



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 036 856 A1** 2009.02.26

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 036 856.0**

(22) Anmeldetag: **06.08.2007**

(43) Offenlegungstag: **26.02.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C10M 145/10** (2006.01)
C10N 40/04 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Evonik RohMax Additives GmbH, 64293
Darmstadt, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu
ziehende Druckschriften:

**DE 103 14 776 A1
DE10 2005 015931 A1**

(72) Erfinder:

**Stöhr, Torsten, Dr., 60326 Frankfurt, DE; Müller,
Michael, Dr., 64625 Bensheim, DE; Bartels,
Thorsten, Dr., 67256 Weisenheim am Sand, DE;
Wincierz, Christoph, Dr., 64285 Darmstadt, DE;
Schimossek, Klaus, Dr., 64625 Bensheim, DE;
Neusius, Michael, 64297 Darmstadt, DE; Janßen,
Dieter, 64823 Groß-Umstadt, DE; Kusch,
Miriam-Kathrin, 63477 Maintal, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verwendung von Estergruppen-umfassenden Polymeren als Antifatigue-Additive**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Estergruppen-umfassenden Polymeren mit mindestens einem unpolaren Segment P und mindestens einem polaren Segment D, wobei das polare Segment D mindestens acht Wiederholungseinheiten aufweist und der Gewichtsanteil an dispergierenden Wiederholungseinheiten in dem polaren Segment D mindestens 30% beträgt, bezogen auf das Gewicht des polaren Segments D, als Antifatigue-Additiv in Schmiermitteln.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Estergruppen-umfassenden Polymeren als Antifatigue-Additive.

[0002] Aus Gründen der Kraftstoffersparnis (fuel economy) ist es eine Aufgabe moderner Forschung, Planschverluste (churning loss) und innere Reibung von Ölen mehr und mehr zu reduzieren. Aufgrund dessen hat sich in den letzten Jahren ein Trend zu immer geringeren Viskositäten der eingesetzten Ölen und damit immer dünneren Schmierfilmen, insbesondere bei hohen Temperaturen gezeigt. Nachteilige Konsequenz dieses Trends ist die Tatsache, dass vermehrt Schäden, insbesondere an Getrieben und Wälzlagern in der Anwendung auftreten.

[0003] Bei der Auslegung eines Getriebes ist zu beachten, dass alle Gleitwälzkontaktstellen, d. h. Verzahnungen (gearing) und Wälzlager (roller bearing), bei allen Betriebszuständen ausreichend geschmiert sind. Schäden an Zahnrädern und Wälzlagern sind die Folge einer zu hohen örtlichen Beanspruchung. Man unterscheidet hier zwei Gruppen von Defekten an metallischen Oberflächen von Getrieben, insbesondere an Verzahnungen und Wälzlagern:

1. Verschleiß (wear) durch kontinuierlichen oberflächlichen Materialabtrag bzw. Fressen (scuffing) durch plötzlichen Materialabtrag nach oberflächlichem Verschweißen beider Reibpartner.
2. Ermüdung (fatigue), die durch Grauflecken (grey staining, surface fatigue, micro-pitting) bzw. Grübchen (sub-surface fatigue, pitting) sichtbar wird. Diese Schäden entstehen durch Abplatzen bzw. Herausbrechen von Material aufgrund von Rissen, die 20–40 µm bzw. 100–500 µm unterhalb der Oberfläche durch Schubspannungen im Metallgitter hervorgerufen werden.

[0004] Die genannten Schadensarten sind für Verzahnungen und Wälzlager allgemein bekannt und beispielsweise in den Druckschriften „Gears – Wear and Damage to Gear Teeth“, ISO DIS 10825 und „Wälzlagerschäden“, Publ.-Nr. WL 82 102/2 DA der Fa. FAG (Schaeffler KG), Schweinfurt 2004 ausführlich beschrieben.

[0005] Verschleiß durch kontinuierlichen oberflächlichen Materialabtrag tritt an Verzahnungen und Wälzlagern bevorzugt bei langsamen Geschwindigkeiten auf, bei denen die Oberflächenrauigkeiten aufgrund eines zu dünnen Schmierfilms in Kontakt treten. Der durch diesen Mechanismus erfolgte Materialabbau ist beispielsweise in Abb. 10.10 in T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001 dargestellt, in der eine Zahnflanke mit deutlichen Verschleißerscheinungen gezeigt ist. Ein ungleichmäßiger Verschleiß, der in Form von Streifenbildung an einem Wälzkörper zu sehen ist, wird in „Wälzlagerschäden“, Publ.-Nr. WL 82 102/2 DA der Fa. FAG (Schaeffler KG), Schweinfurt 2004 in Abb. 68 dargestellt.

[0006] Schmierstoffe wirken sich in Hinblick auf die Verschleißtragfähigkeit günstig aus, wenn Sie Verschleißschutzadditive (antiwear AW additive) enthalten und von hoher Viskosität sind.

[0007] Fressen an Zahnflanken tritt meist bei mittleren bis hohen Geschwindigkeiten auf. Dabei verschweißen die berührenden Oberflächen kurzzeitig und reißen sofort wieder auseinander. Ein typisches Erscheinungsbild derartiger Schäden ist beispielsweise in Abb. 10.11 in T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001 dargestellt. Der Schaden tritt an ineinander greifenden Flankenbereichen auf, wo sehr hohe Gleitgeschwindigkeiten vorliegen (oft am Zahnkopf). Es handelt sich um plötzlich auftretende Schäden, die bereits durch eine einmalige Überlast hervorgerufen werden können. Bei Wälzlagern treten ebenfalls Fressschäden auf; diese werden insbesondere an Großlagern, z. B. in Getrieben von Zementmühlen beobachtet. Aufgrund von zu geringer Betriebsviskosität, zu hohen Belastungen und/oder zu hohen Drehzahlen erfolgt keine ausreichende Schmierfilmbildung zwischen den Rollen und Bord (z. B. eines Kegelrollenlagers) und führt zu örtlichen Verschweißungen (vgl. Abb. 81 „Wälzlagerschäden“, Publ.-Nr. WL 82 102/2 DA der Fa. FAG (Schaeffler KG), Schweinfurt 2004).

[0008] Fressschäden können durch Extremdruckadditive (extreme pressure EP additive) im Schmierstoff um mehr als Faktor 5 verringert werden.

[0009] Die unter Punkt 2 zuvor dargestellte Materialermüdung zeigt sich insbesondere durch Grauflecken- bzw. Grübchen-Bildung.

[0010] Graufleckenbildung beginnt zunächst 20–40 µm unterhalb der Oberfläche mit feinen Rissen im Metallgitter. Der Riss propagiert an die Oberfläche und führt zu Materialabplatzungen, welche als sichtbare graue Flecken zu erkennen sind. Bei Verzahnungen können praktisch in allen Geschwindigkeitsbereichen Graufle-

cken auf Zahnflanken beobachtet werden. Die Grauflecken treten bevorzugt im Bereich des Gleitkontaktes auf, wobei dies zum Beispiel in Abb. 10.13 in T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001 dargestellt ist. Auch in Wälzlagern entstehen im Bereich des Gleitkontaktes sehr flache Ausbrüche als Grauflecken auf der Laufbahn, wie dies beispielhaft in „Wälzlagerschäden“, Publ.-Nr. WL 82 102/2 DA der Fa. FAG (Schaeffler KG), Schweinfurt 2004 in Abb. 49 dargestellt ist.

[0011] Grübchenbildung ist ebenfalls ein Ermüdungsschaden, der in allen Geschwindigkeitsbereichen zu beobachten ist. Der Schadensbild beginnt auch hier mit einem Riss im Metallgitter in 100–500 µm Tiefe. Der Riss propagiert schließlich an die Oberfläche und hinterlässt nach Herausbrechen einen ausgeprägten Krater (Grübchen). Diese treten bei Zahnrädern vorzugsweise auf den Zahnflankenmitten und bei Wälzlagern meist an den sich drehenden Lagerringen auf. Abbildungen zu diesen Schäden finden sich unter anderem in T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001 (vgl. Abb. 10.14 und Abb. 10.15) sowie in „Wälzlagerschäden“, Publ.-Nr. WL 82 102/2 DA der Fa. FAG (Schaeffler KG), Schweinfurt 2004 (vgl. Abb. 43). Im Gegensatz zur Graufleckenbildung erfolgt der Schaden somit im Bereich des Rollkontaktes, da dort die jeweils größte Belastung bzw. die größten Lastwechselamplituden vorliegen.

[0012] In deutlichem Gegensatz zu den Defekten „Verschleiß“ und „Fressen“ sind die weit schwerwiegenden Ermüdungsdefekte „Grauflecken“ und „Grübchen“ derzeit nicht gezielt mit Additiven, etwa den oben dargestellten Verschleißschutz- und Extremdruckadditiven beeinflussbar (vgl. R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997; J. Bartz: „Additive für Schmierstoffe“, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994; T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001). Untersuchungen haben bis heute wenn überhaupt nur zeigen können, dass Graufleckentragfähigkeit und Grübchentragfähigkeit über die Schmierstoffviskosität beeinflussbar ist. Eine erhöhte Viskosität wirkt hierbei Ermüdungsdauer-verlängernd (vgl. U. Schedl: „FVA-Forschungsvorhaben 2/IV: Pittingtest-Einfluss der Schmierstoffs auf die Grübchenlebensdauer einsatzgehärteter Zahnräder im Einstufen- und Lastkollektivversuch“, Forschungsvereinigung Antriebstechnik, Heft 530, Frankfurt 1997).

[0013] Zur Verbesserung der Viskositätseigenschaften werden in Schmierölen, beispielsweise Getriebe- oder Motorölen seit langem Polyalkyl(meth)acrylate (PAMA) eingesetzt, die teilweise mit Comonomeren, insbesondere Stickstoff- oder Sauerstoff-haltigen Monomeren funktionalisiert sein können. Zu diesen VI-Verbesserern zählen insbesondere Polymere, die mit Dimethylaminoethylmethacrylat (US 2,737,496 der E. I. DuPont de Nemours and Co.), Dimethylaminoethylmethacrylamid (US 4,021,357 der Texaco Inc.) oder Hydroxyethylmethacrylat (US 3,249,545 der Shell Oil. Co) funktionalisiert wurden.

[0014] VI-Verbesserer auf PAMA-Basis für Schmierölanwendungen werden stetig verbessert. So werden in neuerer Zeit vielfach auch Polymere mit blockartigen Sequenzen zur Anwendung in Schmierölen dargestellt.

[0015] Beispielsweise beschreibt die Druckschrift US 3,506,574 der Rohm and Haas sequentielle Polymere bestehend aus einem PAMA-Basispolymer, welches in einer nachgeschalteten Reaktion mit N-Vinylpyrrolidon gefropft wird.

[0016] Weiterhin stellen die Druckschriften WO 2001/40339 bzw. DE 10 2005 041 528 der RohMax Additives GmbH Blockcopolymere bzw. Sternblockcopolymere für Schmierölanwendungen dar, die unter anderem mittels ATRP erhältlich sind.

[0017] Auch eine Vorteilhaftigkeit der Blockstruktur für Verschleiß reduzierende Zusatzfunktionen der VI-Verbesserer oder zur Verminderung der Reibung, die zu einem geringeren Kraftstoffverbrauch führt, wurde bereits gezeigt.

[0018] Die WO 2004/087850 beschreibt Blockcopolymere enthaltende Schmierölformulierungen mit ausgezeichneten Reibungseigenschaften. Die Blockcopolymere agieren dabei als Reibwertveränderer (friction modifier).

[0019] Die WO 2006/105926 beschreibt unter anderem Blockcopolymere, die von gezielt ausgewählten N/O-funktionellen Monomeren abgeleitet sind, und ihre Anwendung als Reibwertveränderer und Dispergiermittel (dispersant).

[0020] Die WO 2006/007934 der RohMax Additive GmbH beschreibt die Verwendung von Pfropfpolymeren als Verschleißschutzadditiv (antiwear additive) in Schmierölformulierungen, insbesondere in Motorenölen.

Ebenso beschreibt die WO 2005/097956 der RohMax Additives Schmierölformulierungen enthaltend H-Brücken-haltige Pfropfpolymere als Verschleißschutzadditiv.

[0021] Wie zuvor dargelegt gibt es bisher zwar viele Ansätze, Schäden aufgrund von Verschleiß bzw. Fressen durch Einsatz von Additiven zu vermindern. Der Materialermüdung kann bisher jedoch nur durch die Verwendung von ölen mit einer relativ hohen Viskosität oder durch Einsatz spezieller Materialien für Verzahnung und/oder Wälzlager begegnet werden. Beide Möglichkeiten sind jedoch mit Nachteilen behaftet, wobei der Einsatz von neuen Materialien teuer und eine weitere Verbesserung wünschenswert ist. Der Einsatz von hochviskosen ölen führt zu einer hohen inneren Reibung und somit zu einem hohen Kraftstoffverbrauch. Daher wären insbesondere Verbindungen hilfreich, die als Antifatigue-Additive eingesetzt werden können, ohne dass hierbei eine Viskositätserhöhung des Schmiermittels einhergeht.

[0022] In Anbetracht des Standes der Technik war es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Additiv zur Verfügung zu stellen, das zu einer Verringerung der Materialermüdung führt (Antifatigue-Additiv). Hierbei sollte insbesondere eine Verringerung der zuvor dargelegten Bildung von Grauflecken (grey staining, surface fatigue, micro-pitting) bzw. Grübchen (sub-surface fatigue, pitting) erzielt werden.

[0023] Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, Additive bereitzustellen, die einfach und kostengünstig hergestellt werden können, wobei insbesondere kommerziell erhältliche Komponenten eingesetzt werden sollten. Hierbei sollte die Produktion großtechnisch erfolgen können, ohne dass hierzu neue oder konstruktiv aufwendige Anlagen benötigt werden.

[0024] Des Weiteren war es ein Ziel der vorliegenden Erfindung ein Additiv bereitzustellen, das eine Vielzahl von wünschenswerten Eigenschaften in dem Schmiermittel bewirkt. Hierdurch kann die Anzahl an unterschiedlichen Additiven minimiert werden.

[0025] Weiterhin sollte das Additiv keine nachteiligen Wirkungen auf den Kraftstoffverbrauch oder die Umweltverträglichkeit des Schmiermittels zeigen.

[0026] Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannten Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch die Verwendung von Estergruppen-umfassenden Polymeren mit mindestens einem unpolaren Segment P und mindestens einem polaren Segment D mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1.

[0027] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend die Verwendung von Estergruppen-umfassenden Polymeren mit mindestens einem unpolaren Segment P und mindestens einem polaren Segment D, wobei das polare Segment D mindestens 8 Wiederholungseinheiten aufweist und der Gewichtsanteil an dispergierenden Wiederholungseinheiten in dem polaren Segment D mindestens 30% beträgt, bezogen auf das Gewicht des polaren Segments D, als Antifatigue-Additiv in Schmiermitteln.

[0028] Hierdurch gelingt es auf nicht vorhersehbare Weise ein Additiv für Schmieröle zur Verfügung zu stellen, das zu einer Verringerung der Materialermüdung führt (Antifatigue-Additiv). Hierbei erzielen diese Additive eine Verringerung der zuvor dargelegten Bildung von Grauflecken (grey staining, surface fatigue, micropitting) bzw. Grübchen (sub-surface fatigue, pitting).

[0029] Darüber hinaus können diese Additive einfach und kostengünstig hergestellt werden, wobei insbesondere kommerziell erhältliche Komponenten eingesetzt werden können. Hierbei kann die Produktion großtechnisch erfolgen, ohne dass hierzu neue oder konstruktiv aufwendige Anlagen benötigt werden.

[0030] Weiterhin zeigen die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere ein besonders günstiges Eigenschaftsprofil. So können die Polymere überraschend scherstabil ausgestaltet werden, so dass die Schmiermittel eine sehr lange Haltbarkeit aufweisen. Des Weiteren kann das erfindungsgemäß zu verwendende Additiv eine Vielzahl von wünschenswerten Eigenschaften in dem Schmiermittel bewirken. Beispielsweise können Schmiermittel mit hervorragenden Tieftemperatureigenschaften oder Viskositätseigenschaften hergestellt werden, die die vorliegenden Estergruppen-umfassenden Polymere aufweisen. Hierdurch kann die Anzahl an unterschiedlichen Additiven minimiert werden. Darüber hinaus sind die vorliegenden Estergruppen-umfassenden Polymere mit vielen Additiven kompatibel. Hierdurch können die Schmiermittel an verschiedenste Anforderungen angepasst werden.

[0031] Weiterhin zeigen die zu verwendenden Additive keine nachteiligen Wirkungen auf den Kraftstoffver-

brauch oder die Umweltverträglichkeit des Schmiermittels.

[0032] Unter Estergruppen-umfassenden Polymeren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polymere verstanden, die durch Polymerisation von Monomierzusammensetzungen erhältlich sind, die ethylenisch ungesättigte Verbindungen mit mindestens einer Estergruppe, die nachfolgend als Estermonomere bezeichnet werden, umfassen. Dementsprechend enthalten diese Polymere Estergruppen als Teil der Seitenkette. Zu diesen Polymeren gehören insbesondere Polyalkyl(meth)acrylate (PAMA), Polyalkylfumarate und/oder Polyalkylmaleate.

[0033] Estermonomere sind an sich bekannt. Hierzu gehören insbesondere (Meth)acrylate, Maleate und Fumarate, die unterschiedliche Alkoholreste aufweisen können. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfasst Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden. Diese Monomere sind weithin bekannt.

[0034] Das Estergruppen-umfassende Polymer umfasst vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders mindestens 90 Gew.-% Wiederholungseinheiten, die von Estermonomeren abgeleitet sind.

[0035] Erfindungsgemäß verwendbare Polymere umfassen mindestens ein unpolares Segment P und mindestens ein polares Segment D, wobei das polare Segment D mindestens 8 Wiederholungseinheiten aufweist und der Gewichtsanteil an dispergierenden Wiederholungseinheiten in dem polaren Segment D mindestens 30% beträgt, bezogen auf das Gewicht des polaren Segments D.

[0036] Der Begriff Wiederholungseinheit ist in der Fachwelt weithin bekannt. Die vorliegenden Polymere können vorzugsweise über radikalische Polymerisation von Monomeren erhalten werden. Hierbei werden Doppelbindungen unter Bildung von kovalenten Bindungen geöffnet. Dementsprechend ergibt sich die Wiederholungseinheit aus den eingesetzten Monomeren.

[0037] Die erfindungsgemäßen Polymere weisen polare und unpolare Segmente auf. Der Begriff „Segment“ bezeichnet, hierbei einen Abschnitt des Polymers. Die Segmente können eine im Wesentlichen konstante Zusammensetzung aus einem oder mehreren Monomerbausteinen aufweisen. Darüber hinaus können die Segmente einen Gradienten aufweisen, wobei die Konzentration verschiedener Monomerbausteine (Wiederholungseinheiten) über die Segmentlänge variiert. Die polaren Segmente D unterscheiden sich von den unpolaren Segmenten P über den Anteil an dispergierenden Monomeren. Die unpolaren Segmente können höchstens einen geringen Anteil an dispergierenden Wiederholungseinheiten (Monomerbausteinen) aufweisen, wohingegen die polaren Segmente einen hohen Anteil an dispergierenden Wiederholungseinheiten (Monomerbausteinen) umfassen.

[0038] Unter dispergierenden Monomeren werden insbesondere Monomere mit funktionellen Gruppen verstanden, wobei angenommen werden kann, dass Polymere mit diesen funktionellen Gruppen Partikel, insbesondere Russpartikel in Lösung halten können (vgl. R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997). Hierzu gehören insbesondere Monomere, die von bor-, phosphor-, silicium-, schwefel-, sauerstoff- und stickstoffhaltige Gruppen aufweisen, wobei sauerstoff- und stickstoff-funktionalisierte Monomere bevorzugt sind.

[0039] Die polaren Segmente D umfassen erfindungsgemäß mindestens 8, bevorzugt mindestens 12 und ganz besonders bevorzugt mindestens 15 Wiederholungseinheiten. Hierbei umfassen die polaren Segmente D mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 40 Gew.-% an dispergierenden Wiederholungseinheiten, bezogen auf das Gewicht des polaren Segments D. Neben den dispergierenden Wiederholungseinheiten kann das polare Segment auch Wiederholungseinheiten aufweisen, die keine dispergierende Wirkung aufweisen. Das polare Segment kann statistisch aufgebaut sein, so dass die unterschiedlichen Wiederholungseinheiten eine statistische Verteilung über die Segmentlänge aufweisen. Weiterhin kann das polare Segment blockartig oder in Form eines Gradienten aufgebaut sein, so dass die nicht-dispergierenden Wiederholungseinheiten und die dispergierenden Wiederholungseinheiten innerhalb des polaren Segments eine ungleichmäßige Verteilung aufweisen.

[0040] Das unpolare, hydrophobe Segment P kann einen geringen Anteil an dispergierenden Wiederholungseinheiten umfassen, der vorzugsweise unterhalb von 20 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des unpolaren Segments P liegt. Gemäß einer besonders zweckmäßigen Ausgestaltung umfasst das unpolare Segment P im Wesentlichen keine dispergierenden Wiederholungseinheiten.

[0041] Das unpolare Segment P des Estergruppen-umfassenden Polymers kann 5 bis 100 Gew.-%, insbesondere 20 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 95 und ganz besonders bevorzugt 70 bis 92 Gew.-% Wiederholungseinheiten aufweisen, die von Estermonomeren mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest abgeleitet sind.

[0042] Gemäß einem besonderen Aspekt kann das unpolare Segment P des Estergruppen-umfassenden Polymer 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% Wiederholungseinheiten aufweisen, die von Estermonomeren mit 16 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest abgeleitet sind.

[0043] Weiterhin kann das unpolare Segment P des Estergruppen-umfassenden Polymers 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% Wiederholungseinheiten aufweisen, die von Estermonomeren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest abgeleitet sind.

[0044] Das unpolare Segment P des Estergruppen-umfassenden Polymers umfasst vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders mindestens 90 Gew.-% Wiederholungseinheiten, die von Estermonomeren abgeleitet sind.

[0045] Mischungen, aus denen die unpolaren Segmente des erfindungsgemäßen Estergruppen-umfassenden Polymeren erhältlich sind, können 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I) enthalten



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, R² und R³ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet.

[0046] Beispiele für Komponente (I) sind unter anderem (Meth)acrylate, Fumarate und Maleate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat und Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat und Vinyl(meth)acrylat.

[0047] Vorzugsweise enthalten die zu polymerisierenden Zusammensetzungen zur Herstellung der unpolaren Segmente P 5 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 98 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 20 bis 95 Gew.-% einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II)

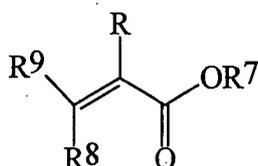


worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R⁴ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, R⁵ und R⁶ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR'' darstellen, worin R'' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet.

[0048] Beispiele für Komponente (II) sind unter anderem: (Meth)acrylate, Fumarate und Maleate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, 2-tert.-Butylheptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylheptyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, 5-Methyltride-

cyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat;
 (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat;
 Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat; sowie die entsprechenden
 Fumarate und Maleate.

[0049] Darüber hinaus weisen bevorzugte Monomierzusammensetzungen zur Herstellung der unpolaren Segmente P 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (III) auf



(III),

worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R⁷ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 16 bis 40, bevorzugt 16 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R⁸ und R⁹ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -CO-OR^{'''} darstellen, worin R^{'''} Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 16 bis 40, bevorzugt 16 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet.

[0050] Beispiele für Komponente (III) sind unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethyl-octadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetyleicosyl(meth)acrylat, Stearyleicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetraatriacontyl(meth)acrylat;
 Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 2,4,5-Tri-t-butyl-3-vinylcyclohexyl(meth)acrylat, 2,3,4,5-Tetra-t-butylcyclohexyl(meth)acrylat.
 sowie die entsprechenden Fumarate und Maleate.

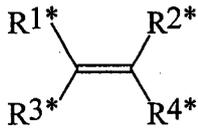
[0051] Die Esterverbindungen mit langkettigem Alkoholrest, insbesondere die Komponenten (II) und (III), lassen sich beispielsweise durch Umsetzen von (Meth)acrylaten, Fumaraten, Maleaten und/oder den entsprechenden Säuren mit langkettigen Fettalkoholen erhalten, wobei im allgemeinen eine Mischung von Estern, wie beispielsweise (Meth)acrylaten mit verschiedenen langkettigen Alkoholresten entsteht. Zu diesen Fettalkoholen gehören unter anderem Oxo Alcohol[®] 7911, Oxo Alcohol[®] 7900, Oxo Alcohol[®] 1100; Alfol[®] 610, Alfol[®] 810, Lial[®] 125 und Nafol[®]-Typen (Sasol); Alphanol[®] 79 (ICI); Epal[®] 610 und Epal[®] 810 (Afton); Linevol[®] 79, Linevol[®] 911 und Neodol[®] 25E (Shell); Dehydad[®], Hydrenol[®]- und Loro[®]-Typen (Cognis); Acropol[®] 35 und Exxal[®] 10 (Exxon Chemicals); Kalcol[®] 2465 (Kao Chemicals).

[0052] Von den ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen sind die (Meth)acrylate gegenüber den Maleaten und Fumaraten besonders bevorzugt, d. h. R₂, R₃, R₅, R₆, R₈ und R₉ der Formeln (I), (II) und (III) stellen in besonders bevorzugten Ausführungsformen Wasserstoff dar.

[0053] Das Gewichtsverhältnis von Estermonomeren gemäß Formel (II) zu den Estermonomeren gemäß Formel (III) kann in einem weiten Bereich liegen. Vorzugsweise liegt das Verhältnis von Esterverbindungen der Formel (II), die 7 bis 15 Kohlenstoffatome im Alkoholrest aufweisen, zu den Esterverbindungen der Formel (III), die 16 bis 40 Kohlenstoffatome im Alkoholrest aufweisen, im Bereich von 50:1 bis 1:30, besonders bevorzugt im Bereich von 10:1 bis 1:3, insbesondere bevorzugt 5:1 bis 1:1.

[0054] Weiterhin kann die Monomermischung zur Herstellung der unpolaren Segmente ethylenisch ungesättigte Monomere umfassen, die sich mit den ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formeln (I), (II) und/oder (III) copolymerisieren lassen.

[0055] Es sind Comonomere zur Polymerisation gemäß der vorliegenden Erfindung besonders geeignet, die der Formel entsprechen:



worin R^{1*} und R^{2*} unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogene, CN, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n + 1)$ Halogenatomen substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppe ist (beispielsweise CF_3), α , β -ungesättigte lineare oder verzweigte Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6 und besonders bevorzugt von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n - 1)$ Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppe, beispielsweise $CH_2=CCl-$, ist, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n - 1)$ Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Cycloalkylgruppe ist; $C(=Y^*)R^{5*}$, $C(=Y^*)NR^{6*}R^{7*}$, $Y^*C(=Y^*)R^{5*}$, SOR^{5*} , SO_2R^{5*} , OSO_2R^{5*} , $NR^{8*}SO_2R^{5*}$, PR^{5*}_2 , $P(=Y^*)R^{5*}_2$, $Y^*PR^{5*}_2$, $Y^*P(=Y^*)R^{5*}_2$, NR^{8*}_2 welche mit einer zusätzlichen R^{8*} -, Aryl- oder Heterocycl-Gruppe quaternärisiert sein kann, wobei Y^*NR^{8*} , S oder O, vorzugsweise O sein kann; R^{5*} eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Alkylthio mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, OR^{15} (R^{15} ist Wasserstoff oder ein Alkalimetall), Alkoxy von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryloxy oder Heterocycl-oxyl ist; R^{6*} und R^{7*} unabhängig Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, oder R^{6*} und R^{7*} können zusammen eine Alkylgruppe mit 2 bis 7 vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bilden, wobei sie einen 3 bis 8-gliedrigen, vorzugsweise 3 bis 6-gliedrigen Ring bilden, und R^{8*} Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind;

R^{3*} und R^{4*} unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen (vorzugsweise Fluor oder Chlor), Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und $COOR^{9*}$, worin R^{9*} Wasserstoff, ein Alkalimetall oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, sind, oder R^{1*} und R^{3*} können zusammen eine Gruppe der Formel $(CH_2)_n$ bilden, welche mit 1 bis $2n'$ Halogenatomen oder C_1 bis C_4 Alkylgruppen substituiert sein kann, oder der Formel $C(=O)-Y^*=C(=O)$ bilden, wobei n' von 2 bis 6, vorzugsweise 3 oder 4 ist und Y^* wie zuvor definiert ist; und wobei zumindest 2 der Reste R^{1*} , R^{2*} , R^{3*} und R^{4*} Wasserstoff oder Halogen sind.

[0056] Zu den bevorzugten Comonomeren gehören unter anderem

Vinylhalogenide, wie beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid;

Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. alpha-Methylstyrol und alpha-Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltuluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;

Vinyl- und Isoprenylether;

Maleinsäure und Maleinsäurederivate ungleich den unter (I), (II) und (III) genannten, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid;

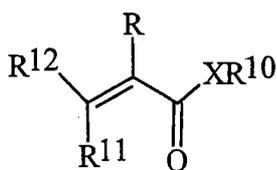
Fumarsäure und Fumarsäurederivate ungleich den unter (I), (II) und (III) genannten.

[0057] Weiterhin können Monomermischungen zur Herstellung der unpolaren Segmente dispergierende Monomere umfassen.

[0058] Der Anteil an Comonomeren beträgt vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung des unpolaren Segments P.

[0059] Neben dem unpolaren Segmenten P umfasst ein erfindungsgemäß einsetzbares Polymer mindestens ein polares Segment D, welches Wiederholungseinheiten umfasst, die von dispergierenden Monomeren abgeleitet sind.

[0060] Dispergierende Monomere werden seit langem zur Funktionalisierung von polymeren Additiven in Schmierölen eingesetzt und sind dem Fachmann daher bekannt (vgl. R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997). Zweckmäßig können insbesondere heterocyclische Vinylverbindungen und/oder ethylenisch ungesättigte, polare Esterverbindungen der Formel (IV)



(IV),

worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, X Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe der Formel -NH- oder -NR^a-, worin R^a für einen Alkylrest mit 1 bis 40, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R¹⁰ einen 2 bis 1000, insbesondere 2 bis 100, vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden Rest mit mindestens einem, vorzugsweise mindestens zwei Heteroatomen, R¹¹ und R¹² unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COX'R¹⁰ darstellen, worin X' Sauerstoff oder eine Aminogruppe der Formel -NH- oder -NR^a-, worin R^a für einen Alkylrest mit 1 bis 40, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, und R¹⁰ einen 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 30 und besonders bevorzugt 1 bis 15 Kohlenstoffatome umfassenden Rest darstellt, als dispergierende Monomere eingesetzt werden.

[0061] Der Ausdruck "2 bis 1000 Kohlenstoff umfassenden Rest" kennzeichnet Reste organischer Verbindungen mit 2 bis 1000 Kohlenstoffatomen. Ähnliche Definitionen gelten für entsprechende Begriffe. Er umfasst aromatische und heteroaromatische Gruppen sowie Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkenyl-, Alkanoyl-, Alkoxy-carbonylgruppen sowie heteroalipatische Gruppen. Dabei können die genannten Gruppen verzweigt oder nicht verzweigt sein. Des Weiteren können diese Gruppen übliche Substituenten aufweisen. Substituenten sind beispielsweise lineare und verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, 2-Methylbutyl oder Hexyl; Cycloalkylgruppen, wie beispielsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl; aromatische Gruppen, wie Phenyl oder Naphthyl; Aminogruppen, Hydroxygruppen, Ethergruppen, Estergruppen sowie Halogenide.

[0062] Erfindungsgemäß bezeichnen aromatische Gruppen Reste ein oder mehrkerniger aromatischer Verbindungen mit vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 6 bis 12 C-Atomen. Heteroaromatische Gruppen kennzeichnen Arylreste, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Gruppen durch S, NH oder O ersetzt sind, wobei heteroaromatische Gruppen 3 bis 19 Kohlenstoffatome aufweisen.

[0063] Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrazol, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder Chinolizin, 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen, Benzopyrrol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren ab, die gegebenenfalls auch substituiert sein können.

[0064] Zu den bevorzugten Alkylgruppen gehören die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl-, tert.-Butylrest, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl-, 1-Decyl-, 2-Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Pentadecyl- und die Eicosyl-Gruppe.

[0065] Zu den bevorzugten Cycloalkylgruppen gehören die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und die Cyclooctyl-Gruppe, die gegebenenfalls mit verzweigten oder nicht verzweigten Alkylgruppen substituiert sind.

[0066] Zu den bevorzugten Alkanoylgruppen gehören die Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, 2-Methylpropionyl-, Butyryl-, Valeroyl-, Pivaloyl-, Hexanoyl-, Decanoyl- und die Dodecanoyl-Gruppe.

[0067] Zu den bevorzugten Alkoxy-carbonylgruppen gehören die Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl-, Butoxycarbonyl-, tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe, Hexyloxycarbonyl-, 2-Methylhexyloxycarbonyl-, Decyloxycarbonyl- oder Dodecyloxycarbonyl-Gruppe.

[0068] Zu den bevorzugten Alkoxygruppen gehören Alkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Alkylgruppen ist.

[0069] Zu den bevorzugten Cycloalkoxygruppen gehören Cycloalkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Cycloalkylgruppen ist.

[0070] Zu den bevorzugten Heteroatomen, die im Rest R¹⁰ enthalten sind, gehören unter anderem Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Bor, Silicium und Phosphor, wobei Sauerstoff und Stickstoff bevorzugt sind.

[0071] Der Rest R¹⁰ umfasst mindestens ein, vorzugsweise mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei Heteroatome.

[0072] Vorzugsweise weist der Rest R¹⁰ in Esterverbindungen der Formel (IV) mindestens 2 unterschiedliche Heteroatome auf. Hierbei kann der Rest R¹⁰ in mindestens einer der Esterverbindungen der Formel (IV) mindestens ein Stickstoffatom und mindestens ein Sauerstoffatom umfassen.

[0073] Beispiele für ethylenisch ungesättigte, polare Esterverbindungen der Formel (IV) sind unter anderem Aminoalkyl(meth)acrylate, Aminoalkyl(meth)acrylamide, Hydroxylalkyl(meth)acrylate, heterocyclische (Meth)acrylate und/oder carbonylhaltige (Meth)acrylate.

[0074] Zu den Hydroxyalkyl(meth)acrylate zählen unter anderem
2-Hydroxypropyl(meth)acrylat,
3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat,
2-Hydroxyethyl(meth)acrylat,
3-Hydroxypropyl(meth)acrylat,
2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat und
1,10-Decandiol(meth)acrylat.

[0075] Zweckmäßige carbonylhaltige (Meth)acrylate umfassen beispielsweise
2-Carboxyethyl(meth)acrylat,
Carboxymethyl(meth)acrylat,
Oxazolidinylethyl(meth)acrylat,
N-(Methacryloyloxy)formamid,
Acetonyl(meth)acrylat,
Bernsteinsäure-mono-2-(meth)acryloyloxyethylester,
N-(Meth)acryloylmorpholin,
N-(Meth)acryloyl-2-pyrrolidinon,
N-(2-(Meth)acryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon,
N-(3-(Meth)acryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon,
N-(2-(Meth)acryloyloxy-pentadecyl)-2-pyrrolidinon,
N-(3-(Meth)acryloyloxyheptadecyl)-2-pyrrolidinon und
N-(2-(Meth)acryloyloxyethyl)ethylenharnstoff.
2-Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat

[0076] Zu den heterocyclischen (Meth)acrylaten zählen unter anderem 2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat, 2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat und 1-(2-(Meth)acryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon.

[0077] Von besonderem Interesse sind des Weiteren Aminoalkyl(meth)acrylate und Aminoalkyl(meth)acrylamide, wie zum Beispiel
Dimethylaminopropyl(meth)acrylat,
Dimethylaminodiglykol(meth)acrylat,
Dimethylaminoethyl(meth)acrylat,
Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid,
3-Diethylaminopentyl(meth)acrylat und
3-Dibutylaminohexadecyl(meth)acrylat.

[0078] Darüber hinaus können Phosphor-, Bor- und/oder Silicium-haltige (Meth)acrylate zur Herstellung der polaren Segmente D eingesetzt werden, wie 2-(Dimethylphosphato)propyl(meth)acrylat, 2-(Ethylenphosphito)propyl(meth)acrylat, Dimethylphosphinomethyl(meth)acrylat, Dimethylphosphonoethyl(meth)acrylat, Diethyl(meth)acryloylphosphonat, Dipropyl(meth)acryloylphosphat, 2-(Dibutylphosphono)ethyl(meth)acrylat,

2,3-Butylen(meth)acryloylethylborat, Methyl-diethoxy(meth)acryloylethoxysilan, Diethylphosphatoethyl(meth)acrylat.

[0079] Zu den bevorzugten heterocyclischen Vinylverbindungen zählen unter anderem 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, N-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole, wobei N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon besonders bevorzugt zur Funktionalisierung eingesetzt werden.

[0080] Die zuvor dargelegten Monomere können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

[0081] Von besonderem Interesse sind insbesondere Estergruppen-umfassende Polymere, die unter Verwendung von 2-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Bernsteinsäure-mono-2-methacryloyloxyethylester, N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff.

[0082] 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat, 2-(4-Morpholinyl)ethylmethacrylat, Dimethylaminodiglykolmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und/oder Dimethylaminopropylmethacrylamid erhalten werden.

[0083] Neben den dispergierenden Monomeren kann eine Zusammensetzung zur Herstellung der polaren Segmente auch nicht dispergierende Monomere enthalten, die zuvor dargelegt wurden. Hierzu gehören insbesondere ethylenisch ungesättigte Esterverbindungen der Formeln (I), (II) und/oder (III).

[0084] Von besonderem Interesse sind insbesondere polymere Additive mit einem polaren Segment D, das mindestens 3, bevorzugt mindestens 5 von Monomeren der Formel (IV) und/oder von heterocyclischen Vinylverbindungen abgeleitete Einheiten umfasst, die unmittelbar aneinander gebunden sind.

[0085] Zweckmäßig kann das Gewichtsverhältnis der hydrophoben Segmente zu den polaren Segmenten im Bereich von 100:1 bis 1:1, besonders bevorzugt im Bereich 30:1 bis 2:1 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10:1 bis 4:1 liegen.

[0086] Die Länge der hydrophoben und polaren Segmente kann in weiten Bereichen variieren. Vorzugsweise weisen die unpolaren Segmente P einen über das Gewicht gemittelten Polymerisationsgrad von mindestens 10, insbesondere mindestens 40 auf. Vorzugsweise liegt der über das Gewicht gemittelte Polymerisationsgrad der hydrophoben Segmente im Bereich von 20 bis 5000, insbesondere von 50 bis 2000.

[0087] Der Anteil an dispergierenden Wiederholungseinheiten, bezogen auf das Gewicht des Estergruppen-umfassenden Polymeren, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 Gew.-% bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Hierbei bilden diese Wiederholungseinheiten vorzugsweise eine segmentartige Struktur innerhalb des Estergruppen-umfassenden Polymers aus, so dass bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der dispergierenden Wiederholungseinheiten, Bestandteil eines polaren Segments D sind.

[0088] Die vorliegende Erfindung beschreibt Polymere, die vorzugsweise eine hohe Öllöslichkeit aufweisen. Der Begriff öllöslich bedeutet, dass eine Mischung von einem Grundöl und einem Estergruppen-umfassenden Polymer ohne makroskopische Phasenbildung herstellbar ist, die mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% der Polymere aufweist. In dieser Mischung kann das Polymer dispergiert und/oder gelöst vorliegen. Die Öllöslichkeit hängt insbesondere vom Anteil der lipophilen Seitenketten sowie vom Grundöl ab. Diese Eigenschaft ist dem Fachmann bekannt und kann für das jeweilige Grundöl leicht über den Anteil an lipophilen Monomeren eingestellt werden.

[0089] Von besonderem Interesse sind unter anderem Estergruppen-umfassende Polymere, die vorzugsweise ein gewichtsgemittelt Molekulargewicht M_w im Bereich von 7 500 bis 1 000 000 g/mol, besonders bevorzugt 10 000 bis 600 000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 15 000 bis 80 000 g/mol aufweisen.

[0090] Das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n kann vorzugsweise im Bereich von 5 000 bis 800 000 g/mol, besonders bevorzugt 7 500 bis 500 000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 10 000 bis 80 000 g/mol liegen.

[0091] Zweckmäßig sind darüber hinaus Estergruppen-umfassende Polymere, deren Polydispersitätsindex M_w/M_n im Bereich von 1 bis 5, besonders bevorzugt im Bereich von 1,05 bis 4 liegt. Das zahlengemittelte und das gewichtsgemittelte Molekulargewicht können durch bekannte Verfahren, beispielsweise die Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt werden.

[0092] Das Estergruppen-umfassende Polymer kann einen vielfältigen Aufbau aufweisen. Beispielsweise kann das Polymere als Diblock-, Triblock-, Multiblock-, Kamm- und/oder Sterncopolymer vorliegen, welches entsprechende polare und unpolare Segmente umfasst. Darüber hinaus kann das Polymer insbesondere als Pfropf-Copolymer vorliegen.

[0093] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Estergruppen-umfassenden Polymere können auf verschiedene Weise erhalten werden. Wesentlich ist, dass mindestens ein unpolares Segment P und mindestens ein polares Segment D hergestellt werden. Ein bevorzugtes Verfahren besteht in der an sich bekannten radikalischen Pfropf-Copolymerisation, wobei in einem ersten Schritt beispielsweise eine unpolare Pfropfgrundlage erzeugt wird, auf die in einem zweiten Schritt dispergierende Monomere gepfropft werden.

[0094] Blockcopolymere, die unpolare Segmente P und polare Segmente D umfassen, können insbesondere über kontrollierte radikalische Polymerisationsverfahren, wie beispielsweise ATRP (= Atom Transfer Radical Polymerization), RAFT (= Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) oder NMP (= Nitroxide Mediated Polymerization) erhalten werden. Umfassend, insbesondere mit weiteren Referenzen sind diese Methoden unter anderem in K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken 2002 dargestellt, worauf für Zwecke der Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0095] Durch die zuvor dargelegten Verfahren der kontrollierten radikalischen Polymerization können insbesondere Diblock-, Triblock-, Multiblock-, Kamm- oder Sterncopolymere erhalten werden.

[0096] Die übliche freie radikalische Polymerisation, die sich insbesondere zur Herstellung von Pfropfcopolymeren eignet, ist in K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken 2002 dargelegt. Im Allgemeinen werden hierzu ein Polymerisationsinitiator sowie ein Kettenüberträger eingesetzt.

[0097] Zu den verwendbaren Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobiscyclohexanarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilaurylperoxyd, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, tert.-Butylperoxytoat, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können. Als Kettenüberträger eignen sich insbesondere öllösliche Mercaptane wie beispielsweise n-Dodecylmercaptan oder 2-Mercaptoethanol oder auch Kettenüberträger aus der Klasse der Terpene, wie beispielsweise Terpinolen.

[0098] Das ATRP-Verfahren ist an sich bekannt. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um eine "lebende" radikalische Polymerisation handelt, ohne dass durch die Beschreibung des Mechanismus eine Beschränkung erfolgen soll. In diesen Verfahren wird eine Übergangsmetallverbindung mit einer Verbindung umgesetzt, welche eine übertragbare Atomgruppe aufweist. Hierbei wird die übertragbare Atomgruppe auf die Übergangsmetallverbindung transferiert, wodurch das Metall oxidiert wird. Bei dieser Reaktion bildet sich ein Radikal, das an ethylenische Gruppen addiert. Die Übertragung der Atomgruppe auf die Übergangsmetallverbindung ist jedoch reversibel, so dass die Atomgruppe auf die wachsende Polymerkette rückübertragen wird, wodurch ein kontrolliertes Polymerisationssystem gebildet wird. Dementsprechend kann der Aufbau des Polymeren, das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung gesteuert werden.

[0099] Diese Reaktionsführung wird beispielsweise von J-S. Wang, et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 117, p. 5614–5615 (1995), von Matyjaszewski, Macromolecules, vol. 28, p. 7901–7910 (1995) beschrieben. Darüber hinaus offenbaren die Patentanmeldungen WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 und WO 99/10387 Varianten der zuvor erläuterten ATRP.

[0100] Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Polymere beispielsweise auch über RAFT-Methoden

erhalten werden. Dieses Verfahren ist beispielsweise in WO 98/01478 und WO 2004/083169 ausführlich dargestellt, worauf für Zwecke der Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0101] Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Polymere durch NMP-Verfahren erhältlich, die unter anderem in US 4581429 beschrieben sind.

[0102] Die Polymerisation kann bei Normaldruck, Unter- od. Überdruck durchgeführt werden. Auch die Polymerisationstemperatur ist unkritisch. Im Allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von -20°C – 200°C , vorzugsweise 50°C – 150°C und besonders bevorzugt 80°C – 130°C .

[0103] Die Polymerisation kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Der Begriff des Lösungsmittels ist hierbei weit zu verstehen. Die Auswahl des Lösungsmittels erfolgt nach der Polarität der eingesetzten Monomeren, wobei bevorzugt 100N-Öl, leichteres Gasöl und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol oder Xylol eingesetzt werden können.

[0104] Zu den Schmierölen gehören insbesondere Mineralöle, synthetische Öle und natürliche Öle.

[0105] Mineralöle sind an sich bekannt und kommerziell erhältlich. Sie werden im Allgemeinen aus Erdöl oder Rohöl durch Destillation und/oder Raffination und gegebenenfalls weitere Reinigungs- und Veredelungsverfahren gewonnen, wobei unter den Begriff Mineralöl insbesondere die höhersiedenden Anteile des Roh- oder Erdöls fallen. Im Allgemeinen liegt der Siedepunkt von Mineralöl höher als 200°C , vorzugsweise höher als 300°C , bei 5000 Pa. Die Herstellung durch Schwelen von Schieferöl, Verkoken von Steinkohle, Destillation unter Luftabschluss von Braunkohle sowie Hydrieren von Stein- oder Braunkohle ist ebenfalls möglich. Dementsprechend weisen Mineralöle, je nach Herkunft unterschiedliche Anteile an aromatischen, cyclischen, verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffen auf.

[0106] Im Allgemeinen unterscheidet man paraffinbasierte, naphthenische und aromatische Anteile in Rohölen bzw. Mineralölen, wobei die Begriffe paraffinbasischer Anteil für längerkettig bzw. stark verzweigte iso-Alkane und naphthenischer Anteil für Cycloalkane stehen. Darüber hinaus weisen Mineralöle, je nach Herkunft und Veredelung unterschiedliche Anteile an n-Alkanen, iso-Alkanen mit einem geringen Verzweigungsgrad, sogenannte monomethylverzweigte Paraffine, und Verbindungen mit Heteroatomen, insbesondere O, N und/oder S auf, denen bedingt polare Eigenschaften zugesprochen werden. Die Zuordnung ist jedoch schwierig, da einzelne Alkanmoleküle sowohl langkettig verzweigte Gruppen als auch Cycloalkanreste und aromatische Anteile aufweisen können. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann die Zuordnung beispielsweise gemäß DIN 51 378 erfolgen. Polare Anteile können auch gemäß ASTM D 2007 bestimmt werden.

[0107] Der Anteil der n-Alkane beträgt in bevorzugten Mineralölen weniger als 3 Gew.-%, der Anteil der O, N und/oder S-haltigen Verbindungen weniger als 6 Gew.-%. Der Anteil der Aromaten und der monomethylverzweigten Paraffine liegt im Allgemeinen jeweils im Bereich von 0 bis 40 Gew.-%. Gemäß einem interessanten Aspekt umfaßt Mineralöl hauptsächlich naphthenische und paraffinbasierte Alkane, die im allgemeinen mehr als 13, bevorzugt mehr als 18 und ganz besonders bevorzugt mehr als 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Der Anteil dieser Verbindungen ist im Allgemeinen größer oder gleich 60 Gew.-%, vorzugsweise größer oder gleich 80 Gew.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Ein bevorzugtes Mineralöl enthält 0,5 bis 30 Gew.-% aromatische Anteile, 15 bis 40 Gew.-% naphthenische Anteile, 35 bis 80 Gew.-% paraffinbasierte Anteile, bis zu 3 Gew.-% n-Alkane und 0,05 bis 5 Gew.-% polare Verbindungen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mineralöls.

[0108] Eine Analyse von besonders bevorzugten Mineralölen, die mittels herkömmlicher Verfahren, wie Harnstofftrennung und Flüssigkeitschromatographie an Kieselgel, erfolgte, zeigt beispielsweise folgende Bestandteile, wobei sich die Prozentangaben auf das Gesamtgewicht des jeweils eingesetzten Mineralöls beziehen:

n-Alkane mit ca. 18 bis 31 C-Atome:

0,7–1,0%,

gering verzweigte Alkane mit 18 bis 31 C-Atome:

1,0–8,0%,

Aromaten mit 14 bis 32 C-Atomen:

0,4–10,7%,

Iso- und Cyclo-Alkane mit 20 bis 32 C-Atomen:

60,7–82,4%,

polare Verbindungen:

0,1–0,8%,

Verlust:
6,9–19,4%.

[0109] Ein verbesserte Klasse an Mineralölen (reduzierter Schwefelgehalt, reduzierter Stickstoffgehalt, höherer Viskositätsindex, niedrigerer Stockpunkt) ist durch Wasserstoffbehandlung der Mineralöle gegeben (hydro isomerization, hydro cracking, hydro treatment, hydro finishing). Hierbei werden in Wasserstoffpräsenz im Wesentlichen aromatische Anteile reduziert und naphthenische Anteile aufgebaut.

[0110] Wertvolle Hinweise hinsichtlich der Analyse von Mineralölen sowie eine Aufzählung von Mineralölen, die eine abweichende Zusammensetzung aufweisen, findet sich beispielsweise in T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001; R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997; oder J. Bartz: „Additive für Schmierstoffe“, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994.

[0111] Synthetische Öle umfassen unter anderem organische Ester, beispielsweise Diester und Polyester, Polyalkylenglykole, Polyether, synthetische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Polyolefine, von denen Polyalphaolefine (PAO) bevorzugt sind, Silikonöle und Perfluoralkylether. Darüber können synthetische Grundöle mit Herkunft aus gas to liquid (GTL), coal to liquid (CTL) oder biomass to liquid (BTL) Prozessen eingesetzt werden. Sie sind meist etwas teurer als die mineralischen Öle, haben aber Vorteile hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit.

[0112] Natürliche Öle sind tierische oder pflanzliche Öle, wie beispielsweise Klauenöle oder Jojobaöle.

[0113] Basisöle für Schmierölformulierungen werden in Gruppen nach API (American Petroleum Institute) eingeteilt. Mineralöle werden unterteilt in Gruppe I (nicht Wasserstoff-behandelt) und, abhängig von Sättigungsgrad, Schwefelgehalt und Viskositätsindex, in die Gruppen III und III (beide Wasserstoff-behandelt). PAOs entsprechen der Gruppe IV. Alle anderen Basisöle werden in Gruppe V zusammengefasst.

[0114] Diese Schmieröle können auch als Mischungen eingesetzt werden und sind vielfach kommerziell erhältlich.

[0115] Die Konzentration des Estergruppen-umfassenden Polymeren in der Schmierölzusammensetzung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1–20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,5–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0116] Neben den erfindungsgemäß einzusetzenden Estergruppen-umfassenden Polymeren können die hier dargelegten Schmierölzusammensetzungen auch weitere Additive und Zusatzstoffe enthalten. Zu diesen Additiven gehören unter anderem VI-Verbesserer, Stockpunktverbesserer und DI-Additive (Dispergiermittel, Detergentien, Entschäumer, Korrosionsinhibitoren, Antioxidationsmittel, Verschleißschutz- und Extremdruckadditive, Reibwertveränderer).

[0117] Zu den zusätzlich einsetzbaren VI-Verbesserer gehören insbesondere Polyalkyl(meth)acrylate mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen in der Alkoholgruppe (PAMA; teilweise N/O-funktionell mit vorteilhaften Zusatzeigenschaften als Dispergiermittel, Verschleißschutzadditiv und/oder Reibwertveränderer), die sich von den in Anspruch 1 dargelegten Copolymeren unterscheiden, sowie Poly(iso)butene (PIB), Fumarat-Olefin-Copolymere, Styrol-Maleat-Copolymere, hydrierte Styrol-Dien-Copolymere (HSD) und Olefinopolymere (OCP).

[0118] Zu den Stockpunktverbesserern gehören insbesondere Polyalkyl(meth)acrylate (PAMA) mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen in der Alkoholgruppe.

[0119] Zusammenstellungen von VI-Verbesserern und Stockpunktverbesserern für Schmieröle sind auch in T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001; R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997; oder J. Bartz: „Additive für Schmierstoffe“, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994 dargelegt.

[0120] Zweckmäßige Dispergiermittel (dispersant) umfassen unter anderem Poly(isobutylen)-Derivate, z. B. Poly(isobutylene)-Succinimide (PIBSI); Ethylen-Propylen-Oligomere mit N/O-Funktionalitäten.

[0121] Zu den bevorzugten Detergentien (detergent) gehören unter anderem Metalenthaltende Verbindun-

gen, wie zum Beispiel Phenolate; Salicylate; Thiophosphonate, insbesondere Thiopyrophosphonate, Thiophosphonate und Phosphonate; Sulfonate und Carbonate. Als Metal können diese Verbindungen insbesondere Calcium, Magnesium und Barium enthalten. Diese Verbindungen können bevorzugt neutral oder überbasisch eingesetzt werden.

[0122] Von besonderem Interesse sind des Weiteren Entschäumer (defoamer), wobei diese vielfach in Silicon-haltige und Silicon-freie Entschäumer unterteilt werden. Zu den Silicon-haltigen Antischaummittel zählen unter anderem lineares Poly(dimethylsiloxan) und cyclisches Poly(dimethylsiloxan). Als Silicon-freie Entschäumer können vielfach Polyether, z. B. Poly(ethylenglycol) oder Tributylphosphat eingesetzt werden.

[0123] Gemäß einer besonderen Ausgestaltung können die erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen Korrosionsinhibitoren (corrosion inhibitor) umfassen. Diese werden vielfach unterteilt in Rostschutzadditive (antirust additive) und Metallpassivatoren/-desaktivatoren (metal passivator/desactivator). Als Rostschutzadditive können unter anderem Sulfonate, wie zum Beispiel Petroleumsulfonate oder (vielfach überbasische) synthetische Alkylbenzolsulfonate, z. B. Dinonylnaphthensulfonat; Carbonsäurederivate, wie zum Beispiel Lanolin (Wollfett), oxidierte Paraffine, Zinknaphthenate, akylierte Succinsäuren, 4-Nonylphenoxy-essigsäure, Amide und Imide (N-Acylsarcosin, Imidazolinderivate); Amin-neutralisierte Mono- und Dialkylphosphorsäureester; Morpholin; Dicyclohexylamin oder Diethanolamin eingesetzt werden. Zu den Metallpassivatoren/-desaktivatoren zählen unter anderem Benzotriazol, Tolyltriazol, 2-Mercaptobenzothiazol, Dialkyl-2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol; N,N'-Disalicylidenethylendiamin, N,N'-Disalicylidenpropylendiamin; Zinkdialkyldithiophosphate und Dialkyldithiocarbamate.

[0124] Eine weitere bevorzugte Gruppe von Additiven stellen Antioxidationsmittel (antioxidant) dar. Zu den Antioxidationsmittel gehören beispielsweise Phenole, wie zum Beispiel 2,6-Di-tert-butyl-phenol (2,6-DTB), butyliertes Hydroxytoluol (BHT), 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol); aromatische Amine, insbesondere alkylierte Diphenylamine, N-Phenyl-1-naphthylamin (PNA), polymeres 2,2,4-Trimethyldihydrochinon (TMQ); Verbindungen enthaltend Schwefel und Phosphor, wie zum Beispiel Metalldithiophosphate, z. B. Zinkdithiophosphate (ZnDTP), „OOS-Triester“ = Reaktionsprodukte von Dithiophosphorsäure mit aktivierten Doppelbindungen aus Olefinen, Cyclopentadien, Norbornadien, α -Pinen, Polybuten, Acrylsäureestern, Maleinsäureestern (aschefrei bei Verbrennung); Organoschwefelverbindungen, wie zum Beispiel Dialkylsulfide, Diarylsulfide, Polysulfide, modifizierte Thiole, Thiophenderivate, Xanthate, Thioglycole, Thioaldehyde, schwefelenthaltende Carbonsäuren; heterocyclische Schwefel/Stickstoff-Verbindungen, insbesondere Dialkyldimercaptothiadiazole, 2-Mercaptobenzimidazole; Zink- und Methylenbis(dialkyldithiocarbamat); Organophosphorverbindungen, wie zum Beispiel Triaryl- und Trialkylphosphite; Organokupferverbindungen sowie überbasische Calcium- und Magnesium-basierte Phenolate und Salicylate.

[0125] Zu den bevorzugten Verschleißschutz-(antiwear AW) und Extremdruckadditiven (extreme pressure ER) gehören unter anderem Phosphorverbindungen, wie zum Beispiel Trialkylphosphate, Triarylphosphate, z. B. Tricresylphosphat, Amin-neutralisierte Mono- und Dialkylphosphorsäureester, Ethoxylierte Mono- und Dialkylphosphorsäureester, Phosphite, Phosphonate, Phosphine; Verbindungen mit Schwefel und Phosphor, wie zum Beispiel Metalldithiophosphate, z. B. Zink-C₃₋₁₂dialkyl-dithiophosphate (ZnDTP), Ammonium-, Antimon-, Molybdän-, Bleidialkyldithiophosphate, „OOS-Triester“ = Reaktionsprodukte von Dithiophosphorsäure mit aktivierten Doppelbindungen aus Olefinen, Cyclopentadien, Norbornadien, α -Pinen, Polybuten, Acrylsäureestern, Maleinsäureestern, Triphenylphosphorothionat (TPPT); Verbindungen mit Schwefel und Stickstoff, wie zum Beispiel Zink-bis(amyldithiocarbamat) oder Methylen-bis(di-n-butyldithiocarbamat); Schwefelverbindungen mit elementarem Schwefel sowie H₂S geschwefelte Kohlenwasserstoffe (Diisobutylen, Terpen); geschwefelte Glyceride und Fettsäureester; überbasische Sulfonate; Chlorverbindungen oder Feststoffe, wie Graphit oder Molybdändisulfid.

[0126] Eine weitere bevorzugte Gruppe von Additiven stellen Reibwertveränderer (friction modifier) dar. Als Reibwertveränderer können unter anderem mechanisch wirksame Verbindungen, wie zum Beispiel Molybdändisulfid, Graphit (auch fluoriert), Poly(trifluorethylen), Polyamid, Polyimid; Adsorptionsschichten bildende Verbindungen, wie zum Beispiel langkettige Carbonsäuren, Fettsäureester, Ether, Alkohole, Amine, Amide, Imide; Verbindungen, die durch tribochemische Reaktionen Schichten bilden, wie zum Beispiel gesättigte Fettsäuren, Phosphorsäure und Thiophosphorsäureester, Xanthogenate, geschwefelte Fettsäuren; Verbindungen, die polymerartige Schichten bilden, wie zum Beispiel ethoxylierte Dicarbonsäureester, Dialkylphthalsäureester, Methacrylate, ungesättigte Fettsäuren, geschwefelte Olefine oder organometallische Verbindungen, wie zum Beispiel Molybdänverbindungen (Molybdändithiophosphate und Molybdändithiocarbamate MoDTC) und ihre Kombinationen mit ZnDTP, Kupferhaltige organische Verbindungen eingesetzt werden.

[0127] Einige der zuvor dargestellten Additive können multiple Funktionen erfüllen. ZnDTP z. B. ist primär ein Verschleißschutzadditiv und Extremdruckadditiv, hat aber auch den Charakter eines Antioxidationsmittels und Korrosionsinhibitors (hier: Metallpassivator/-desaktivator).

[0128] Die zuvor dargelegten Additive sind ausführlicher unter anderem in T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001; J. Bartz: „Additive für Schmierstoffe“, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994; R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997 dargelegt.

[0129] Bevorzugte Schmierölzusammensetzungen weisen eine gemäß ASTM D 445 bei 40°C gemessenen Viskosität im Bereich von 10 bis 120 mm²/s, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 100 mm²/s auf. Die bei 100°C gemessene kinematische Viskosität KV₁₀₀ beträgt vorzugsweise mindestens 5,0 mm²/s, besonders bevorzugt mindestens 5,2 mm²/s und ganz besonders bevorzugt mindestens 5,4 mm²/s.

[0130] Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugte Schmierölzusammensetzung einen gemäß ASTM D 2270 bestimmten Viskositätsindex im Bereich von 100 bis 400, besonders bevorzugt im Bereich 125 bis 325 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 150 bis 250 auf.

[0131] Zweckmäßig sind Schmiermittel, die einen PSSI nach DIN 51350-6 (20 h KRL, Kegelrollenlager) kleiner oder gleich 100 aufweisen. Besonders bevorzugt ist der PSSI kleiner oder gleich 65, insbesondere bevorzugt kleiner oder gleich 25.

[0132] Die vorliegenden Schmiermittel können insbesondere als Getriebeöl, Motoröl oder Hydrauliköl eingesetzt werden. Überraschende Vorteile lassen sich insbesondere bei Verwendung der vorliegenden Schmiermitteln in Handschalt-(manual), automatisierten Handschalt-(automated manual), Doppelkupplungs-(double clutch) bzw. Direktschaltgetrieben (DSG), Automatik-(automatic) und stufenlosen Getrieben (continuous variable transmission CVC) erzielen. Weiterhin können die vorliegenden Schmiermittel insbesondere in Verteilergetrieben (transfer case) und Achs-(axle) bzw. Differentialgetrieben (differential) eingesetzt werden.

[0133] Die vorliegenden Estergruppen-umfassenden Polymere dienen insbesondere als Antifatigue-Additiv in Schmiermitteln. Überraschend konnte festgestellt werden, dass diese Additive einer Materialermüdung entgegenwirken, so dass die Lebensdauer von Getrieben, Motoren oder Hydrauliksystemen erhöht werden kann. Dieser Befund kann durch verschiedene Verfahren festgestellt werden. Die Bestimmung der Ermüdungsdauer (Grübchentrugfähigkeit) der Schmierölformulierungen kann sowohl nach Methoden für Verzahnungen als auch für Wälzlager erfolgen. Die folgenden Methoden decken einen breiten Bereich an Hertz'schen Pressungen ab.

[0134] Die Ermüdungsdauer (Anzahl Umdrehungen) kann beispielsweise auf einem nach DIN 51350-1 genormten Vier-Kugel-Apparat (VKA, four-ball apparatus) bestimmt werden, bei dem eine rotierende Kugel unter Last auf drei gleichartige ebenfalls rotierende Kugeln gepresst wird. Es findet Prüfvorschrift VW-PV-1444 der Volkswagen AG Anwendung („Grübchenfestigkeit von Bauteilen mit Wälzreibung-Pittingtest“, VW-PV-1444, Volkswagen AG).

[0135] Messtemperatur ist 120°C. Mit einer Last von 4.8 kN und einer Rotationsgeschwindigkeit von 4000 rpm ergibt sich eine Geschwindigkeit im Wälzpunkt (entrainment speed) von 5.684 m/s bei einer maximalen Hertz'schen Pressung von 7.67 GPa. Ermüdung tritt ein, sobald ein Beschleunigungssensor Schwingungen im Frequenzband der Überrollfrequenzen der Prüfkörper größer als 0.25 g (Erdbeschleunigung $g = 9.81 \text{ m/s}^2$) registriert. Dies deutet typischerweise auf Grübchen der Abrollbahn von 1–2 mm Durchmesser hin. Dieser Test wird nachfolgend als VKA-Test bezeichnet.

[0136] Des Weiteren kann die Ermüdung über einen FAG FE8-Versuch bestimmt werden. Hierzu kann das Wälzlagerschmierstoff-Prüfgerät FE8 nach DIN 51819-1 der FAG (Schaeffler KG, Schweinfurt) eingesetzt werden. Hier wird die Ermüdungsdauer (in Stunden) von je zwei gemeinsam montierten Axialzylinderrollenlagern entsprechend Prüfvorschrift VW-PV-1483 („Prüfung der Grübchentrugfähigkeit in Wälzlagern-Ermüdungstest“, VW-PV-1483, Volkswagen AG, Entwurf September 2006; Bestandteil der Ölnormen VW TL52512/2005 für Handschaltgetriebe und VW TL52182/2005 für Doppelkupplungsgetriebe der Volkswagen AG) untersucht. Es werden Lagerscheiben mit einer arithmetischen Rauigkeit von 0.1–0.3 µm eingesetzt.

[0137] Gemessen wird bei 120°C. Mit einer Last von 60 kN und einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 rpm ergibt sich eine Geschwindigkeit im Wälzpunkt von 1.885 m/s bei einer maximalen Hertz'schen Pressung von 1.445 GPa. Ermüdung tritt ein, sobald das Drehmoment (d. h. das Reibmoment) eine Erhöhung um mehr als

10% aufweist, d. h. auch bei Ermüdung nur eines Axialzylinderrollenlagers.

[0138] Prinzipiell kann das Wälzlagerschmierstoff-Prüfgerät FE8 auch nach der schärferen Methode ZF-702-232/2003 der ZF Friedrichshafen AG gefahren werden (vgl. "ZF Bearing Pitting Test", ZF-702-232, ZF Friedrichshafen AG, 2004).

[0139] Auch die in der Industrie weit verbreitete Unisteel Maschine nach IP 305/79 auf Basis eines Kugellagers mit 11 Kugeln (in Abwandlungen auch nur mit 3 Kugeln) bietet eine Methode zur Bestimmung der Ermüdungsdauer von Lagern.

[0140] Weiterhin kann eine Zahnrad-Verspannungs-Prüfmaschine der FZG (Forschungsstelle für Zahnräder und Getriebebau der Technischen Universität München) nach DIN 51354-1 genutzt werden. Auf dieser Prüfmaschine wird die Ermüdungsdauer (in Stunden) unter Verwendung von spezifizierten PT-C (pit-ting test type C) Zahnradern bestimmt. Die Methode ist in FVA Informationsblatt 2/IV beschrieben (vgl. U. Schedl: „FVA-Forschungsvorhaben 2/IV: Pittingtest Einfluss der Schmierstoffs auf die Grübchenlebensdauer einsatzgehärteter Zahnräder im Einstufen- und Lastkollektivversuch“, Forschungsvereinigung Antriebstechnik, Heft 530, Frankfurt 1997; „Pittingtest-Einfluss der Schmierstoffs auf die Grübchenlebensdauer einsatzgehärteter Zahnräder im Einstufen- und Lastkollektivversuch“, FVA Informationsblatt 2/IV, Forschungsvereinigung Antriebstechnik, Frankfurt 1997).

[0141] Gemessen wird bei 120°C. Bei Laststufe 10 (d. h. einem Drehmoment von 373 Nm) und einer Rotationsgeschwindigkeit von 1450 rpm ergibt sich eine Geschwindigkeit im Wälzpunkt von 5.678 m/s bei einer maximalen Hertz'schen Pressung von 1.834 GPa. Ermüdung tritt ein beim Beobachten von Grübchen einer Gesamtfläche $\geq 5 \text{ mm}^2$. Diese Methode wird nachfolgend als FZG PT-C 10/120-Untersuchung bezeichnet.

[0142] Die Nutzung der weiterentwickelten praxisnahen Prüfverzahnung PTX-C in der FZG Zahnrad-Verspannungs-Prüfmaschine nach DIN 51354-1 führt zu verbesserter Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der Ermüdungsdauer. Die Methode ist in FVA Information Sheet 371 beschrieben (vgl. T. Radev: „FVA-Forschungsvorhaben 371: Entwicklung eines praxisnahen Pittingtests“, Forschungsvereinigung Antriebstechnik, Heft 710, Frankfurt 2003; „Development of a Practice Relevant Pitting Test“, FVA Information Sheet 371, Forschungsvereinigung Antriebstechnik, Frankfurt 2006).

[0143] Gemessen wird bei 90°C. Bei Laststufe 10 (d. h. einem Drehmoment von 373 Nm) und einer Rotationsgeschwindigkeit von 1450 rpm ergibt sich eine Geschwindigkeit im Wälzpunkt von 5.678 m/s bei einer maximalen Hertz'schen Pressung von 2.240 GPa. Ermüdung tritt ein beim Beobachten von Grübchen einer Gesamtfläche $\geq 5 \text{ mm}^2$. Diese Methode wird nachfolgend als FZG PTX-C 10/90-Untersuchung bezeichnet.

[0144] Nachfolgend soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen erläutert werden, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Herstellungsbeispiele

Vergleichsbeispiel 1

[0145] 16,7g Monomermix (94% 12-15-Alkylmethacrylat und 6% Dimethylaminoethylmethacrylat) und 0,283 g n-Dodecylmercaptan wurden zusammen mit 150 g 100N-Öl in den 2L-Reaktionskolben einer Apparatur mit Säbelrührer, Kühler, Thermometer, Zulaufpumpe und N₂-Zuleitung gefüllt. Die Apparatur wurde inertisiert und mithilfe eines Ölbad auf 100°C aufgeheizt. Nachdem das Gemisch im Reaktionskolben eine Temperatur von 100°C erreicht hatte, wurden 0.456 g tert-Butylperoctoat zugegeben.

[0146] Gleichzeitig wurde der Zulauf eines Gemischs aus 833 g Monomermix (94% 12–15 Alkylmethacrylat und 6% Dimethylaminoethylmethacrylat), 14,2 g n-Dodecylmercaptan und 2,50 g tert-Butylperoctoat mittels Pumpe gestartet. Die Zugabe erfolgt gleichmäßig über einen Zeitraum von 3,5 h bei 100°C. 2 h und 4 h nach Zulaufende werden nochmals je 1,70 g tert-Butylperoctoat zugegeben und weitere 2 h bei 100°C gerührt. Man erhält quasi 1000 g einer 85%igen klaren Lösung.

Beispiel 1

[0147] Zunächst wurde das Basispolymer hergestellt. 29,4 g Monomermischung (75% 12/14-Alkylmethacrylat und 25% Methylmethacrylat) und 0,0883 g n-Dodecylmercaptan wurden zusammen mit 265 g

100N-Öl in den 2L-Reaktionskolben einer Apparatur mit Säbelrührer, Kühler, Thermometer, Zulaufpumpe und N₂-Zuleitung gefüllt. Die Apparatur wurde inertisiert und mithilfe eines Ölbad es auf 100°C aufgeheizt. Nachdem das Gemisch im Reaktionskolben eine Temperatur von 100°C erreichte, wurden 2,26 g tert-Butylperoctoat zugegeben.

[0148] Gleichzeitig wurde der Zulauf eines Gemischs aus 706 g Monomermischung (75% 12/14-Alkylmethacrylat und 25% Methylmethacrylat), 2,12 g n-Dodecylmercaptan und 19,8 g tert-Butylperoctoat mittels Pumpe gestartet. Die Zugabe erfolgte gleichmäßig über einen Zeitraum von 3,5 h bei 105°C. 2 h nach Zulaufende wurden nochmals je 1,47 g tert-Butylperoctoat bei 105°C zugegeben. Man erhielt eine 73,5%ige klare Lösung.

[0149] Die erhaltenen 1000 g 73,5/26,5-Mischung aus Basispolymer/100N-Öl wurden mit 22,7 g N-Vinylpyrrolidon (NVP) versetzt und bei 130°C mit 1,89 g tert-Butylperbenzoat gefropft. 1 h, 2 h und 3 h nach der ersten Zugabe wird mit je 0,947 g tert-Butylperbenzoat bei 130°C nachgefüttert. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird mit 100N-Öl wieder auf 73,5% verdünnt.

[0150] Die Ppropfausbeute betrug ca. 20% gemessen über die Signalhöhe. Die Bestimmung der Ppropfausbeute erfolgte gemäß der in WO 2006/007934 dargelegten Methode.

Beispiel 2

[0151] Es wurde eine Apparatur bestehend aus 2L-Reaktionskolben mit Tropftrichter, Säbelrührer, Kühler, Thermometer und N₂-Zuleitung genutzt. Zunächst wurden 463 g 12/14-Alkylmethacrylat; 56 g 100N-Öl, 1,5 g CuCl und 2,7 g Pentamethylen-diethylentriamin im Reaktionskolben vorgelegt und unter Rühren inertisiert.

[0152] Es lag eine heterogene Mischung vor, da der komplexierte Katalysator nur unvollständig löslich ist. Während des Aufwärmvorgangs wurde bei etwa 65°C die Reaktion mit 6,1 g Ethylbromoisobutyrat gestartet. Nach erkennbarer Exothermie lies man 2 h bei 95°C reagieren.

[0153] Bei einem Umsatz von mindestens 90% an zunächst eingesetzten 12/14-Alkylmethacrylat tropfte man 37,5 g Morpholinoethylmethacrylat innerhalb von 5 min hinzu und lies weitere 4 h bei 95°C reagieren. Anschließend wurde die Mischung mit 100N-Öl auf 50% verdünnt und zur Entfernung des CuCl warm druckfiltriert (Seitz T1000 10 µm Tiefenfilter). Man erhielt eine 50%ige rötliche Lösung.

Beispiel 3

[0154] Zunächst wurde ein 8-Arm-Initiator hergestellt. Die Synthese des 8-Arm-Initiators Octa(α-bromoisobutyryl)saccharose erfolgte nach einer Synthese, die in M. H. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, V. Chen, A. Fane, *Macromolecules* 34 (2001), 5433 beschrieben ist, wobei eine Ausbeute 72% erzielt wurde. Der Struktur-Nachweis erfolgt über ¹H-NMR. Analyse per MALDI-ToF-MS (Bruker Daltonics Reflex 3; 337 nm-N₂-Laser; 20 kV Beschleunigungsspannung; 2,5-Dihydroxybenzoesäure/LiCl/8-Arm-Initiator = 10/1/1wt%) ergibt 87 mol% mit 8fach-Funktionalisierung (M + M_{Li+} = 1541 g/mol) sowie 13 mol% mit 7fach-Funktionalisierung (M + M_{Li+} = 1393 g/mol).

[0155] Zur Synthese des Sternpolymeren wurde eine Apparatur bestehend aus 2L-Reaktionskolben mit Tropftrichter, Säbelrührer, Kühler, Thermometer und N₂-Zuleitung genutzt. Zunächst wurden 450 g 12/14-Alkylmethacrylat, 500 g i-Octan, 0,6 g CuCl, 0,01 g CuBr₂, 20 g Octa(α-bromoisobutyryl)saccharose im Reaktionskolben vorgelegt und unter Rühren inertisiert. Während des Auswärmvorgangs wurde bei etwa 60°C die Reaktion mit 1,1 g Pentamethylen-diethylentriamin gestartet. Es lag eine heterogene Mischung vor, da der komplexierte Katalysator nur unvollständig löslich ist. Nach erkennbarer Exothermie lies man 6 h bei 60° reagieren, dann 6 h bei 70°C, dann 6 h bei 80°.

[0156] Bei einem Umsatz von mindestens 90% an zunächst eingesetztem 12/14-Alkylmethacrylat und nach Erwärmen auf 90°C tropfte man 50 g Dimethylaminoethylmethacrylat innerhalb von 5 min hinzu und lies weitere 40 h bei 90°C reagieren. Der Abbruch erfolgte durch Zugabe von 5 ml einer Lösung aus 10 g/L CuBr₂, 10 g/L Pentamethylen-diethylentriamin und 5 g/L Irganox®1010 in i-Octan. Die Mischung wurde über eine Al₂O₃-Säule zur Entfernung der Kupfersalze warm druckfiltriert. Das Produkt wurde mehrfach im 3fachen Volumen an Methanol digeriert und das Methanol abdekantiert. Schließlich wird das Methanol abgezogen. Man erhielt ein lösungsmittelfreies gummiartiges rötliches Polymer.

[0157] Die massengemittelten Molekulargewichte M_w sowie Polydispersitätsindizes PDI der Polymere wurden

per GPC bestimmt, wobei die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle dargelegt sind. Die Messungen erfolgen in Tetrahydrofuran bei 35°C gegen eine Polymethylmethacrylat-Eichkurve aus einem Satz von ≥ 25 Standards (Polymer Standards Service bzw. Polymer Laboratories), deren M_{peak} logarithmisch gleichmäßig über den Bereich von $5 \cdot 10^6$ bis $2 \cdot 10^2$ g/mol verteilt liegt. Es wird eine Kombination aus sechs Säulen (Polymer Standards Service SDV 100 Å/2 × SDV LXL/2 × SDV 100 Å/Shodex KF-800D) verwendet. Zur Signalaufnahme wird ein RI-Detektor (Agilent 1100 Series) eingesetzt.

[0158] Bei allen Polymeren erfolgt aufgrund von Adsorptionen der stark polaren N/O-funktionellen Blockstrukturen eine Verschiebung hin zu etwas kleineren, apparenten Molekulargewichten $M_{w,\text{apparent}}$. Andererseits gilt für Sternpolymere, dass die gemessenen Werte $M_{w,\text{apparent}}$ deutlich höher ausfallen als bei linearem PAMA ähnlicher Scherstabilität.

[0159] Die Molekulargewichtsverteilungen aller per ATRP hergestellten Blockpolymere und Sternblockpolymere waren streng monomodal. Insbesondere im Falle der Sternblockpolymere wurden keine Hinweise auf radikalische Stern-Stern-Kopplungen beobachtet, die etwa bei doppeltem zahlengemitteltem M_n erkennbar wären. Ebenso gab es keine Hinweise auf Vernetzungen, die an Ausläufern zu höheren Molekulargewichten erkennbar wären.

Tabelle 1. Molekulargewichte.

| | $M_{w,\text{apparent}}$ [g/mol] | PDI |
|----------------------|---------------------------------|------|
| Vergleichsbeispiel 1 | 21700 | 1.82 |
| Beispiel 1 | 36600 | 2.64 |
| Beispiel 2 | 22100 | 1.32 |
| Beispiel 3 | 46660 | 1.20 |

Anwendungsbeispiele

[0160] Es wurde ein vollformuliertes, jedoch VI-Verbesser-freies Basisfluid enthaltend API (American Petroleum Institute) Gruppe III Grundöl plus DI-Paket („dispersant inhibitor package“) enthaltend Dispergiermittel, Detergens, Entschäumer, Korrosionsinhibitor, Antioxidationsmittel, Verschleißschutz- und Extremdruckadditiv, Reibwertveränderer) von KV40 = 22.32 cSt, KV100 = 4.654 cSt und VI = 128 eingesetzt.

[0161] Die weiter oben angegebenen Polymere wurden in dem Basisfluid auf KV100 = 6.5 cSt (ASTM D445) eingestellt. Es wurden die typischen Formulierungsgrößen KV40 und Viskositätsindex VI (ASTM 2270) bestimmt. Auch KV20, Tieftemperatur BF-40 (Messgerät der Fa. Brookfield, DIN 51398) sowie Scherstabilität nach DIN 51350-6 (20 h KRL, Kegelrollenlager, tapered roller bearing) können untersucht werden.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 2737496 [\[0013\]](#)
- US 4021357 [\[0013\]](#)
- US 3249545 [\[0013\]](#)
- US 3506574 [\[0015\]](#)
- WO 2001/40339 [\[0016\]](#)
- DE 102005041528 [\[0016\]](#)
- WO 2004/087850 [\[0018\]](#)
- WO 2006/105926 [\[0019\]](#)
- WO 2006/007934 [\[0020\]](#), [\[0150\]](#)
- WO 2005/097956 [\[0020\]](#)
- WO 96/30421 [\[0099\]](#)
- WO 97/47661 [\[0099\]](#)
- WO 97/18247 [\[0099\]](#)
- WO 98/40415 [\[0099\]](#)
- WO 99/10387 [\[0099\]](#)
- WO 98/01478 [\[0100\]](#)
- WO 2004/083169 [\[0100\]](#)
- US 4581429 [\[0101\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Druckschriften „Gears – Wear and Damage to Gear Teeth“, ISO DIS 10825 [\[0004\]](#)
- „Wälzlagerschäden“, Publ.-Nr. WL 82 102/2 DA der Fa. FAG (Schaeffler KG), Schweinfurt 2004 [\[0004\]](#)
- Abb. 10.10 in T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001 [\[0005\]](#)
- „Wälzlagerschäden“, Publ.-Nr. WL 82 102/2 DA der Fa. FAG (Schaeffler KG), Schweinfurt 2004 in Abb. 68 [\[0005\]](#)
- Abb. 10.11 in T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001 [\[0007\]](#)
- Abb. 81 „Wälzlagerschäden“, Publ.-Nr. WL 82 102/2 DA der Fa. FAG (Schaeffler KG), Schweinfurt 2004 [\[0007\]](#)
- Abb. 10.13 in T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001 [\[0010\]](#)
- „Wälzlagerschäden“, Publ.-Nr. WL 82 102/2 DA der Fa. FAG (Schaeffler KG), Schweinfurt 2004 in Abb. 49 [\[0010\]](#)
- T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001 (vgl. Abb. 10.14 und Abb. 10.15) [\[0011\]](#)
- „Wälzlagerschäden“, Publ.-Nr. WL 82 102/2 DA der Fa. FAG (Schaeffler KG), Schweinfurt 2004 (vgl. Abb. 43) [\[0011\]](#)
- R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997 [\[0012\]](#)
- J. Bartz: „Additive für Schmierstoffe“, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994 [\[0012\]](#)
- T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001 [\[0012\]](#)
- U. Schedl: „FVA-Forschungsvorhaben 2/IV: Pittingtest-Einfluss der Schmierstoffs auf die Grübchenlebensdauer einatzgehärteter Zahnräder im Einstufen- und Lastkollektivversuch“, Forschungsvereinigung Antriebstechnik, Heft 530, Frankfurt 1997 [\[0012\]](#)
- R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997 [\[0038\]](#)
- R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997 [\[0060\]](#)
- K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken 2002 [\[0094\]](#)
- K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken 2002 [\[0096\]](#)
- J-S. Wang, et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 117, p. 5614–5615 (1995) [\[0099\]](#)

- Matyjaszewski, *Macromolecules*, vol. 28, p. 7901–7910 (1995) [\[0099\]](#)
- DIN 51 378 [\[0106\]](#)
- T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001 [\[0110\]](#)
- R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997 [\[0110\]](#)
- J. Bartz: „Additive für Schmierstoffe", Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994 [\[0110\]](#)
- T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001 [\[0119\]](#)
- R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997 [\[0119\]](#)
- J. Bartz: „Additive für Schmierstoffe", Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994 [\[0119\]](#)
- T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001 [\[0128\]](#)
- J. Bartz: „Additive für Schmierstoffe", Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994 [\[0128\]](#)
- R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997 [\[0128\]](#)
- DIN 51350-6 [\[0131\]](#)
- DIN 51350-1 [\[0134\]](#)
- DIN 51819-1 [\[0136\]](#)
- "ZF Bearing Pitting Test", ZF-702-232, ZF Friedrichshafen AG, 2004 [\[0138\]](#)
- DIN 51354-1 [\[0140\]](#)
- U. Schedl: „FVA-Forschungsvorhaben 2/IV: Pittingtest Einfluss der Schmierstoffs auf die Grübchenlebensdauer einsatzgehärteter Zahnräder im Einstufen- und Lastkollektivversuch", Forschungsvereinigung Antriebstechnik, Heft 530, Frankfurt 1997 [\[0140\]](#)
- „Pittingtest-Einfluss der Schmierstoffs auf die Grübchenlebensdauer einsatzgehärteter Zahnräder im Einstufen- und Lastkollektivversuch", FVA Informationsblatt 2/IV, Forschungsvereinigung Antriebstechnik, Frankfurt 1997 [\[0140\]](#)
- DIN 51354-1 [\[0142\]](#)
- T. Radev: „FVA-Forschungsvorhaben 371: Entwicklung eines praxisnahen Pittingtests", Forschungsvereinigung Antriebstechnik, Heft 710, Frankfurt 2003 [\[0142\]](#)
- „Development of a Practice Relevant Pitting Test", FVA Information Sheet 371, Forschungsvereinigung Antriebstechnik, Frankfurt 2006 [\[0142\]](#)
- M. H. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, V. Chen, A. Fane, *Macromolecules* 34 (2001), 5433 [\[0154\]](#)
- DIN 51398 [\[0161\]](#)
- DIN 51350-6 [\[0161\]](#)

Patentansprüche

1. Verwendung von Estergruppen-umfassenden Polymeren mit mindestens einem unpolaren Segment P und mindestens einem polaren Segment D, wobei das polare Segment D mindestens 8 Wiederholungseinheiten aufweist und der Gewichtsanteil an dispergierenden Wiederholungseinheiten in dem polaren Segment D mindestens 30% beträgt, bezogen auf das Gewicht des polaren Segments D, als Antifatigue-Additiv in Schmiermitteln.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das polare Segment D mindestens 12 Wiederholungseinheiten aufweist.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil an dispergierenden Wiederholungseinheiten mindestens 40%, bezogen auf das Gewicht des polaren Segments D, beträgt.

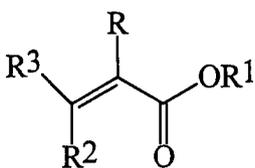
4. Verwendung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Estergruppen-umfassende Polymer ausgewählt ist aus Polyalkyl(meth)acrylaten (PAMA), Polyalkylfumaraten und/oder Polyalkylmaleaten.

5. Verwendung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmiermittel ein Getriebeöl, Motoröl oder Hydrauliköl ist.

6. Verwendung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Estergruppen-umfassende Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 10 000 bis 600 000 g/mol aufweist.

7. Verwendung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Estergruppen-umfassende Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 15 000 bis 80 000 g/mol aufweist.

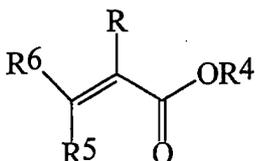
8. Verwendung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das unpolare Segment P durch Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung erhältlich ist, die
a) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung der unpolaren Segmente, einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)



(I),

worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, R² und R³ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet,

b) 5 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung der unpolaren Segmente, einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II)

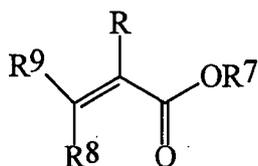


(II),

worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R⁴ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, R⁵ und R⁶ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR'' darstellen, worin R'' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet,

c) 0 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung der unpolaren Segmente, einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (III)

(III),

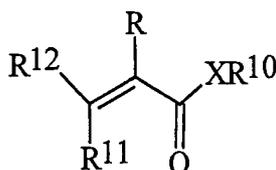


worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R⁷ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R⁸ und R⁹ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR^m darstellen, worin R^m Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

d) 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung der hydrophoben Segmente, Comonomer, umfasst.

9. Verwendung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierenden Wiederholungseinheiten von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten, polaren Esterverbindungen der Formel (IV)

(IV),



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, X Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe der Formel -NH- oder -NR^a-, worin R^a für einen Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen steht, R¹⁰ einen 2 bis 1000 Kohlenstoffatome umfassenden Rest mit mindestens einem Heteroatomen, R¹¹ und R¹² unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COX'R^{10'} darstellen, worin X' Sauerstoff oder eine Aminogruppe der Formel -NH- oder -NR^{a'}-, worin R^{a'} für einen Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen steht, und R^{10'} einen 1 bis 100 Kohlenstoffatome umfassenden Rest darstellt und/oder von heterocyclischen Vinylverbindungen abgeleitet sind.

10. Verwendung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das polare Segment D mindestens 3 von Monomeren der Formel (IV) und/oder von heterocyclischen Vinylverbindungen abgeleitete Einheiten umfasst, die unmittelbar aneinander gebunden sind.

11. Verwendung gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die heterocyclische Vinylverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3 Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, N-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole.

12. Verwendung gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die ethylenisch ungesättigte, polare Esterverbindungen der Formel (IV) ein Aminoalkyl(meth)acrylat, ein Aminoalkyl(meth)acrylamid, ein Hydroxyalkyl(meth)acrylat, ein heterocyclisches (Meth)acrylat und/oder ein carbonylhaltiges (Meth)acrylat ist.

13. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die ethylenisch ungesättigte, polare Esterverbindungen der Formel (IV) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Bernsteinsäure-mono-2-methacryloyloxyethylester, N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff, 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat, 2-(4-Morpholinyl)ethylmethacrylat, Dimethylamino-diglykolmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und/oder Dimethylaminopropylmethacrylamid.

14. Verwendung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der hydrophoben Segmente zu den polaren Segmenten im Bereich von 100:1 bis 1:1 liegt.

15. Verwendung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Estergruppen-umfassende Polymer ein Diblock-, Triblock-, Multiblock-, Kamm- und/oder Sterncopolymer ist.

16. Verwendung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Estergruppen-umfassende Polymer eine Polydispersität M_w/M_n im Bereich von 1,05 bis 4,0 aufweist.

17. Verwendung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmiermittel einen PSSI nach DIN 51350-6 (20 h) kleiner oder gleich 100 aufweist.

18. Verwendung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmiermittel 0,01 bis 30 Gew.-% Estergruppen-umfassendes Polymer mit mindestens einem unpolaren Segment P und mindestens einem polaren Segment D umfasst.

19. Verwendung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmiermittel mindestens ein Mineralöl und/oder ein synthetisches Öl umfasst.

20. Verwendung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmiermittel mindestens ein zusätzliches Additiv umfasst, das kein Estergruppen-umfassendes Polymer mit mindestens einem unpolaren Segment und mindestens einem polaren Segment, wobei das polare Segment mindestens 8 Wiederholungseinheiten aufweisen und der Gewichtsanteil an dispergierenden Wiederholungseinheiten in dem polaren Segment mindestens 30% beträgt, bezogen auf das Gewicht des polaren Segments, darstellt.

21. Schmierölformulierung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv einen Viskositätsindexverbesserer, Stockpunktverbesserer, Dispergiermittel, Detergens, Entschäumer, Korrosionsinhibitor, Antioxidationsmittel, Verschleißschutzadditiv, Extremdruckadditiv und/oder Reibwertveränderer darstellt.

22. Schmierölformulierung gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Verschleißschutzadditiv und/oder Extremdruckadditiv ausgewählt ist aus Phosphorverbindungen, Verbindungen mit Schwefel und Phosphor, Verbindungen mit Schwefel und Stickstoff, Schwefelverbindungen mit elementarem Schwefel sowie H_2S geschwefelte Kohlenwasserstoffe, geschwefelte Glyceride und Fettsäureester, überbasische Sulfonate, Chlorverbindungen, Graphit oder Molybdändisulfid.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen