 A werden Copolymere von Methacrylatestern langkettiger Alkanole und Methacrylatestern kurzkettiger Alkanole mit einem Molekulargewicht (Mn) von 7000–15.000 g/mol beschrieben.

[0008] In der EP-A-0 635 561 werden Copolymere von langkettigen (Meth)acrylatestern und den (Meth)acrylatestern von n-Butanol, Isobutanol und t-Butanol beschrieben.

[0009] In der US-A-5,312,884 werden Copolymere von (Meth)acrylatester mit mittleren (C_8-C_{15}), langen ($C_{16}-C_{24}$) und kurzen (C_1-C_4) Esterketten beschrieben. Diese Copolymere werden als Pourpoint-Erniedriger für Kohlenwasserstoffschmieröle verwendet.

[0010] In der US-A-3,166,508 werden Alkylacrylatcopolymere beschrieben, die zur Verringerung der Schäumigenschaften von Kohlenwasserstoffölen ohne wesentliche Modifizierung der Viskositätseigenschaften des Öls verwendet werden.

[0011] Bei keinem dieser früheren Ansätze werden ein guter Viskositätsindex, Verträglichkeit mit den Phosphatesterflüssigkeiten, gutes Hochtemperaturverdickungsvermögen bei geringen Einsatzkonzentrationen und Tieftemperaturfließfähigkeit in einem einzigen Polymeradditiv kombiniert; Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung dieser Eigenschaftskombination in einem einzigen Polymeradditiv.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein viskositätsverbesserndes Polymer, das als einpolymerisierte Monomereinheiten

- (a) 40 bis 60 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C_1-C_2)-Alkyl(meth)acrylate,
- (b) null bis 10 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C_3-C_5)-Alkyl(meth)acrylate und (C_6-C_{10})-Alkyl(meth)acrylate,
- (c) 40 bis 60 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der ($C_{11}-C_{15}$)-Alkyl(meth)acrylate und
- (d) null bis 10 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der ($C_{16}-C_{20}$)-Alkyl(meth)acrylate

enthält, wobei das Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (GPC, Polyalkylmethacrylat-Standards) von 50.000 bis 500.000 aufweist und der Scherstabilitätsindex (SSI, ASTM D-2603-91) einen Wert von 10 bis 40 hat.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist nach einer anderen Ausführungsform ein viskositätsindexverbesserndes Polymer, das als einpolymerisierte Monomereinheiten (a) 10 bis 30 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C_1-C_2)-Alkyl(meth)acrylate, (b) 30 bis 50 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C_3-C_5)-Alkyl(meth)acrylate, (c) null bis 10 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C_6-C_{10})-Alkyl(meth)acrylate, (d) 30 bis 50 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der ($C_{11}-C_{15}$)-Alkyl(meth)acrylate und (e) null bis 10 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der ($C_{16}-C_{20}$)-Alkyl(meth)acrylate enthält, wobei das Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (GPC, Polyalkylmethacrylat-Standards) von 50.000 bis 500.000 aufweist und der Scherstabilitätsindex (SSI, ASTM D-2603-91) einen Wert von 10 bis 40 hat.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner eine Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung, enthaltend (a) eine Phosphatester-Grundflüssigkeit, die einen oder mehrere Trialkylphosphatester mit 4 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen enthält, (b) 1 bis 15 Prozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung, eines viskositätsindexverbessernden Polymers gemäß einem der Ansprüche 1-4, (c) 0,1 bis 20 Prozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung, Hilfsadditive aus der Gruppe der Antioxidantien, Säurefänger und Erosionsschutzadditive, wobei die relativen Mengen der Phosphatester-Grundflüssigkeit, des viskositätsindexverbessernden Polymers und der Hilfsadditive so gewählt sind, daß die Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung eine Viskosität von mindestens 3 Quadratmillimeter/Sekunde bei 99°C (210°F) und weniger als 4.000 Quadratmillimeter/Sekunde bei -54°C (-65°F) aufweist.

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Stabilisierung der Viskositätseigenschaften einer Hydraulikflüssigkeit, bei dem man eine Phosphatester-Grundflüssigkeit, die einen oder mehrere Trialkylester mit 4 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen enthält, mit 1 bis 15 Prozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung, eines viskositätsindexverbessernden Polymers gemäß einem der Ansprüche 1-4 versetzt.

NÄHERE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0016] Es wurde gefunden, daß viskositätsindexverbessernde (VI-verbessernde) Polymerzusammensetzungen ausgesuchter Alkyl(meth)acrylatester-Monomere, die in ausgesuchten Gewichtsverhältnissen gebildet werden, so konzipiert werden können, daß sie die vorteilhaften Löslichkeits- und Viskositätsregelungseigenschaften jedes Monomertyps aufweisen, was zu unerwarteterweise verbesserter Viskositätsregelung und Tief-temperaturleistungsfähigkeit unter Erhaltung der guten Löslichkeit in den Phosphatesterflüssigkeiten im Vergleich mit den herkömmlichen VI-verbessernden Additiven führt.

[0017] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff „Alkyl(meth)acrylat“ auf den entsprechenden Acrylat- oder Methacrylatester. Außerdem gibt im Rahmen der vorliegenden Erfindung der in Verbindung mit verschiedenen Phosphatestern verwendete Begriff „substituiert“ an, daß ein oder mehrere Wasserstoffatome der Alkyl- oder Arylgruppen ersetzt worden sind, beispielsweise durch Hydroxy, (C₁-C₁₀)-Alkyl- oder (C₁-C₁₀)-Alkoxygruppen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind alle Prozentwerte in Gewichtsprozent (%), bezogen auf das Gesamtgewicht des beteiligten Polymers bzw. der beteiligten Zusammensetzung, angegeben, sofern nicht anders vermerkt.

[0018] Bei jeder der in den erfindungsgemäßen VI-verbessernden Polymeradditivzusammensetzungen verwendeten Monomerarten kann es sich um ein einziges Monomer oder eine Mischung von Monomeren mit verschiedenen Zahlen von Kohlenstoffatomen im Alkylteil handeln. Der Zusammensetzungsbereich für die Polymere wird so gewählt, daß die Viskositätsindexeigenschaften maximiert werden und die Flüssigkeitslöslichkeit des Polymeradditivs in den auf Phosphatester basierenden Flüssigkeiten, insbesondere bei tiefen Temperaturen, erhalten bleibt. Unter tiefer Temperatur sind Temperaturen unter etwa -40°C (entspricht -40°F) zu verstehen; von besonderem Interesse ist die Fließfähigkeit bei Temperaturen von -54°C (entspricht -65°F).

[0019] Die (C₁-C₁₀)-Alkyl(meth)acrylat-Monomere können in einige Untergruppen unterteilt werden: (C₁-C₅)-Alkyl(meth)acrylate und (C₆-C₁₀)-Alkyl(meth)acrylate, und die (C₁-C₅)-Alkyl(meth)acrylate können weiter in (C₁-C₂)-Alkyl(meth)acrylate und (C₃-C₅)-Alkyl(meth)acrylate unterteilt werden.

[0020] Das (C₁-C₂)-Alkyl(meth)acrylat-Monomer ist unter Methylmethacrylat (MMA), Methylacrylat, Ethylmethacrylat und/oder Ethylacrylat ausgewählt; vorzugsweise handelt es sich bei dem (C₁-C₂)-Alkyl(meth)acrylat-Monomer um Methylmethacrylat.

[0021] Das (C₃-C₅)-Alkyl(meth)acrylat-Monomer ist unter Propyl-, Butyl- und Pentylmethacrylat- oder -acrylat ausgewählt; wird das (C₃-C₅)-Alkyl(meth)acrylat-Monomer verwendet, so handelt es sich dabei vorzugsweise um n-Butylmethacrylat (BMA) oder Isobutylmethacrylat (IBMA). Der Alkylteil des (C₃-C₅)-Alkyl(meth)acrylat-Monomers kann linear (n-Alkyl) oder verzweigt (beispielsweise Isobutyl, tert.-Butyl, Isopentyl, tert.-Amyl) sein.

[0022] Beispiele für geeignete (C₆-C₁₀)-Alkyl(meth)acrylat-Monomere sind 2-Ethylhexylacrylat (EHA), 2-Ethylhexylmethacrylat, Octylmethacrylat, Decylmethacrylat, Isodecylmethacrylat (IDMA, basiert auf Gemisch von verzweigten (C₁₀)-Alkylisomeren); wird das (C₆-C₁₀)-Alkyl(meth)acrylat-Monomer verwendet, so handelt es sich dabei vorzugsweise um Isodecylmethacrylat (IDMA).

[0023] Die (C₁₁-C₂₀)-Alkyl(meth)acrylat-Monomere können in zwei Gruppen unterteilt werden: (C₁₁-C₁₅)-Alkyl(meth)acrylate und (C₁₆-C₂₀)-Alkyl(meth)acrylate. Beispiele für geeignete (C₁₁-C₁₅)-Alkyl(meth)acrylat-Monomere sind Undecylmethacrylat, Dodecylmethacrylat (auch als Laurylmethacrylat bekannt), Tridecylmethacrylat, Tetradecylmethacrylat (auch als Myristylmethacrylat bekannt), Pentadecylmethacrylat, Dodecyl-/Pentadecylmethacrylat (DPMA, ein Gemisch von linearen und verzweigten Isomeren von Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl- und Pentadecylmethacrylat) und Lauryl-/Myristylmethacrylat (LMA, ein Gemisch von Dodecyl- und Tetradecylmethacrylat). Bevorzugte (C₁₁-C₁₅)-Alkyl(meth)acrylat-Monomere sind Lauryl-/Myristylmethacrylat und Dodecyl-/Pentadecylmethacrylat.

[0024] Die Verwendung von Methacrylat- und Acrylatester-Monomeren mit mehr als 15 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 16 bis 20 Kohlenstoffatomen, im Alkylteil führt im allgemeinen zu einer schlechteren Löslichkeit des VI-verbessernden Additivs in den auf Phosphatester basierenden Flüssigkeiten. Beispiele für diese Monomere sind Hexadecylmethacrylat, Heptadecylmethacrylat, Octadecylmethacrylat, Nonadecylmethacrylat, Cosylmethacrylat, Eicosylmethacrylat, Cetyl-/Eicosylmethacrylat (CEMA, ein Gemisch von Hexadecyl-, Octadecyl-, Cosyl- und Eicosylmethacrylat) und Cetyl-/Stearylmethacrylat (SMA, ein Gemisch von Hexadecyl- und Octadecylmethacrylat).

[0025] Die Alkyl(meth)acrylat-Monomere mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe werden im allgemeinen nach Standard-Veresterungsverfahren hergestellt, wobei man technische langkettige aliphatische Alkohole verwendet, bei denen es sich um handelsübliche Mischungen von Alkoholen mit variierender Kettenlänge und zwischen 10 und 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe handelt. Demnach soll der Begriff Alkyl(meth)acrylat für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nicht nur die einzelnen, namentlich genannten Alkyl(meth)acrylatprodukte, sondern auch Gemische von Alkyl(meth)acrylaten mit einer überwiegenden Menge des jeweils genannten Alkyl(meth)acrylats umfassen. Die Verwendung dieser handelsüblichen Alkohole zur Herstellung von Acrylat- und Methacrylatestern ergibt die oben beschriebenen LMA- und DPMA-Monomerengemische.

[0026] Ein erfindungsgemäßes VI-verbesserndes Polymer enthält a) 40 bis 60% und vorzugsweise 50 bis 60%, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₁-C₂)-Alkyl(meth)acrylate, (b) null bis 10% und vorzugsweise null bis 5%, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₃-C₅)-Alkyl(meth)acrylate und (C₆-C₁₀)-Alkyl(meth)acrylate, (c) 40 bis 60% und vorzugsweise 40 bis 50%, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₁₁-C₁₅)-Alkyl(meth)acrylate und (d) null bis 10% und vorzugsweise 0 bis 5%, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₁₆-C₂₀)-Alkyl(meth)acrylate. Ein bevorzugtes Polymer dieses Typs enthält 50 bis 60% Methylmethacrylat und 40 bis 50% Lauryl-/Myristylmethacrylat.

[0027] Ein anderes erfindungsgemäßes VI-verbesserndes Polymer enthält (a) 10 bis 30%, vorzugsweise 15 bis 25% und besonders bevorzugt 20 bis 25%, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₁-C₂)-Alkyl(meth)acrylate, (b) 30 bis 50% und vorzugsweise 35 bis 45%, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₃-C₅)-Alkyl(meth)acrylate, (c) null bis 10% und vorzugsweise null bis 5%, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₆-C₁₀)-Alkyl(meth)acrylate, (d) 30 bis 50% und vorzugsweise 35 bis 45%, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₁₁-C₁₅)-Alkyl(meth)acrylate und (e) null bis 10% und vorzugsweise null bis 5%, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₁₆-C₂₀)-Alkyl(meth)acrylate. Ein bevorzugtes Polymer dieses Typs enthält 20 bis 25% Methylmethacrylat, 35 bis 45% n-Butylmethacrylat und 35 bis 45% Lauryl-/Myristylmethacrylat.

[0028] „Auf Phosphatester basierende Flüssigkeiten“ bezieht sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf Organophosphatesterflüssigkeiten, die unter gegebenenfalls substituierten Trialkylphosphatestern, Dialkylarylyphosphatestern, Alkyldiarylyphosphatestern und Triarylyphosphatestern ausgewählt sind, wobei die Alkylsubstituenten des Phosphatesters 3 bis 10 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 4 bis 5 Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele für geeignete Phosphatester, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Tri-n-butylphosphat, Triisobutylphosphat, Tri-tert.-butylphosphat, Dibutylphenylphosphat, Diisobutylphenylphosphat, Tripropylphosphat, Triisopropylphosphat, Di-n-propylphenylphosphat, Diisopentylphenylphosphat, Tri-sec.-butylphosphat, Tripentylphosphat, Triisopentylphosphat (auch als Triisoamylphosphat bekannt), Trihexylphosphat, Tricyclohexylphosphat, Tributoxyethylphosphat, Diphenylbutylphosphat und Triphenylphosphat. Ferner kommen diejenigen Phosphatester in Betracht, in denen es sich bei dem Arylteil um eine substituierte Phenylgruppe handelt, beispielsweise Tolylyl (auch als Methylphenyl bekannt), Ethylphenyl, Kresyl (auch als Hydroxytolyl bekannt), Hydroxyxylyl, Isopropylphenyl, Isobutylphenyl und tert.-Butylphenyl; Beispiele für diese Phosphatester sind tert.-Butylphenyldiphenylphosphat, Di(tert.-butylphenyl)phenylphosphat und Tri(tert.-butylphenyl)phosphat. Vorzugsweise handelt es sich bei den Phosphatestern um Tri-n-butylphosphat und Triisobutylphosphat und besonders bevorzugt um Triisobutylphosphat. Phosphatesterflüssigkeiten sind im Handel in Form der einzelnen Ester oder als Gemische oder Blends verschiedener Ester erhältlich; kommerzielle Anbieter der Phosphatesterflüssigkeiten sind u. a. FMC Corporation (Durad®-Triarylyphosphate) und Fluka Chemie AG.

[0029] Tri-n-butylphosphat (TBP) und Triisobutylphosphat (TiBP) werden zwar beide als typische Grundflüssigkeiten in Hydraulikflüssigkeiten für Flugzeuge verwendet, haben aber unterschiedliche Eigenschaften, so daß die Wahl eines Typs bei einer speziellen Anwendung zweckmäßiger ist. So ist beispielsweise Triisobutylphosphat wesentlich weniger toxisch und weniger haut- und augenreizend als Tri-n-butylphosphat (die oralen LD₅₀-Werte sind für TBP viel kleiner als für TiBP). Andererseits haben auf TBP basierende Hydraulikflüssigkeiten von Natur aus niedrigere Viskositäten als diejenigen auf Basis von TiBP; daher sind Zielwerte für die Tief-temperaturlesitungsfähigkeit mit Flüssigkeiten auf Basis von TBP einfacher zu erreichen. Aus diesen Gründen ist es wünschenswert, VI-verbessernde Polymeradditive bereitzustellen, die in beiden Typen von Phosphatesterflüssigkeiten zufriedenstellende Ergebnisse liefern.

[0030] Die Mengen einzelner Typen von Phosphatester in der Phosphatester-Grundflüssigkeit kann je nach Art des beteiligten Phosphatesters variieren. Die Menge an Trialkylphosphat in gemischten Phosphatester-Grundflüssigkeiten beträgt in der Regel 10 bis 100%, vorzugsweise 20 bis 90%, besonders bevorzugt mindestens 35% und ganz besonders bevorzugt mindestens 60%, bezogen auf das Gewicht der Phosphatesterflüssigkeit. Die Menge an Dialkylarylphosphat in gemischten Phosphatester-Grundflüssigkeiten beträgt in der Regel null bis 75%, vorzugsweise null bis 50% und besonders bevorzugt null bis 20%. Die Menge an Alkyldiarylphosphat in gemischten Phosphatester-Grundflüssigkeiten beträgt in der Regel null bis 30%, vorzugsweise null bis 10% und besonders bevorzugt null bis 5%. Die Menge an Triarylphosphat in gemischten Phosphatester-Grundflüssigkeiten beträgt in der Regel null bis 25%, vorzugsweise null bis 10% und besonders bevorzugt null %. Vorzugsweise beträgt die Gesamtmenge an Arylphosphatester (Summe von Dialkylaryl-, Alkyldiaryl- und Triarylphosphat) in gemischten Phosphatester-Grundflüssigkeiten weniger als etwa 35% und besonders bevorzugt weniger als 20%.

[0031] Die erfindungsgemäßen Hydraulikflüssigkeitszusammensetzungen enthalten 0,1 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15% und besonders bevorzugt 2 bis 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung, Hilfsadditive aus der Gruppe der Antioxidantien, Säurefänger und Erosionsschutzadditive. Die Verwendung herkömmlicher Hilfsadditive sorgt für eine ausreichende Wärme-, Hydrolyse- und Oxidationsstabilität der Hydraulikflüssigkeitszusammensetzungen unter den anspruchsvollen Anwendungsbedingungen, denen die Flüssigkeiten ausgesetzt sind, insbesondere bei hohen Temperaturen, und macht die von den erfindungsgemäßen Alkyl(meth)acrylat-Polymeren gelieferten Verbesserungen des Viskositätsindex und der Tieftemperaturfließfähigkeit über längere Zeiträume verfügbar.

[0032] Beispiele für Antioxidantien, die zur Verwendung in erfindungsgemäßen Hydraulikflüssigkeitszusammensetzungen geeignet sind, sind Trialkylphenole, Polyphenole und Di(alkylphenyl)amine. Typische Einsatzmengen für jeden dieser Antioxidans-Typen können 0,1 bis 2%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung, betragen.

[0033] Säurefänger können in erfindungsgemäßen Hydraulikflüssigkeitszusammensetzungen zur Neutralisation jeglicher Mengen von Phosphorsäure oder Phosphorsäurepartialestern, die sich durch Hydrolyse der Phosphatesterflüssigkeit bei der Verwendung in situ bilden können, verwendet werden. Als Säurefänger eignen sich beispielsweise Epoxidverbindungen, wie Epoxycyclohexancarbonsäure und verwandte Diepoxidderivate. Typische Einsatzmengen für die Säurefänger können 1 bis 10% und vorzugsweise 2 bis 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung, betragen.

[0034] Beispiele für Erosionsschutzmittel, die zur Verwendung in erfindungsgemäßen Hydraulikflüssigkeitszusammensetzungen geeignet sind, sind Alkalimetallsalze von Perfluoralkylsulfonsäuren, wie Kaliumperfluorocylsulfonat. Typische Einsatzmengen für die Erosionsschutzmittel können 0,01 bis 0,1%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung, betragen.

[0035] Neben den obigen Hilfsadditiven können in den Hydraulikflüssigkeitszusammensetzungen gegebenenfalls auch noch weitere Additive mitverwendet werden. Je nach Endanwendungszweck können der Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung Metallkorrosionsinhibitoren, wie Benzotriazolderivate (für Kupfer) und Dihydroimidazolderivate (für Eisen), in Anteilen von etwa 0,01 bis etwa 0,1%, zugegeben werden. In den Hydraulikflüssigkeitszusammensetzungen können auch Antischaummittel, wie Polyalkylsiloxanfluide, die in der Regel in Anteilen unter etwas 1 Gewichtsteil pro Million (ppm) eingesetzt werden, mitverwendet werden.

[0036] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) des Alkyl(meth)acrylatpolymeradditivs muß so hoch sein, daß der Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung die gewünschten Viskositätseigenschaften verliehen werden. Mit zunehmendem gewichtsmittlerem Molekulargewicht werden die Polymere zu effizienteren Verdickern; sie können jedoch bei besonderen Anwendungen mechanischem Abbau unterliegen, weshalb Polymeradditive mit einem M_w über etwa 500.000 nicht geeignet sind, da sie im allgemeinen „Entzähung“ („thinning“) aufgrund von Molekulargewichtsabbau unterliegen, was zum Verlust der Verdickerwirkung bei den höheren Anwendungstemperaturen (beispielsweise 100°C) führt. Somit wird der M_w letztendlich durch die Verdickungseffizienz, den Preis und die Art der Anwendung bestimmt. Im allgemeinen haben erfindungsgemäße polymere Hydraulikflüssigkeitsadditive ein M_w von 50.000 bis 500.000 (bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Polyalkylmethacrylat-Standards); vorzugsweise liegt das M_w im Bereich von 60.000 bis 350.000, um dem jeweiligen Verwendungszweck der Hydraulikflüssigkeit zu genügen. Für Hydraulikflüssigkeiten für Flugzeuge sind gewichtsmittlere Molekulargewichte von 70.000 bis 200.000 bevorzugt.

[0037] Wie für den Fachmann leicht ersichtlich ist, handelt es sich bei den in der vorliegenden Beschreibung

aufgeführten Molekulargewichten um bestimmungsmethodenabhängige relative Werte. So können beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmte und nach anderen Methoden berechnete Molekulargewichte verschiedene Werte haben. Wichtig ist nicht das Molekulargewicht an sich, sondern die Handhabungseigenschaften und die Leistungsfähigkeit eines polymeren Additivs (Scherstabilität und Verdickungsvermögen unter Verwendungsbedingungen). Die Scherstabilität ist im allgemeinen umgekehrt proportional zum Molekulargewicht. Ein VI-verbesserndes Additiv mit guter Scherstabilität (kleiner SSI-Wert, siehe unten) wird zur Erzielung der gleichen vorgesehenen Verdickungswirkung in einer behandelten Flüssigkeit bei hohen Temperaturen in der Regel bei im Vergleich zu einem anderen Additiv mit verringerter Scherstabilität (hohem SSI-Wert) höheren Anfangskonzentrationen verwendet; das Additiv mit guter Scherstabilität kann jedoch aufgrund der höheren Verwendungskonzentrationen eine unannehmbare Verdickung bei tiefen Temperaturen ergeben.

[0038] Obwohl Hydraulikflüssigkeiten mit niedrigeren Konzentrationen an VI-verbessernden Additiven mit verminderter Scherstabilität anfänglich dem Viskositätszielwert für höhere Temperaturen genügen können, wird umgekehrt die Flüssigkeitsviskosität im Laufe der Verwendung beträchtlich abnehmen, was einen Effektivitätsverlust der behandelten Flüssigkeit in Hydraulikkreislaufsystemen zur Folge hat. Somit kann das VI-verbessernde Additiv mit verminderter Scherstabilität bei Tieftemperaturbedingungen zufriedenstellend sein (aufgrund seiner geringeren Konzentration), sich aber unter Hochtemperaturbedingungen als unzulänglich erweisen.

[0039] Daher sind Polymerzusammensetzung, Molekulargewicht und Scherstabilität der zur Behandlung verschiedener Flüssigkeiten, wie Hydraulikflüssigkeiten für Flugzeuge, verwendeten viskositätsindexverbessernden Additive so zu wählen, daß sich eine Eigenschaftsbalance ergibt, die sowohl Hochtemperatur- als auch Tieftemperaturleistungsfähigkeitsanforderungen genügt.

[0040] Der Scherstabilitätsindex (SSI), der mit dem Molekulargewicht des Polymers in direkten Zusammenhang gestellt werden kann, ist ein Maß für den prozentualen Verlust des Viskositätsbeitrags des Polymeradditivs aufgrund von mechanischer Scherung und kann beispielsweise durch Messung der Schallscherstabilität für einen gegebenen Zeitraum gemäß ASTM D-2603-91 (herausgegeben von der American Society for Testing and Materials) bestimmt werden: Polymeradditiv wurde in einer zur Lieferung einer Viskosität von ungefähr 4,0 Quadratmillimeter/Sekunde (mm^2/s oder Centistokes) bei 100°C (212°F) ausreichenden Menge (in der Regel 5 bis 10% Feststoffgehalt) in Dibutylphenylphosphat (DBPP) gelöst, wonach die Lösung in einem Schalloszillator 16 Minuten bestrahlt wurde; die Viskosität der Lösung wurde zur Bestimmung des SSI-Werts vor und nach der Schallscherung gemessen. Im allgemeinen unterliegen höhermolekulare Polymere bei hochscherenden Bedingungen der größten relativen Molekulargewichtsverringerung und besitzen daher auch die größten SSI-Werte. Beim Vergleich der Scherstabilitäten von Polymeren ist daher eine gute Scherstabilität mit den niedrigeren SSI-Werten und eine verminderte Scherstabilität mit den höheren SSI-Werten verbunden.

[0041] Der SSI-Bereich für die erfindungsgemäßen Polymere liegt bei 10 bis 40%, vorzugsweise 15 bis 30% und besonders bevorzugt 18 bis 25%; SSI-Werte werden in der Regel als ganze Zahlen ausgedrückt, obwohl es sich dabei um einen Prozentwert handelt. Der gewünschte SSI für ein Polymer kann entweder durch Variation der Synthesereaktionsbedingungen oder durch mechanisches Scheren des Produktpolymers mit bekanntem Molekulargewicht bis zum gewünschten Wert erhalten werden. Erfindungsgemäße viskositätsindexverbessernde Polymere mit SSI-Werten über etwa 40 können anfänglich den Viskositätsanforderungen an Hydraulikflüssigkeiten für Flugzeuge bei hohen und tiefen Temperaturen genügen; jedoch werden die Hydraulikflüssigkeiten nach längerem Gebrauch ihre Wirksamkeit unter Hochtemperaturbedingungen verlieren, aber aufgrund der verminderten Scherstabilität des VI-verbessernden Polymers eine zufriedenstellende Tieftemperaturfließfähigkeit behalten. Erfindungsgemäße viskositätsindexverbessernde Polymere mit SSI-Werten unter etwa 10 können zur anfänglichen Erfüllung der Viskositätsanforderungen an Hydraulikflüssigkeiten für Flugzeuge bei hohen Temperaturen verwendet werden; jedoch können die Hydraulikflüssigkeiten infolge der zur Erfüllung der Hochtemperaturanforderungen erhöhten Verwendungsanteile des VI-verbessernden Polymers eine unannehmbar geringe Tieftemperaturfließfähigkeit aufweisen. Erfindungsgemäße viskositätsindexverbessernde Polymere mit SSI-Werten von 10 bis 40 bieten eine gute Balance von Hoch- und Tieftemperaturfließfähigkeitsregelung, ohne daß Leistungsfähigkeit bei einer Temperaturbedingung für eine ausreichende Leistungsfähigkeit bei der anderen Temperatur geopfert werden muß. Somit stellt die Verwendung eines vollwirksamen VI-verbessernden Polymeradditivs ein Verfahren zur Stabilisierung der Viskositätseigenschaften einer Hydraulikflüssigkeit durch Ausbalancierung von Scherstabilität, Hochtemperaturverdickungsvermögen bei geringen Verwendungsanteilen und Tieftemperaturfließfähigkeit ohne Beeinträchtigung anderer Eigenschaften bereit; die erfindungsgemäßen Polymeradditive liefern diese Kombination von anwendungstechnischen Eigenschaften effektiv in einem einzigen Polymer.

[0042] Beispiele für die Arten von Scherstabilität, die für herkömmliche Schmieröladditive mit verschiedenem gewichtsmittlerem Molekulargewicht (M_w) beobachtet werden, sind die folgenden: herkömmliche Polymethacrylat-Additive mit einem M_w von 130.000, 490.000 bzw. 880.000 hätten auf der Basis eines 2000-Meilen-Straßenschertests für Motorenölformulierungen SSI-Werte (99°C, 210°F) von 0, 5 bzw. 20%; auf der Basis eines 20.000-Meilen-Hochgeschwindigkeitsstraßentests für Automatikgetriebeöl-Formulierungen (ATF-Formulierungen) betragen die SSI-Werte (99°C, 210°F) 0, 35 bzw. 50% und auf der Basis eines 100-Stunden-Pumptests gemäß ASTM D-2882-90 für Hydraulikflüssigkeiten betragen die SSI-Werte (38°C, 100°F) 18, 68 bzw. 76% (Effect of Viscosity Index Improver on In-Service Viscosity of Hydraulic Fluids, R. J. Kopko und R. L. Stambaugh, Fuel and Lubricants Meeting, Houston, Texas, 3.–5. Juni 1975, Society of Automotive Engineers).

[0043] Der Polymolekularitätsindex der erfindungsgemäßen phosphatesterlöslichen Polymere kann sich auf 1,5 bis etwa 15 und vorzugsweise von 2 bis etwa 4 belaufen. Der Polymolekularitätsindex (M_w/M_n) ist ein Maß für die Schmalheit der Molekulargewichtsverteilung mit einem Minimalwert von 1,5 und 2,0 für Polymer mit Kettenabbruch durch Kombination bzw. Disproportionierung, wobei höhere Werte zunehmend breitere Verteilungen wiedergeben. Vorzugsweise ist die Molekulargewichtsverteilung so schmal wie möglich, was aber im allgemeinen herstellungstechnischen Beschränkungen unterliegt. Zur Bereitstellung schmaler Molekulargewichtsverteilungen (kleines M_w/M_n) kann man sich beispielsweise eines oder mehrerer der folgenden Verfahren bedienen: anionische Polymerisation; kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor (CFSTR); Polymerisation mit geringem Umsatz; Steuerung von Temperatur oder Initiator/Monomer-Verhältnis usw. während der Polymerisation und mechanisches Scheren, beispielsweise Homogenisierung, des Polymers.

[0044] Erfindungsgemäße Polymere mit einem Polymolekularitätsindex von 2 bis 4 sind bevorzugt, da diese Polymere eine effizientere Verwendung des Additivs zur Erfüllung einer Viskositätsspezifikation für eine bestimmte formulierte Hydraulikflüssigkeit erlauben; beispielsweise können zur Erzeugung einer Viskosität von 3 bis 4 mm²/s bei etwa 100°C (210°F) in einer Phosphatesterflüssigkeit 5 bis 10% weniger Additiv im Vergleich zu einem Additiv mit einem Polymolekularitätsindex von etwa 10 erforderlich sein.

[0045] Die Viskositätsregelungsleistungseigenschaften der erfindungsgemäßen VI-verbessernden Polymere sind auf die Verwendung in Hydraulikflüssigkeiten für Flugzeuge gerichtet. Im allgemeinen sollte die geringe Verwendungsanteile an VI-verbesserndem Additiv enthaltende Hydraulikflüssigkeit eine Viskosität von mindestens 3 mm²/s bei etwa 99°C (210°F) und weniger als etwa 4000 mm²/s, vorzugsweise weniger als 3000 mm²/s und besonders bevorzugt weniger als 2500 mm²/s bei -54°C (-65°F) aufweisen. Ist eine verbesserte Viskositätsregelung bei Hochtemperaturbedingungen, beispielsweise mindestens 4 mm²/s bei 210°F, gefordert, so sollte die Tieftemperaturviskosität weniger als 4000 mm²/s bei -54°C (-65°F) betragen.

[0046] Die erfindungsgemäßen Polymere werden durch Lösungspolymerisation hergestellt, indem man die gewählten Monomere in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators, eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls eines Kettenübertragungsmittels vermischt. Die Umsetzung kann unter Rühren in Inertatmosphäre bei einer Temperatur von 60 bis 140°C und besonders bevorzugt 85 bis 105°C durchgeführt werden. Die Umsetzung wird im allgemeinen über einen Zeitraum von 4 bis 10 Stunden oder bis zum Erreichen des gewünschten Polymerisationsgrads durchgeführt. Wie dem Fachmann bekannt ist, hängen die Reaktionszeit und -temperatur von der Wahl des Initiators ab und können entsprechend variiert werden.

[0047] Als Initiatoren für diese Polymerisation eignen sich alle gut bekannten radikalbildenden Verbindungen wie Peroxy-, Hydroperoxy- und Azoinitiatoren einschließlich beispielsweise Acetylperoxid, Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Peroxyisobuttersäure-tert.-butylester, Caproylperoxid, Cumolhydroperoxid, 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Azobisisobutyronitril und Peroctansäure-t-butylester. Die Initiatorkonzentration beträgt in der Regel 0,025 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, und besonders bevorzugt 0,05 bis 0,25 Gew.-%. Zur Steuerung des Molekulargewichts des Polymers kann man der Polymerisationsreaktion auch Kettenübertragungsmittel zusetzen. Bevorzugte Kettenübertragungsmittel sind Alkylmercaptane wie Laurylmercaptan (Dodecylmercaptan). Die Kettenübertragungsmittel werden in einer Konzentration von 0 bis 0,5 Gew.-% eingesetzt.

[0048] Zu den für die Polymerisation geeigneten Verdünnungsmitteln gehören alle Phosphatesterflüssigkeiten oder Gemische davon, die letztendlich in formulierten Hydraulikflüssigkeiten, die das VI-Verbessereradditiv enthalten, verwendet werden können; bevorzugte Verdünnungsmittel sind Tri-n-butylphosphat und Triisobutylphosphat.

[0049] Die nach der Polymerisation anfallende Polymerlösung enthält zwischen 50 und 95 Gew.-% Polymer.

Man kann das Polymer isolieren und direkt in Phosphatesterflüssigkeiten verwenden oder die Lösung aus Polymer und Verdünnungsmittel in Konzentratform einsetzen. Bei Verwendung in Konzentratform kann man die Polymerkonzentration mit zusätzlichem Verdünnungsmittel (Phosphatester) auf jede beliebige gewünschte Konzentration einstellen. Die Polymerkonzentration im Konzentrat beträgt vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%. Soll das Konzentrat direkt in eine Hydraulikgrundflüssigkeit eingemischt werden, so ist das besonders bevorzugte Verdünnungsmittel ein Phosphatester, der mit der fertigen Hydraulikflüssigkeit auf Phosphatesterbasis verträglich ist. Bei Zusatz eines erfindungsgemäßen Polymers zu Hydraulikflüssigkeiten, wie Hydraulikflüssigkeiten für Flugzeuge, als reines Polymer oder als Konzentrat beträgt die Endkonzentration an Polymerfeststoffen in der Hydraulikflüssigkeit 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%, je nach den Anforderungen für den jeweiligen Verwendungszweck.

[0050] Die Beurteilung der erfindungsgemäßen Polymere erfolgte nach verschiedenen gängigen Leistungsfähigkeitstests für Hydraulikflüssigkeiten, die im folgenden besprochen werden.

[0051] Herkömmliche Motorenöle mit Viskositätsindexverbesserern haben im allgemeinen Viskositätsindexwerte (VI-Werte) im Bereich von 120 bis 230, wobei je nach den Mischungsspezifikationen Werte von mehr als etwa 140 bevorzugt sind. Je höher der Wert, desto geringer die Änderung der Viskosität bei Erhöhung oder Senkung der Temperatur. Erfindungsgemäße Viskositätsindexverbessererzusammensetzungen zur Verwendung in Hydraulikflüssigkeiten für Flugzeuge bieten hohe Viskositätsindexwerte, die im allgemeinen über etwa 200 liegen.

[0052] Einige Ausführungsformen der Erfindung werden in den folgenden Beispielen näher beschrieben. Alle Verhältnisse, Teile und Prozente (%) beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt, und alle verwendeten Reagentien sind von guter Handelsqualität, sofern nicht anders vermerkt. Den Beispielen 1 bis 11 sind Informationen zur Herstellung von Polymeren und den Beispielen 12 bis 13 (Tabellen 1 bis 15) Leistungsdaten von die Polymere enthaltenden Hydraulikflüssigkeitsformulierungen zu entnehmen. In den Beispielen und Tabellen verwendete Abkürzungen sind nachstehend mit den entsprechenden Beschreibungen aufgeführt; Polymeradditivzusammensetzungen werden durch die relativen Anteile der verwendeten Monomere bezeichnet. Polymeridentifizierungsnummern (ID-Nr.) gefolgt von „C“ beziehen sich auf Vergleichspolymerzusammensetzungen, beispielsweise 1-1C, die nicht im Schutzbereich der vorliegenden Erfindung liegen.

TiBP	= Triisobutylphosphat
TBP	= Tri-n-butylphosphat
TBOEP	= Tributoxyethylphosphat
DBPP	= Dibutylphenylphosphat
MMA	= Methylmethacrylat
BMA	= n-Butylmethacrylat
IBMA	= Isobutylmethacrylat
LMA	= Lauryl-/Myristylmethacrylat
IDMA	= Iodecylmethacrylat
DPMA	= Dodecyl-/Pentadecylmethacrylat
SSI	= Scherstabilitätsindex
ΔSSI	= SSI-Differenz zwischen 2 Polymeren
ID-Nr.	= Polymeridentifikationsnummer (Tabellen)

[0053] Polymerzusammensetzungen von Poly(BMA) und Poly(BMA/DPMA//67/33) sind beispielhaft für im Handel erhältliche VI-verbessernde Additive, die durch herkömmliche Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt werden. In ähnlicher Weise wie die Mischungen von Polymeren gemäß der US-PS 3,718,596 kann man auch Mischungen dieser Polymere in Hydraulikflüssigkeiten für Flugzeuge verwenden.

Beispiel 1 Herstellung von Poly(BMA) – Zum Vergleich

[0054] In einen mit Stickstoff inertisierten Reaktor mit 630 Teilen Triisobutylphosphat (TiBP) wurden 30% (631 Teile) einer Monomerenmischung aus 2100 Teilen n-Butylmethacrylat, 3,57 Teilen n-Dodecylmercaptan und 2,1 Teilen 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) gegeben. Der Reaktor wurde auf 95°C erhitzt und über einen Zeitraum von 60 Minuten mit dem Rest der Monomerenmischung versetzt. Dann wurde der Reaktorinhalt 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach über einen Zeitraum von 60 Minuten 3,15 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 315 Teilen TiBP zugegeben wurden. Dann wurde der Reaktor 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach 764 Teile TiBP zugegeben wurden und die Temperatur weitere 30 Minuten bei 95°C gehalten wurde. Die erhaltene Lösung enthielt 53,65% Polymerfeststoffe, was einem Umsatz von Monomer zu Polymer von 97,9%

entsprach. Der SSI dieses Polymers (16 min Schallscherung) betrug 45. Dieses Polymer entspricht der ID-Nr. 1-1C und 2-1C in den Tabellen 1 und 2.

Beispiel 2 Herstellung von Poly(IBMA) – Zum Vergleich

[0055] In einen mit Stickstoff inertisierten Reaktor mit 84 Teilen Triisobutylphosphat (TiBP) wurden 30% (63,1 Teile) einer Monomerenmischung aus 210 Teilen Isobutylmethacrylat, 0,25 Teilen n-Dodecylmercaptan und 0,21 Teilen 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) gegeben. Der Reaktor wurde auf 95°C erhitzt und über einen Zeitraum von 60 Minuten mit dem Rest der Monomerenmischung versetzt. Dann wurde der Reaktorinhalt 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach über einen Zeitraum von 60 Minuten 0,32 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 31,5 Teilen TiBP zugegeben wurden. Dann wurde der Reaktor 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach 55,5 Teile TiBP zugegeben wurden und die Temperatur weitere 30 Minuten bei 95°C gehalten wurde. Die erhaltene Lösung enthielt 53,8% Polymerfeststoffe, was einem Umsatz von Monomer zu Polymer von 98,5% entsprach. Der SSI dieses Polymers (16 min Schallscherung) betrug 33. Dieses Polymer entspricht der ID-Nr. 2-3C in Tabelle 2.

Beispiel 3 Herstellung von Poly(90 BMA/10 MMA) – Zum Vergleich

[0056] In einen mit Stickstoff inertisierten Reaktor mit 63 Teilen Triisobutylphosphat (TiBP) wurden 30% (63,2 Teile) einer Monomerenmischung aus 189 Teilen n-Butylmethacrylat, 21 Teilen Methylmethacrylat, 0,53 Teilen n-Dodecylmercaptan und 0,21 Teilen 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) gegeben. Der Reaktor wurde auf 95°C erhitzt und über einen Zeitraum von 60 Minuten mit dem Rest der Monomerenmischung versetzt. Dann wurde der Reaktorinhalt 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach über einen Zeitraum von 60 Minuten 0,32 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 31,5 Teilen TiBP zugegeben wurden. Dann wurde der Reaktor 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach 76,3 Teile TiBP zugegeben wurden und die Temperatur weitere 30 Minuten bei 95°C gehalten wurde. Die erhaltene Lösung enthielt 53,9% Polymerfeststoffe, was einem Umsatz von Monomer zu Polymer von 97,6% entsprach. Der SSI dieses Polymers (16 min Schallscherung) betrug 25. Dieses Polymer entspricht der ID-Nr. 2-10C in Tabelle 2.

Beispiel 4 Herstellung von Poly(20 MMA/40 BMA/40 LMA)

[0057] In einen mit Stickstoff inertisierten Reaktor mit 1900 Teilen Tri-n-butylphosphat (TBP) wurden 30% (2894 Teile) einer Monomerenmischung aus 3800 Teilen n-Butylmethacrylat, 3897 Teilen Lauryl-/Myristylmethacrylat (LMA), 1900 Teilen Methylmethacrylat, 39,9 Teilen n-Dodecylmercaptan und 9,5 Teilen 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) gegeben. Der Reaktor wurde auf 95°C erhitzt und über einen Zeitraum von 60 Minuten mit dem Rest der Monomerenmischung versetzt. Dann wurde der Reaktorinhalt 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach über einen Zeitraum von 60 Minuten 14,25 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 1900 Teilen TBP zugegeben wurden. Dann wurde der Reaktor 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach 2862 Teile TBP zugegeben wurden und die Temperatur weitere 30 Minuten bei 95°C gehalten wurde. Die erhaltene Lösung enthielt 53% Polymerfeststoffe, was einem Umsatz von Monomer zu Polymer von 96,3% entsprach. Der SSI dieses Polymers (16 min Schallscherung) betrug 17. Dieses Polymer entspricht der ID-Nr. 6-2 in Tabelle 6.

Beispiel 5 Herstellung von Poly(50 MMA/50 LMA)

[0058] In einen mit Stickstoff inertisierten Reaktor mit 540 Teilen Triisobutylphosphat (TiBP) wurden 30% (368 Teile) einer Monomerenmischung aus 615,4 Teilen Lauryl-/Myristylmethacrylat (LMA), 600,9 Teilen Methylmethacrylat, 4,08 Teilen n-Dodecylmercaptan und 6 Teilen einer 20%igen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in TiBP gegeben. Der Reaktor wurde auf 95°C erhitzt und über einen Zeitraum von 60 Minuten mit dem Rest der Monomerenmischung versetzt. Dann wurde der Reaktorinhalt 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach über einen Zeitraum von 60 Minuten 9 Teile einer 20%igen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in TiBP zugegeben wurden. Dann wurde der Reaktor 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach 625 Teile TiBP zugegeben wurden und die Temperatur weitere 30 Minuten bei 95°C gehalten wurde. Die erhaltene Lösung enthielt 48,9% Polymerfeststoffe, was einem Umsatz von Monomer zu Polymer von 97,7% entsprach. Der SSI dieses Polymers (16 min Schallscherung) betrug 17.

Beispiel 6 Herstellung von Poly(50 MMA/50 LMA)

[0059] In einen mit Stickstoff inertisierten Reaktor mit 140 Teilen Tri-n-butylphosphat (TBP) wurden 30% (111,9 Teile) einer Monomerenmischung aus 179,5 Teilen Lauryl-/Myristylmethacrylat (LMA), 175 Teilen Methylmethacrylat, 0,81 Teilen n-Dodecylmercaptan, 17,5 Teilen TBP und 0,35 Teilen 2,2'-Azobis(2-methylbuty-

ronitril) gegeben. Der Reaktor wurde auf 95°C erhitzt und über einen Zeitraum von 60 Minuten mit dem Rest der Monomerenmischung versetzt. Dann wurde der Reaktorinhalt 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach über einen Zeitraum von 60 Minuten 0,35 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 70 Teilen TBP zugegeben wurden. Dann wurde der Reaktor 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach 194,3 Teile TBP zugegeben wurden und die Temperatur weitere 30 Minuten bei 95°C gehalten wurde. Die erhaltene Lösung enthielt 44% Polymerfeststoffe, was einem Umsatz von Monomer zu Polymer von 97,3% entsprach. Der SSI dieses Polymers (16 min Schallscherung) betrug 40.

Beispiel 7 Herstellung von Poly(35 MMA/65 LMA) – Zum Vergleich

[0060] In einen mit Stickstoff inertisierten Reaktor mit 340 Teilen Tributoxyethylphosphat (TBOEP) wurden 30% (520,6 Teile) einer Monomerenmischung aus 1133,3 Teilen Lauryl-/Myristylmethacrylat (LMA), 595 Teilen Methylmethacrylat, 5,1 Teilen n-Dodecylmercaptan und 1,87 Teilen 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) gegeben. Der Reaktor wurde auf 95°C erhitzt und über einen Zeitraum von 60 Minuten mit dem Rest der Monomerenmischung versetzt. Dann wurde der Reaktorinhalt 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach über einen Zeitraum von 60 Minuten 2,55 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 255 Teilen TBOEP zugegeben wurden. Dann wurde der Reaktor 30 Minuten bei 95°C gehalten, wonach 1209 Teile TBOEP zugegeben wurden und die Temperatur weitere 30 Minuten bei 95°C gehalten wurde. Die erhaltene Lösung enthielt 47,2% Polymerfeststoffe, was einem Umsatz von Monomer zu Polymer von 98,1% entsprach. Der SSI dieses Polymers (16 min Schallscherung) betrug 25.

Beispiel 8 Viskositätsmessungen (Hoch- und Tieftemperatureigenschaften)

[0061] Die Flüssigkeitsviskosität (kinematische Viskosität) als Funktion der Temperatur wurde anhand von Methoden gemäß ASTM D-445, die sich mit der Viskositätsmessung im Temperaturbereich von 150 bis -54°C beschäftigt, gemessen (ungefähr 30 Minuten Temperaturäquibrierungszeit).

[0062] Die Tabellen 1 bis 14 enthalten Werte für verschiedene Polymeradditive unter Verwendung einiger verschiedener Phosphatester-Grundflüssigkeiten (Blendflüssigkeiten, nachstehend beschrieben). Polymerverdünnungsflüssigkeit bezieht sich auf die Flüssigkeit, die als Verdünnungsmittel zur Herstellung und Formulierung der das polymere Additiv enthaltenden Zusammensetzung verwendet wurde. Das polymere Additiv in Verdünnungsmittel (ungefähr 35 bis 55% Polymerfeststoffe) wurde in der zur Erreichung des interessierenden Zielwerts für die jeweilige Hochtemperaturviskosität (beispielsweise 3 bis 5 mm²/s (Centistokes) bei 99°C (210°F) erforderlichen Menge (Verwendungsanteil, % Verdünnungsmittellösung) zu einer Blendflüssigkeit gegeben; die Viskositäten (ausgedrückt in mm²/s) wurden dann an der Lösung bei den niedrigeren Temperaturen gemessen.

Flüssigkeit A	TiBP/7% Triarylphosphat/3% Säurefänger
Flüssigkeit B	TiBP/7% Triarylphosphat/7% Säurefänger
Flüssigkeit C	TiBP/13% Triarylphosphat/6% Säurefänger
Flüssigkeit D	TiBP/5% TBP/13% Triarylphosphat/6% Säurefänger
Flüssigkeit E	TiBP/8% TBP/13% Triarylphosphat/6% Säurefänger
Flüssigkeit F	TiBP/10% TBP/13% Triarylphosphat/6% Säurefänger
Flüssigkeit G	TiBP/10% TBP/13% Triarylphosphat
Flüssigkeit H	TiBP/15% TBP/13% Triarylphosphat/5% Säurefänger
Flüssigkeit J	TiBP/15% TBP/12% Triarylphosphat/6% Säurefänger
Flüssigkeit K	TiBP/13% Trialkylphosphat/10% Triarylphosphat/6% Säurefänger
Flüssigkeit L	TiBP/Arlyphosphat/herkömmliche Additive
Flüssigkeit M	TBP/29% DBPP

[0063] Zur Prüfung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Polymeradditive wurden simulierte Hydraulikflüssigkeitsformulierungen für Flugzeuge Flüssigkeiten A–M) verwendet, von denen angenommen wird, daß sie für die breite Palette von Hydraulikflüssigkeiten für Flugzeuge, die in kommerziellen Flugzeugen wahrscheinlich anzutreffen sind, repräsentativ sind. Jede der auf Phosphatester basierenden Flüssigkeitsformulierungen enthielt 5 bis 15% des zu prüfenden VI-verbessernden Polymeradditivs, bis zu etwa 30% zusätzliches Phosphatestermaterial und bis zu etwa 7% Epoxid-Säurefängeradditive.

[0064] Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen zeigen beim direkten Vergleich mit Polymeren aus dem Stand der Technik mit ähnlichen Scherstabilitätseigenschaften eine verbesserte Tieftemperaturfließ-

fähigkeit. In den Tabellen 1–9 sind diese Vergleiche in die verwendeten verschiedenen Typen von Phosphat-ester-Blendflüssigkeiten unterteilt, da die Zusammensetzung dieser Blendflüssigkeiten einen wichtigen Faktor bei der Ermittlung von Leistungsfähigkeitsunterschieden unter den Polymeradditiven darstellt. Vergleiche werden in der gleichen Phosphat-esterflüssigkeit und bei auf die Erreichung des gleichen Zielwerts für die anfängliche Hochtemperaturviskosität abgestellten Polymerkonzentrationen angestellt.

[0065] Wo ein direkter Vergleich zwischen einer erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung mit derjenigen aus dem Stand der Technik mit der gleichen oder ähnlicher Scherstabilität (SSI-Werte innerhalb von 1–3 Einheiten) nicht verfügbar ist, kann man einen indirekten Vergleich anstellen. Ein Polymer mit einem höheren SSI-Wert erfordert in der Regel zur Erreichung des Zielwerts für die anfängliche Hochtemperaturviskosität einen kleineren Verwendungsanteil als ein Polymer mit einem niedrigeren SSI-Wert. Bei einem Vergleich zwischen Polymeren mit wesentlich verschiedenen Scherstabilitäten, d. h. verschiedenen SSI-Werten (Δ SSI etwa 5 Einheiten), sollte das Polymer mit kleinerem SSI-Wert eine höhere Tieftemperaturviskosität erzeugen, wenn die beiden Polymere ansonsten ähnlich sind. Wenn jedoch die Tieftemperaturviskosität des Polymers mit niedrigerem SSI-Wert ähnlich derjenigen des Polymers mit höherem SSI-Wert ist oder darunter liegt, stellt die Leistungsfähigkeit des erstgenannten Polymers eine Verbesserung der Tieftemperaturfließfähigkeit dar; diese Verbesserung wird angezeigt, da der höhere Verwendungsanteil des Polymers mit niedrigerem SSI-Wert nicht zu dem „erwarteten Anstieg“ der Tieftemperaturviskosität geführt hat. Die „verbesserten“ Polymerzusammensetzungen können dann bei zur Erfüllung der Hochtemperaturanforderungen ausreichend hohen Verwendungsanteilen unter Erhaltung der Tieftemperaturfließfähigkeit verwendet werden.

Tabelle 1
Blendflüssigkeit = A
Polymerverdünnungsflüssigkeit = TiBP
Zielwert der Viskosität bei 99°C (210°F) = 3 mm²/s

<u>ID-Nr.</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>SSI</u>	<u>Verwendungsanteil</u>	<u>Viskosität bei 99°C (210°F)</u>	<u>Viskosität bei -54°C (-65°F)</u>
1-1C	100 BMA	45	5,4	3,0	2,375
1-2C	100 BMA	35	8,3	3,0	2,874
1-3C	100 IBMA	28	6,5	3,1	3,203
1-10	20 MMA/40 BMA/40 LMA	35	6,9	3,2	2,488

[0066] Die Viskosität des Polymers 1-10 ist 13% kleiner als von 1-2C. Indirekte Vergleiche: Die Viskosität von 1-10 liegt innerhalb von 5% von 1-1C (Δ SSI = +10).

Tabelle 2
Blendflüssigkeit = C
Polymerverdünnungsflüssigkeit = TiBP
Zielwert der Viskosität bei 210°F = 3 mm²/s

<u>ID-Nr.</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>SSI</u>	<u>Verwendungsanteil</u>	<u>Viskosität bei 99°C (210°F)</u>	<u>Viskosität bei -54°C (-65°F)</u>
2-1C	100 BMA	45	4,9	3,0	3,055
2-2C	100 BMA	35	7,4	3,0	3,276
2-3C	100 IBMA	33	5,5	3,0	3,825
2-4C	100 IBMA	28	5,9	3,1	4,045
2-10C	10 MMA/90 BMA	25	6,1	3,0	3,242
2-19	20 MMA/40 BMA/40 LMA	35	5,9	3,0	2,901
2-20	20 MMA/45 BMA/35 LMA	29	6,9	3,05	3,184
2-21	20 MMA/60 BMA/20 LMA	26	6,8	3,0	3,211

[0067] Die Viskosität des Polymers 2-19 ist 12% kleiner als von 2-2C und 24% als von 2-3C, und die Viskositäten von 2-20 und 2-21 sind jeweils 21% kleiner als von 2-4C.

[0068] Die Werte in den Tabellen 3 bis 6 demonstrieren, daß Poly(MMA/BMA/LMA//20/40/40)-Zusammensetzungen eine hervorragende Tieftemperaturfließfähigkeit, d. h. eine Viskosität unter etwa 2500 mm²/s, liefern und gleichzeitig den Hochtemperaturviskositätsanforderungen über einen breiten Scherstabilitätsbereich (SSI-Werte von 17 bis 59) sowohl in TBP- als auch in TiBP-Flüssigkeiten genügen können.

Tabelle 3
Blendflüssigkeit = D (4-1 & 4-3), E (4-2 & 4-4), G (4-5)
Polymerverdünnungsflüssigkeit = TiBP
Zielwert der Viskosität bei 210°F = 3 mm²/s

<u>ID-Nr.</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>SSI</u>	<u>Verwendungsanteil</u>	<u>Viskosität bei 210°F</u>	<u>Viskosität bei -65°F</u>
3-3	20 MMA/40 BMA/40 LMA	35	5,9	2,95	2,564
3-4	20 MMA/40 BMA/40 LMA	35	6,0	2,9	2,440
3-5	20 MMA/40 BMA/40 LMA	35	6,1	3,0	2,219

Tabelle 4
Blendflüssigkeit = F
Polymerverdünnungsflüssigkeit = TiBP
Zielwert der Viskosität bei 210°F = 3 mm²/s

<u>ID-Nr.</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>SSI</u>	<u>Verwendungsanteil</u>	<u>Viskosität bei 210°F</u>	<u>Viskosität bei -65°F</u>
4-4	20 MMA/40 BMA/40 LMA	35	6,0	3,0	2,270

Tabelle 5
Blendflüssigkeit = H (6-1), J (6-2 bis 6-5)
Polymerverdünnungsflüssigkeit = TiBP
Zielwert der Viskosität bei 99°C (210°F) = 3-3,5 mm²/s

<u>ID-Nr.</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>SSI</u>	<u>Verwendungsanteil</u>	<u>Viskosität bei 99°C (210°F)</u>	<u>Viskosität bei -54°C (-65°F)</u>
5-1	20 MMA/40 BMA/40 LMA	35	6,5	3,1	2,044
5-2	20 MMA/40 BMA/40 LMA	35	6,5	3,1	1,982
5-3	20 MMA/40 BMA/40 LMA	21	9,1	3,2	2,319
5-4	20 MMA/40 BMA/40 LMA	19	10,3	3,5	2,684
5-5	20 MMA/40 BMA/40 LMA	19	9,5	3,3	2,422

Tabelle 6
Blendflüssigkeit = K
Polymerverdünnungsflüssigkeit = TBP
Zielwert der Viskosität bei 99°C (210°F) = 3–3,5 mm²/s

<u>ID-Nr.</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>SSI</u>	<u>Verwendungsanteil</u>	<u>Viskosität bei 99°C (210°F)</u>	<u>Viskosität bei -54°C (-65°F)</u>
6-1	20 MMA/40 BMA/40 LMA	18	9,8	3,3	2,009
6-2	20 MMA/40 BMA/40 LMA	17	10,1	3,2	1,884
6-3	20 MMA/40 BMA/40 LMA	17	10,1	3,2	1,915

Tabelle 7
Blendflüssigkeit = L
Polymerverdünnungsflüssigkeit = TiBP-DBPP
Zielwert der Viskosität bei 99°C (210°F) = 4 mm²/s

<u>ID-Nr.</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>SSI</u>	<u>Verwendungsanteil</u>	<u>Viskosität bei 99°C (210°F)</u>	<u>Viskosität bei -54°C (-65°F)</u>
7-1C	30 MMA/70 LMA	27	13,4	3,9	Fest
7-2	40 MMA/60 LMA	22	14,0	3,9	3,466
7-3	50 MMA/50 LMA	23	13,2	3,9	3,061
7-4	57 MMA/43 LMA	23	10,0	3,9	2,917

[0069] Die Werte in Tabelle 7 demonstrieren die Wirksamkeit von Poly(MMA/LMA)-Zusammensetzungen mit weniger als 70% LMA bei der Bereitstellung guter Tieftemperaturfließfähigkeit, d. h. einer Viskosität unter etwa 4000 mm²/s, wenn die Hochtemperaturviskositätsanforderung auf etwa 4 mm²/s erhöht wird.

Tabelle 8
Blendflüssigkeit = L
Polymerverdünnungsflüssigkeit = TiBP-DBPP
Zielwert der Viskosität bei 150°C (302°F) = 2 mm²/s
Zielwert der Viskosität bei 99°C (210°F) = 3–4 mm²/s

<u>ID-Nr.</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>SSI*</u>	<u>Viskosität bei 150°C (302°F)</u>	<u>Viskosität bei 99°C (210°F)</u>	<u>Viskosität bei -54°C (-65°F)</u>
8-1	50 MMA/50 LMA	29	2,2	3,9	3,788
8-2	50 MMA/50 LMA	31	1,9	3,3	2,678
8-3	50 MMA/50 LMA	27	1,8	3,2	2,590
8-4C	Mischung aus 10- 2C/10-3C	31	2,2	4,0	4,022
8-5C	Mischung aus 10- 2C/10-3C	35	1,8	3,1	2,588

*SSI bestimmt in Blendflüssigkeit L (16 min Scherung) – Polymerzugabe bis zu einer Viskosität von ungefähr 4 mm²/s bei 150°C (302°F)

[0070] Polymer 8-1 zeigt im direkten Vergleich mit 8-4C eine Viskositätsverringerung (tiefe Temperatur) von 6%. Indirekte Vergleiche: Die Viskosität von 8-2 liegt innerhalb von 3% von 8-5C (Δ SSI = +4) und die Viskosität von 8-3 ist ähnlich wie die von 8-5C (Δ SSI = +8). Bei den Polymeren 8-4C und 8-5C handelt es sich um Mi-

schungen von gleichen Teilen Poly(BMA) und Poly(BMA/DPMA/67/33), bezogen auf Polymerfeststoffe.

Beispiel 9 Verträglichkeit von viskositätsindexverbesserndem Polymer

[0071] Tabelle 9 enthält Verträglichkeitsdaten für verschiedene Polymeradditivzusammensetzungen, die in Phosphatesterflüssigkeitsformulierungen verwendet wurden. Die Polymeradditivlösungen sind dieselben Lösungen, die geprüft und in Tabelle 9 beschrieben wurden. Die Polymere wurden in Blendflüssigkeit L in einem zur Bereitstellung einer Viskosität von ungefähr 5 mm²/s bei 99°C (210°F) ausreichenden Polymerfeststoffanteil gelöst. Die Testlösungen wurden dann 72 Stunden bei -54°C gelagert und dann visuell untersucht. Die Verträglichkeitsbenotungen in der Tabelle entsprechen zufriedenstellender Verträglichkeit, d. h. klare, homogene Lösungen (OK) und unzulänglicher Verträglichkeit, d. h. trübe Lösungen oder Lösungen mit Phasentrennung (Schlecht). Die Polymere 9-8C und 9-9C entsprechen Zusammensetzungen mit unzulänglicher Tieftemperaturlöslichkeit.

Tabelle 9

<u>ID-Nr.</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>Verträglichkeit</u>
9-3C	20 MMA/80 IDMA	OK
9-5	57 MMA/43 LMA	OK
9-6	50 MMA/50 LMA	OK
9-7	43 MMA/57 LMA	OK
9-8C	35 MMA/65 LMA	Schlecht
9-9C	30 MMA/70 LMA	Schlecht

Patentansprüche

1. Viskositätsverbesserndes Polymer, das als einpolymerisierte Monomereinheiten

- (a) 40 bis 60 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₁-C₂)-Alkyl(meth)acrylate,
 - (b) null bis 10 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₃-C₅)-Alkyl(meth)acrylate und (C₆-C₁₀)-Alkyl(meth)acrylate,
 - (c) 40 bis 60 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₁₁-C₁₅)-Alkyl(meth)acrylate und
 - (d) null bis 10 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₁₆-C₂₀)-Alkyl(meth)acrylate
- enthält, wobei das Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (GPC, Polyalkylmethacrylat-Standards) von 50.000 bis 500.000 aufweist und der Scherstabilitätsindex (SSI, ASTM D-2603-91) einen Wert von 10 bis 40 hat.

2. Polymer nach Anspruch 1, enthaltend

- (a) 50 bis 60 Prozent (C₁-C₂)-Alkyl(meth)acrylat, bei dem es sich um Methylmethacrylat handelt, und
- (b) 40 bis 50 Prozent (C₁₁-C₁₅)-Alkyl(meth)acrylat, bei dem es sich um Lauryl-/Myristylmethacrylat handelt.

3. VI-verbesserndes Polymer, das als einpolymerisierte Monomereinheiten

- (a) 10 bis 30 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₁-C₂)-Alkyl(meth)acrylate,
 - (b) 30 bis 50 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₃-C₅)-Alkyl(meth)acrylate,
 - (c) null bis 10 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₆-C₁₀)-Alkyl(meth)acrylate,
 - (d) 30 bis 50 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₁₁-C₁₅)-Alkyl(meth)acrylate und
 - (e) null bis 10 Prozent, bezogen auf das Polymergesamtgewicht, eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der (C₁₆-C₂₀)-Alkyl(meth)acrylate
- enthält, wobei das Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (GPC, Polyalkylmethacrylat-Standards) von 50.000 bis 500.000 aufweist und der Scherstabilitätsindex (SSI, ASTM D-2603-91) einen Wert von 10 bis 40 hat.

4. Polymer nach Anspruch 3, enthaltend

- (a) 20 bis 25 Prozent (C_1 - C_2)-Alkyl(meth)acrylat, bei dem es sich um Methylmethacrylat handelt,
- (b) 35 bis 45 Prozent (C_3 - C_5)-Alkyl(meth)acrylat, bei dem es sich um n-Butylmethacrylat handelt, und
- (c) 35 bis 45 Prozent (C_{11} - C_{15})-Alkyl(meth)acrylat, bei dem es sich um Lauryl-/Myristylmethacrylat handelt.

5. Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung, enthaltend

- (a) eine Phosphatester-Grundflüssigkeit, die einen oder mehrere Trialkylphosphatester mit 4 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen enthält,
- (b) 1 bis 15 Prozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung, eines viskositätsindexverbessernden Polymers gemäß einem der Ansprüche 1–4,
- (c) 0,1 bis 20 Prozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung, Hilfsadditive aus der Gruppe der Antioxidantien, Säurefänger und Erosionsschutzadditive, wobei die relativen Mengen der Phosphatester-Grundflüssigkeit, des viskositätsindexverbessernden Polymers und der Hilfsadditive so gewählt sind, daß die Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung eine Viskosität von mindestens 3 Quadratmillimeter/Sekunde bei 99°C (210°F) und weniger als 4.000 Quadratmillimeter/Sekunde bei -54°C (-65°F) aufweist.

6. Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung nach Anspruch 5, bei der das viskositätsindexverbessernde Polymer einen nach 16 Minuten Schallscherung in Dibutylphenylphosphat bestimmten Scherstabilitätsindex von 10 bis 40 aufweist und die Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung eine Viskosität von weniger als 2500 Quadratmillimeter/Sekunde bei -54°C (-65°F) aufweist.

7. Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung nach Anspruch 5, bei der die Phosphatester-Grundflüssigkeit mindestens 35 Prozent Trialkylphosphat, bezogen auf das Gesamtgewicht der Phosphatesterflüssigkeit, enthält.

8. Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung nach Anspruch 5, bei der das Trialkylphosphat unter Tributylphosphat und/oder Triisobutylphosphat ausgewählt ist.

9. Verfahren zur Stabilisierung der Viskositätseigenschaften einer Hydraulikflüssigkeit, bei dem man eine Phosphatester-Grundflüssigkeit, die einen oder mehrere Trialkylphosphatester mit 4 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen enthält, mit 1 bis 15 Prozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung, eines viskositätsindexverbessernden Polymers gemäß einem der Ansprüche 1–4 versetzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen