



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 418 610 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90116624.9

51 Int. Cl. 5: **C10M 145/14, C10M 159/00, C10M 157/00, C08F 220/18, C08F 255/00**

22 Anmeldetag: 30.08.90

30 Priorität: 09.09.89 DE 3930142

W-6100 Darmstadt(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.03.91 Patentblatt 91/13

72 Erfinder: **Pennewiss, Horst, Dr.**

**De-La-Fosse-Weg 21**

**W-6100 Darmstadt(DE)**

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

Erfinder: **Schödel, Ulrich, Dr.**

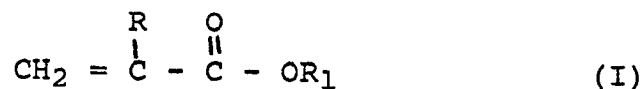
**Ringstrasse 99**

71 Anmelder: **RÖHM GMBH**  
**Kirschenallee**

**W-6101 Rossdorf 1(DE)**

54 **Dispergierwirksame Viskositäts-Index-Verbesserer.**

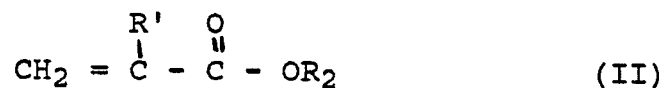
57 Die Erfindung betrifft zur Verbesserung des Viskositätsindex geeignete Polyalkyl(meth)acrylate zur Verwendung als Öladditive mit verbesserter Dispergier- und Detergenzwirkung im Diesel- und Otto-Motoren, wobei die Polyalkyl(meth)acrylate Copolymerisate aus 80 - 99,5 Gew.-Teilen Alkyl(meth)acrylate der Formel



worin

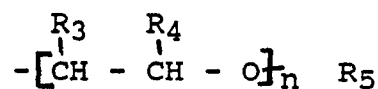
R für Wasserstoff oder Methyl und R<sub>1</sub> für einen Alkylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,

zusammen mit 0,5 - 20 Gew.-Teilen mindestens eines funktionalisierten Alkylmethacrylats der Formel II



worin

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

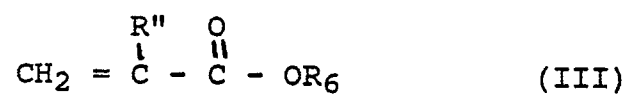


worin

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Methyl, R<sub>5</sub> einen Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 60 bedeutet,

EP 0 418 610 A1

steht, und  
die Summe aus den Monomeren der Formeln (I) und (II) 100 Gew.-Teile beträgt,  
und gegebenenfalls 0 - 20 Gew.-Teile eines oder mehrerer Monomeren der Formel III



worin  
R'' für Wasserstoff oder Methyl und  
R<sub>6</sub> für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht,  
darstellen.

## GEBIET DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft Viskositätsindex (VI)-Verbesserer mit guter Scherstabilität und guter Dispergier-Detergenzwirkung in Schmierölen, insbesondere für Diesel- und Otto-Motoren.

## 5 Stand der Technik

Moderne Hochleistungsmotoren stellen zunehmend höhere Anforderungen an das Dispergier- und Detergenzvermögen der Motoren-Schmieröle.

Im Bereich der Otto-Motoren dienen Motorentests in den dafür ausgewählten Motoren (DB-M 102 E oder  
10 Sequence VE-Test) zur Beurteilung der Schlamm-Dispergierwirkung. Auf der Seite der Diesel-Motoren wird die Neigung zur Bildung von Ablagerungen, die u.a. zu Ringstecken führen, im Motor-Test (VW-TD oder MWM-B) beurteilt.

Der Gesamtheit der Anforderungen kann in der Regel nur mit Mehrbereichsölen, die neben entsprechend abgestimmten Detergent-Inhibitor (DI)-Paketen in der Dispergier/Detergenzwirkung optimierte VI-Verbesserer  
15 enthalten, entsprochen werden.

Daß spezielle Dispergierwirkung durch polare, insbesondere basische Comonomere, beispielsweise N-Vinylheterocyclen oder Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate in polymere VI-Verbesserer eingebracht werden kann, ist schon seit langem bekannt (vgl. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, p. 314 - 318, Springer-Verlag, Berlin 1967; Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4.  
20 Auflage, Bd. 20, pg 547 - 550, Verlag Chemie 19 81)

Als technisch besonders interessant hat sich die Pflropfung von Basispolymerisaten vom Typ der Olefinocopolymerisate (OCP) und der Polyalkyl(meth)acrylate (PAMA) mit den dispergierwirksamen polaren Monomeren erwiesen, für die im Laufe der Zeit verschiedene Verfahrensvarianten vorgeschlagen wurden. (Vgl. DE-A 12 35 491, BE-A 592 880, US-A 4 281 081, US-A 4 338 418, US-A 4 290 025).

25

## Aufgabe und Lösung

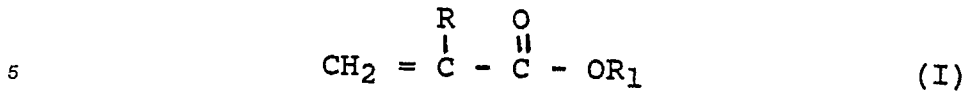
Nach vorliegenden Erfahrungen eignet sich N-Vinylpyrrolidon neben N-Vinylimidazol besonders als  
30 dispergierwirksames Monomer. Insbesondere haben Pflropfprodukte auf OCP oder PAMA als Basispolymere, beziehungsweise als Bestandteile von konzentrierten Polymeremulsionen, die aus beiden Polymerklassen aufgebaut sind (sogenannte "Mixed Polymers", vgl. EP 14 746) praktische Bedeutung erlangt. Konzentrierte Emulsionen von Olefinocopolymerisaten mit einem Pflropf- oder Blockcopolymersat aus Olefinocopolymerisat-sequenzen und Poly(meth)acrylat-sequenzen als Emulgator in einem Trägermedium,  
35 welches die Olefinocopolymerisate im wesentlichen nicht löst, die Poly(meth)acrylat-sequenzen jedoch löst, wobei die Olefinocopolymerisate unter Anwendung von Scherkräften bei 40 - 150 Grad C im Trägermedium emulgiert werden, sind in dem EP 88 904 beschrieben.

Andererseits hat sich erwiesen, daß in vielen Fällen eine ausreichende Dispergier-/Detergenzwirkung dann erzielt werden kann, wenn die Pflropfausbeute bei der Pflropfung von N-Vinylpyrrolidon von ca. 60 %  
40 auf ca. 75 % gesteigert wird. Die Steigerung der Pflropfausbeute läßt sich zwar in naheliegender Weise durch Erhöhung der Pflropfkomponente von ca. 58 % auf ca. 70 % bezogen auf das PAMA-Basispolymerisat erreichen, man handelt sich aber dafür so schwerwiegende Nachteile ein, daß diese Maßnahme keinen echten Fortschritt bringt. So wird das Molekulargewicht durch vernetzende Nebenreaktionen der Basisketten (sogenannten Pflropfanstieg des Mw) in der Pflropfstufe mit N-Vinylpyrrolidon unverhältnismäßig erhöht, mit  
45 der Folge, daß die Scherstabilität drastisch abfällt. Die Relation "Verdickungswirkung zu Scherstabilität" genügt dann längst nicht den herrschenden Anforderungen.

Es bestand daher die Aufgabe, Polyalkyl(meth)acrylate, insbesondere in Form von hochkonzentrierten Polymeremulsionen mit ausreichender Dispergierwirkung und Detergenzwirkung zur Verfügung zu stellen, deren übrige Eigenschaften, insbesondere das Verhältnis "Verdickungswirkung zu Scherstabilität" den  
50 modernen Anforderungen genügen. Es wurde nun gefunden, daß die Additive gemäß vorliegender Erfindung den Anforderungen der Technik in hervorragendem Maße gerecht werden.

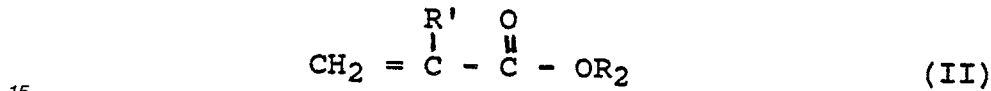
Gegenstand der Erfindung sind zur Verbesserung des Viskositätsindex geeignete Polyalkyl(meth)acrylate (PAMA) und/oder konzentrierte Polymeremulsionen aus Polyalkyl(meth)acrylaten und Olefin-copolymerisaten (OCP) in flüssigen Trägermedien (TM) zur Verwendung als Öladditive mit verbesserter Dispergier- und Detergenzwirkung in Diesel- und Otto-Motoren, wobei die Polyalkyl(meth)acrylate aufgebaut

sind aus 80 - 99,5 Gew.-Teilen Alkyl(meth)acrylaten der Formel



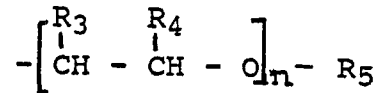
worin

R für Wasserstoff oder Methyl und R<sub>1</sub> für einen Alkylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,  
 10 zusammen mit 0,5 - 20 Gew.-Teilen mindestens eines funktionalisierten Alkylmethacrylats der Formel II

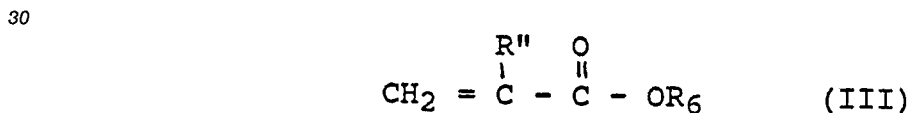


worin

R' für Wasserstoff oder Methyl steht und R<sub>2</sub> für einen mit mindestens einer OH-Gruppe substituierten Alkylrest mit 2 - 6 Kohlenstoffatomen oder für einen mehrfach alkoxylierten Rest  
 20



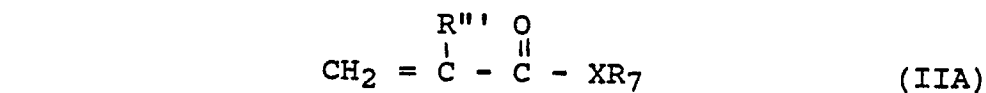
25 worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Methyl, R<sub>5</sub> Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 60 bedeutet, steht, wobei die Summe aus den Monomeren der Formeln (I) und (II) 100 Gew.-Teile beträgt und gegebenenfalls 0 - 20 Gew.-Teile eines oder mehrerer Monomeren der Formel III



35 worin

R'' für Wasserstoff oder Methyl und R<sub>6</sub> für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht als Comonomeren.

40 Neben den Monomeren der Formel II bzw. III können weiterhin noch zusätzlich 0 - 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-Teile funktionalisierte Alkyl(meth)acrylate der Formel IIA



worin

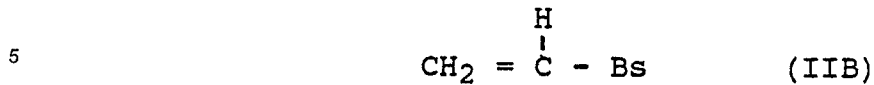
X für Sauerstoff oder



und

R''' für Wasserstoff oder Methyl steht und R<sub>7</sub> für einen mit mindestens einer Gruppe -NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub> substituierten, gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen oder worin R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> unter Einbeziehung des Stickstoffatoms und gegebenenfalls eines weiteren Stickstoff- oder Sauerstoffatoms einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert

sein kann und worin R'<sub>6</sub> dieselbe Bedeutung wie R<sub>6</sub> besitzt und/oder eine vinyliche heterocyclische Verbindung der Formel IIB

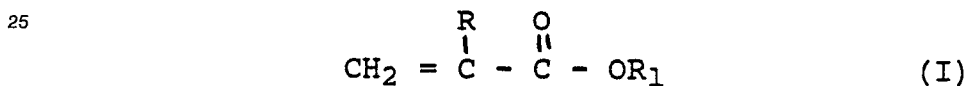


worin

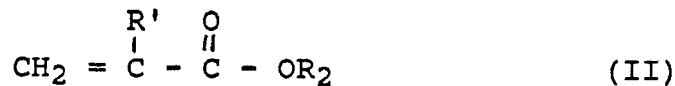
10 Bs einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus, insbesondere einen N-Heterocyclus, vorzugsweise aus der Gruppe in der Bs für einen Pyridin-, Carbazol-, Imidazol- und insbesondere einen Pyrrolidon-Rest steht, copolymerisiert werden.

Bei einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung sind im Anschluß an die Polymerisation der Monomeren der Formeln I, II, IIA, IIB und gegebenenfalls III noch weitere 0,5 bis 15 Gew.-Teile Monomere der Formel IIA und/oder IIB, gegebenenfalls zusammen mit 1 bis 30 Gew.-Teilen Monomeren der Formel I und III zugegeben und polymerisiert worden. In einer weiteren besonderen Ausgestaltung der Erfindung liegen die Poly(meth)acrylate in Kombination mit Olefincopolymeren (OCP) und/oder hydrierten Isopren- oder Butadien-Styrol-Copolymeren (HSD) und/oder hydriertem Polyisopren oder Polybutadien in Form von konzentrierten Polymerisatemulsionen vor.

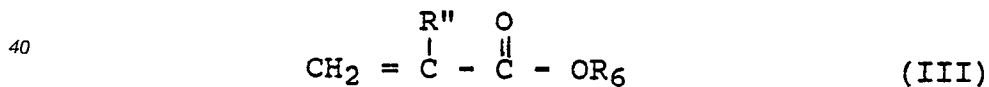
20 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Polymerisatemulsionen aus zur Verbesserung des Viskositätsindex geeigneten Poly(meth)acrylaten und Olefincopolymerisaten in flüssigen Trägermedien zur Verwendung als Öladditive mit verbesserter Dispergier- und Detergenzwirkung in Diesel- und Ottomotoren, wobei als Monomere 80 bis 99,5 Gew.-Teile Alkyl(meth)acrylate der Formel I



30 zusammen mit 0,5 bis 20 Gew.-Teile funktionalisierten Alkyl(meth)acrylaten der Formel II



wobei die Summe der Monomeren der Formeln (I) und (II) stets 100 Gew.-Teile beträgt und 0 - 20 Gew.-Teile eines oder mehrerer Monomeren der Formel III



45 und 0 - 20 Gew.-Teile eines oder mehrerer Monomeren der Formeln IIA und/oder IIB, wobei die vorkommenden Substituenten (R, R', R'', R''', X, R<sub>1</sub> - R<sub>9</sub> und Bs) die oben bezeichneten Bedeutungen besitzen, in Gegenwart von 1 - 30 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtheit der im Ansatz vorhandenen Monomeren und Polymeren) Olefincopolymeren (OCP) und/oder hydrierte Isopren- oder Butadien-Styrol-Copolymeren (HSD) und/oder hydriertes Poly-Isopren oder Poly-Butadien polymerisiert werden.

50 In einer besonderen Ausgestaltung des Verfahrens zur Herstellung von konzentrierten Polymerisatemulsionen kann die Polymerisation der Monomeren I, II, IIA, IIB und III unter Zusatz von 0,1 bis 2,0 Gew.-% Radikal-Initiator und bei gleichzeitiger Anwesenheit von 0,05 bis 0,5 Gew.-% Molekulargewichtsreglern, jeweils bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren durchgeführt werden. Als Regler können an sich übliche Schwefelregler (vgl. Th.Völker, H.Rauch-Puntigam, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1968) dienen, aber auch Produkte wie Terpinolen und dessen Derivate.

55 Vorzugsweise werden die Konzentrationen der Monomeren und Polymeren so bemessen, daß die Gesamtheit der in dem flüssigen Trägermedium TM vorhandenen Monomeren und Polymeren 40 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Gesamtsystem beträgt.

Bei einer weiteren, vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird zu dem Polymerisationsansatz nach

Abschluß der Polymerisation noch weiteres Olefincopolymerisat in solchen Mengen zugegeben, daß der Olefincopolymerisatanteil am gesamten vorhandenen Polymerisat 31 bis 80 Gew.-% ausmacht. Das Olefincopolymerisat kann vorteilhafterweise tel quel, d.h. in unverdünnter Form zugesetzt werden, wobei man es vorteilhafterweise unter Anwendung von Scherkräften einemulgiert.

5 Alternativ kann das zusätzliche Olefincopolymerisat auch in Form einer Lösung, beispielsweise einer 10 - 20 %-igen Lösung in dem flüssigen Trägermedium zugesetzt werden.

Wie bereits aus dem Vorstehenden hervorgeht, dienen an sich bekannte VI-Verbesserer, nämlich Olefincopolymerisate (OCP), Polyalkyl(meth)acrylate (PAMA) sowie die vorstehend genannten "Mixed Polymers" z.B. gemäß EP 14 746 als Basispolymerisate für das erfindungsgemäße Verfahren.

10

#### Die Polyalkyl(meth)acrylate

Bei den Polyalkyl(meth)acrylaten handelt es sich in erster Linie um solche mit Alkylresten mit 6-24  
15 Kohlenstoffatomen, die zu einer Löslichkeit im Mineralöl führen. Kürzere Alkylreste und solche mit polaren Substituenten, die keine Löslichkeit im Mineralöl vermitteln, können bis zu einem bestimmten Anteil vorhanden sein. Die Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  liegen zwischen 5 000 und 1 000 000, bevorzugt zwischen 50 000 und 500 000. Derartige Produkte sind in den Druckschriften GB-C 1 068 938, US-A 3 732 334, US-A 4 149 984, US-A 4 229 311, US-A 4 281 081, US-A 4 338 418, US-A 4 290 925, DE-A 3 339 103, DE-A 3 607  
20 444, DE-A 3 613 992, sowie US-A 4 677 151, US-A 4 622 358, US-A 4 822 508 beschrieben. Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendenden Monomeren seien im folgenden erläuternd dargestellt.

#### Die Alkyl(meth)acrylate

25

Erfindungsgemäß werden obligatorisch Alkyl(meth)acrylate der Formel I in Anteilen von 80 bis 99,5, vorzugsweise 90 bis 98,5 Gew.-Teilen copolymerisiert. Als Monomere der Formel I seien z.B. (Meth)acrylsäureester von Talgfettalkoholen (z.B. im C-Zahlbereich 14 - 20, im Mittel ca. 17,3), von Kokosfettalkoholen (C-Zahlbereich 10 -16, im Mittel ca. 12,6) oder von Synthesealkoholen wie Dobanol 25<sup>R</sup> (C-Zahlbereich 11 - 16, im Mittel 13,5) genannt.  
30

Als funktionalisierte Monomere der Formel II seien einmal diejenigen mit einer OH-Gruppe im Alkylrest, insbesondere in  $\omega$ -Stellung des Alkylrests genannt z.B. das 2-Hydroxyethylmethacrylat und das -acrylat, das 3-Hydroxypropylmethacrylat und -acrylat, sowie die in 2-Stellung einfach oder doppelt methylsubstituierten Derivate, 4-Hydroxybutylmethacrylat und -acrylat, aber auch das 2-Hydroxypropylmethacrylat und -acrylat.  
35 Spezifisches Interesse wegen ihrer geringen sonstigen Aggressivität unter Praxis-Bedingungen in der motorischen Prüfung kommen den Monomeren der Formel II zu, in denen R<sub>2</sub> für einen vielfach alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten Rest steht, beispielsweise 2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl-methacrylat und -acrylat bis zu (Meth)acrylsäureestern von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholgemischen mit mittleren Ethoxylierungsgraden I bis 60, z.B. mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad 11 bzw. 25, ausgehend von entsprechenden industriellen  
40 Produkten. Genannt seien (Meth)acrylsäureester von Carbowax 550<sup>®</sup>, Marlipal 1618/11<sup>®</sup>, Marlipal 1618/25<sup>®</sup>, Carbowax 2000<sup>®</sup> und Carbowax 750<sup>®</sup>.

Zu nennen sind weiterhin die funktionalisierten Monomeren der Formel IIA, worin R<sub>7</sub> für eine Alkylen-dialkylaminogruppe steht, insbesondere das 2-Dimethylamino- und das 2-Diethylaminoethylmethacrylat und -acrylat, 3-Dimethylaminopropylmethacrylat und -acrylat und die entsprechenden Diethylaminverbindungen, sowie die entsprechenden Amide, insbesondere das N-(3-dimethylaminopropyl)-methacrylamid. Diese Comonomeren können beispielsweise durch Copolymerisation zusammen mit Verbindungen der Formel II  
45 einpolymerisiert werden aber auch zu einem späteren Zeitpunkt. Weiter fallen unter die Formel IIA heterocyclisch substituierte Monomere wie z.B. das 2-(1-Imidazolyl)ethylmethacrylat und -acrylat, das 2-(4-Morpholinyl)ethylmethacrylat und -acrylat und das 1-(2-Methylacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon, sowie die entsprechenden Amide.  
50

Weiter kommt den Monomeren der Formel IIB besondere Bedeutung zu, vor allem dem N-Vinylpyrrolidon-2.

#### 55 Die Olefincopolymerisate OCP

Die erfindungsgemäß zur verwendenden Olefincopolymerisate sind an sich bekannt. Es handelt sich in erster Linie um aus Ethylen-, Propylen-, Butylen- und/oder weiteren  $\alpha$ -Olefinen mit 5 bis 20<sup>°</sup> C-Atomen

aufgebaute Polymerisate, wie sie bereits als VI-Verbesserer empfohlen worden sind. Das Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  liegt im allgemeinen bei 10 000 bis 300 000, vorzugsweise zwischen 50 000 und 150 000. Derartige Olefincopolymerisate sind beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften DE-A 16 44 941, DE-A 17 69 834, DE-A 19 39 037, DE-A 19 63 039 und DE-A 20 59 981 beschrieben. Sofern das Basiscopolymerisat aus einem hydrierten Polyisopren oder Copolymerisat mit Styrol besteht, sind käufliche hydrierte Produkte (z.B. Handelsprodukte SHELLVIS 50, 200 oder 250 ® bevorzugt. Besonders gut brauchbar sind Ethylen-Propylen-Copolymere, ebenfalls sind Terpolymere mit den bekannten Terkomponenten, wie Ethylen-Norbornen (vgl. Macromolecular Reviews, Vol. 10 (1975)) möglich, es ist jedoch deren Neigung zur Vernetzung beim Alterungsprozeß mit einzukalkulieren. Die Verteilung kann dabei weitgehend statistisch sein, es können aber auch mit Vorteil-Sequenzpolymere mit Ethylenblöcken angewendet werden. Das Verhältnis der Monomeren Ethylen-Propylen ist dabei innerhalb gewisser Grenzen variabel, die bei etwa 75 % für Ethylen und etwa 80 % für Propylen als obere Grenze angesetzt werden können. Infolge seiner verminderten Löslichkeitstendenz in Öl ist bereits Polypropylen weniger geeignet als Ethylen-Propylen-Copolymere.

15

#### Das Polymerisationsverfahren

Als Lösungsmittel bzw. Trägermedium TM wird zweckmäßig ein mit der nachfolgenden Anwendung compatibles inertes Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 300 Grad C bei 760 mm, zweckmäßigerweise ein Mineralöl angewendet. Die Lösungsmittel fallen demnach z.B. in die Gruppe der Kohlenwasserstoffe wie Kerosin (Siedebereich 180 -210 Grad C), der naphthenbasischen Öle, der paraffinbasischen Öle oder der Gasöle. (Vgl. Ullmanns Enzyklopädie der Techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 10, S.641 - 714. Bei der Herstellung von konzentrierten Polymerisatemulsionen werden vorteilhaft Trägermedien eingesetzt, die OCP nur begrenzt lösen bzw. nur Quellungsmittel sind, wie sie ausführlich in USP 4 677 151 und US-P 4 622 358 beschrieben worden sind. Insbesondere sind dies Phthalsäureester wie Dibutylphthalat und Ester der 2,2,4-Trimethyladipinsäure z.B. mit einem Gemisch Octanol/Decanol. Auch die mono- oder multifunktionellen Alkohole selbst kommen in Frage, z.B. Hexadecanol, Octadecanol, Diäthylenglykol, Tetraäthylenglykol und Methoxypolyäthylenglykole mit Äthoxylierungsgraden von ca. 2 - 50. Die Polymerisation der Alkyl(meth)acrylate wird im allgemeinen als Monomierzulaufpolymerisation bei 80 -100 Grad C im flüssigen Trägermedium unter Zusatz von peroxidischen Initiatoren wie t-Butylperoctoat durchgeführt. Im Falle der Herstellung von konzentrierten Polymerisatemulsionen geschieht dies im Anwesenheit von einer kleinen Menge gelöstem OCP. Die Polymerisation ist üblicherweise nach ca. 8 Stunden beendet. Anschließend können weitere Monomere bei 130 Grad C unter Zusatz von t- Butylperbenzoat ppropfend aufpolymerisiert werden. Abschließend wird dann durch Zugabe von weiterem OCP und gegebenenfalls Lösungsmittel bzw. Trägermedium die gewünschte Endzusammensetzung eingestellt.

#### Die Additive

40

Die erfindungsgemäßen VI-verbessernden Additive mit Dispergier-/Detergenzwirkung stehen in der Regel als relativ konzentrierte Polymerlösungen in den Trägermedien zur Verfügung. Im allgemeinen beträgt der Gehalt an Polymerisat in den Konzentraten 30 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 70 %. Man setzt sie vorteilhaft den Ölen bzw. Fraktionen, deren Viskositätsindices zu verbessern sind, in solchen Mengen zu, daß diese vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% an den polymeren Additiven gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Additive besteht in einer hervorragenden Dispergier- und Detergenzwirkung in Otto- und Diesel-Motoren bei vollständig neutralem Verhalten gegen Dichtungsmaterialien wie z.B. Viton ®.

50

#### Testmethoden

Die Prüfung erfolgt nach

1. CCMC European Oil Sequence For Service - Fill Oils For Gasoline Engines, Classes G4 and G5: Low Temperature Sludge nach ASTM 315 H, Part III, Seq. VE. Black Sludge M 102 E: nach CEC L-41-T-88
2. CCMC European Oil Sequence For Service - Fill Oils For Diesel Engines, Classes D4, D5 and PD2:

Ring Sticking and Piston Cleanliness VW 1,6 TC Diesel nach CEC L-35-T-84.

3. Screening-Test For Bore Polishing and Piston Cleanliness For Diesel Engines:

MWM B nach CEC-L-12-A-76

4. VW-Elastomer-Test TL-VW 521 v. 07.10.1988, FKM-E-281.

5. Viskositätsbestimmung nach DIN 51562 (Ubbelohde-Viskosimeter).

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

SSI = Scherstabilitätsindex: Verlust an Verdickungswirkung in % bei Scherstabilitätsprüfung nach DIN 51382

Ferner wurden folgende Abkürzungen verwendet:

"DI-Paket A" ist ein handelsübliches DI-Paket der API-Leistungsklasse SF/CC.

"DI-Paket B" ist ein handelsübliches DI-Paket der API-Leistungsklasse, SF/CD.

## BEISPIELE

15

A. Herstellung der Polyalkyl(meth)acrylate mit Additivwirkung

20 a) Additiv 1

In einem 2 l-Vierhalsrundkolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung wird folgende Mischung vorgelegt:

400,00 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 3,9 mm<sup>2</sup>/s)

25 4,44 g 2-Hydroxyethylmethacrylat

39,96 g Methacrylsäureester eines C12-C18-Alkoholgemisches

0,35 g Dodecylmercaptan

1,00 g tert.-Butylperoctoat

Nach Lösen der Komponenten wird bei 90 Grad C nachstehendes Gemisch über einen Zeitraum von

30 3,5 Stunden gleichmäßig zudosiert:

55,56 g 2-Hydroxyethylmethacrylat

500,04 g Methacrylsäureester eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholgemisches

4,44 g Dodecylmercaptan

1,67 g tert.-Butylperoctoat

35 Zwei Stunden nach Zulaufende wird mit 1,2 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden. Es wird eine klare, viskose Lösung erhalten.

Polymerisatgehalt = 60 Gew.-%

Viskosität (100 Grad C, 60 Gew.-%ig) = 1 300 mm<sup>2</sup>/s

Viskosität (100 Grad C, 6 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 9,7 mm<sup>2</sup>/s

40 SSI (6 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 6,4 mm<sup>2</sup>/s) = 3,6

b) Additiv 2

45 Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1; vorgelegt werden:

400,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 3,9 mm<sup>2</sup>/s)

5,73 g Methacrylsäureester eines ethoxylierten C16-C18-Fettalkoholgemisches, mittlerer Ethoxylierungsgrad = 25

3,86 g Methylmethacrylat

50 34,81 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches

0,35 g Dodecylmercaptan

1,00 g tert.-Butylperoctoat

zudosiert werden:

71,67 g Methacrylsäureester eines ethoxylierten C16-C18-Fettalkoholgemisches, mittlerer Ethoxylierungs-

55 grad = 25

48,33 g Methylmethacrylat

435,60 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches

4,44 g Dodecylmercaptan



## EP 0 418 610 A1

1,67 g tert.-Butylperoctoat

Zwei Stunden nach Zulaufende wird mit 1,2 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden. Es wird eine klare, viskose Lösung erhalten.

Polymerisatgehalt = 60 Gew.-%

5 Viskosität (100 Grad C, 60 Gew.-%ig) = 270 mm<sup>2</sup>/s

Viskosität (100 Grad C, 6 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 9,7 mm<sup>2</sup>/s.

SSI (6 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 3,6

10 c) Additiv 3

Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1; vorgelegt werden:

360,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)

15 42,0 g Ethylen-Propylen-Copolymerisat (50 Gew.-% Ethylen; SSI (1 %ig in Mineralöl  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 24)

5,5 g Methacrylsäureester eines ethoxylierten C16-C18-Fettalkoholgemisches; mittlerer Ethoxylierungsgrad = 25

2,5 g Methylmethacrylat

36,7 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches

20 0,05 g Terpinolen

0,61 g tert.-Butylperoctoat

zudosiert werden:

92,7 g Methacrylsäureester eines ethoxylierten C16-C18-Fettalkoholgemisches, mittlerer Ethoxylierungsgrad = 25

25 42,2 g Methylmethacrylat

618,6 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches

0,75 g Terpinolen

3,39 g tert.-Butylperoctoat

30 2 Stunden nach Zulaufende wird mit 1,6 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden. Es wird eine leicht trübe, viskose Lösung erhalten.

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

Danach Zugabe von:

35 384,5 g Ethylen-Propylen-Copolymerisat (50 Gew.-% Ethylen; SSI (1 %ig in Mineralöl  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 24)

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

1 476,7 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)

Polymerisatgehalt: 40 Gew.-%

40 Viskosität (100 Grad C, 40 Gew.-%ig) = 2 800 mm<sup>2</sup>/s

Viskosität (100 Grad C, 3 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 14,1 mm<sup>2</sup>/s

SSI (3 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 24

45 d.) Additiv 4

Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1; vorgelegt werden:

360,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)

50 42,0 g Ethylen-Propylen-Copolymerisat (50 Gew.-% Ethylen; SSI (1 %ig in Mineralöl  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 24)

2,24 g 2-Hydroxyethylmethacrylat

42,46 g Methacrylsäureester eines C12-C18-Alkoholgemisches

0,05 g Terpinolen

2,10 g tert.-Butylperoctoat

55 zudosiert werden:

37,7 g 2-Hydroxyethylmethacrylat

715,8 g Methacrylsäureester eines C12-18-Alkoholgemisches

0,75 g Terpinolen

## EP 0 418 610 A1

- 3,39 g tert.-Butylperoctoat  
2 Stunden nach Zulaufende wird mit 1,6 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden. Es wird eine leicht trübe, hochviskose Lösungen erhalten.  
Diese Lösung wird in einen 4 l-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler gegeben  
5 und auf 100 Grad C gebracht.  
Danach Zugabe von:  
384,5 g Ethylen-Propylen-Copolymerisat (50 Gew.-% Ethylen, SSI (1 %ig in Mineralöl  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 24)  
1 476,7 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)  
10 Nach Auflösen bei 100 Grad C innerhalb 8 Stunden wird eine trübe, viskose Emulsion erhalten.  
Polymerisatgehalt: 40 Gew.-%  
Viskosität (100 Grad C, 40 Gew.-%ig) = 2 800 mm<sup>2</sup>/s  
Viskosität (100 Grad C, 3 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 14,1 mm<sup>2</sup>/s  
SSI (3 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 24  
15

### e) Additiv 5

- Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1; vorgelegt werden:  
20 360,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)  
42,0 g Ethylen-Propylen-Copolymerisat ( 50 Gew.-% Ethylen; SSI (1 %ig in Mineralöl  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 24  
0,22 g 2-Dimethylaminoethylmethacrylat  
2,60 g Methylmethacrylat  
25 41,88 g Methacrylsäureester eines C12-C18-Alkoholgemisches  
0,05 g Terpinolen  
2,40 g tert.-Butylperoctoat  
zudosiert werden:  
3,77 g 2-Dimethylaminoethylmethacrylat  
30 43,70 g Methylmethacrylat  
706,03 g Methacrylsäureester eines C12-C18-Alkoholgemisches  
0,75 g Terpinolen  
7,50 g tert.-Butylperoctoat  
2 Stunden nach Zulaufende wird mit 1,6 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Gesamtpolymerisationszeit  
35 8 Stunden.  
Danach Zugabe von:  
26,0 g N-Vinylpyrrolidon-2  
11,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)  
und Aufheizen auf 130 Grad C.  
40 Nach Erreichen der Temperatur erfolgt die Zugabe von 1,95 g tert.-Butylperbenzoat, wobei jeweils nach 1 und 2 Stunden mit weiteren 0,94 g tert.-Butylperbenzoat nachgefüttert wird. Gesamtdauer der Pfropfung 6 Stunden. Es wird eine leicht trübe, viskose Lösung erhalten. Diese Lösung wird in einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler gegeben und auf 100 Grad C gebracht.  
Danach Zugabe von:  
45 384,5 g Ethylen-Propylen-Copolymerisat (50 Gew.-% Äthylen; SSI (1 %ig in Mineralöl  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 24) 1 476,7 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)  
Nach Auflösen bei 100 Grad C innerhalb 8 Stunden wird eine trübe, viskose Emulsion erhalten.  
Polymerisatgehalt: 40 Gew.-%  
Viskosität (100 Grad C, 40 Gew.-%ig) = 2 800 mm<sup>2</sup>/s  
50 Viskosität (100 Grad C, 3 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 14,1 mm<sup>2</sup>/s  
SSI (3 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 24

### f) Additiv 6

- 55 Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1; vorgelegt werden:  
417,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)  
29,15 g Ethylen-Propylen-Copolymerisat (50 Gew.-% Ethylen, SSI (1 %ig in Mineralöl  $\eta$  100 Grad C = 5,4

mm<sup>2</sup>/s) = 24)

2,87 g Methylmethacrylat

46,70 g Methacrylsäureester eines C12-C18-Alkoholgemisches

3,0 g tert.-Butylperoctoat

5 zudosiert werden:

29,25 g Methylmethacrylat

475,13 g Methacrylsäureester eines C12-C18-Alkoholgemisches

5,00 g tert.-Butylperoctoat

2 Stunden nach Zulaufende wird mit 1,1 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Gesamtpolymerisationszeit

10 8 Stunden.

danach Zugabe von:

18,03 g N-Vinylpyrrolidon-2

12,90 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)

und Aufheizen auf 130 Grad C

15 Nach Erreichen der Temperatur erfolgt die Zugabe von 1,5 g tert.-Butylperbenzoat, wobei jeweils nach 1 und 2 Stunden mit weiteren 0,72 g tert.-Butylperbenzoat nachgefüttert wird. Gesamtdauer der Pfropfung 6 Stunden. Es wird eine leicht trübe, viskose Lösung erhalten.

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

20 Danach Zugabe von:

266,88 g Ethylen-Propylen-Copolymerisat

(50 Gew.-% Ethylen; SSI (1 %ig in Mineralöl  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 24) 857,90 g Mineralöl ( 100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)

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

25 Polymerisatgehalt: 40 Gew.-%

Viskosität (100 Grad C, 40 Gew.-%ig) = 2 800 mm<sup>2</sup>/s

Viskosität (100 Grad C, 3 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 24

30

g) Additiv 7

Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1; vorgelegt werden:

400,00 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 3,9 mm<sup>2</sup>/s)

35 1,55 g N-Dimethylaminopropylmethacrylamid

4,44 g Methylmethacrylat

38,45 g Methacrylsäureester eines C12-C18-Alkoholgemisches

0,35 g Dodecylmercaptan

1,00 g tert.-Butylperoctoat

40 zudosiert werden:

19,44 g N-Dimethylaminopropylmethacrylamid

55,56 g Methylmethacrylat

480,56 g Methacrylsäureester eines C12-C18-Alkoholgemisches

4,44 g Dodecylmercaptan

45 1,67 g tert.-Butylperoctoat

Zwei Stunden nach Zulaufende wird mit 1,2 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden. Es wird eine klare, viskose Lösung erhalten.

Polymerisatgehalt = 60 Gew.-%

Viskosität (100 Grad C, 60 Gew.-%ig) = 500 mm<sup>2</sup>/s Viskosität (100 Grad C, 6 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$

50 100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 9,8 mm<sup>2</sup>/s

SSI (6 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 3,6

h) Additiv 8

55

Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1; vorgelegt werden:

400,0 g Mineralöl ( 100 Grad C = 3,9 mm<sup>2</sup>/s)

2,0 g N-Vinylpyrrolidon-2

- 4,44 g Methylmethacrylat  
 38,00 g Methacrylsäureester eines C12-C18-Alkoholgemisches  
 0,35 g Dodecylmercaptan  
 1,00 g tert.-Butylperoctoat
- 5 zudosiert werden:  
 25,00 g N-Vinylpyrrolidon-2  
 55,56 g Methylmethacrylat  
 475,00 g Methacrylsäureester eines C12-C18-Alkoholgemisches  
 4,44 g Dodecylmercaptan
- 10 1,67 g tert.-Butylperoctoat
- Zwei Stunden nach Zulaufende wird mit 1,2 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden. Es wird eine klare, viskose Lösung erhalten.  
 Polymerisatgehalt = 60 Gew.-%ig Viskosität (100 Grad C, 60 Gew.-%ig) = 980 mm<sup>2</sup>/s  
 Viskosität (100 Grad C, 6 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 9,8 mm<sup>2</sup>/s
- 15 SSI (6 Gew.-%ig in Mineralöl mit  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 3,6

B. Anwendung der Polyalkyl(meth)acrylate als Additive

20

Beispiel 1

In einem 20 l-VA-Behälter, versehen mit Heizung, Rührung und Thermometer werden bei 65 Grad C folgende Komponenten zu einem 10 W-30-Mehrbereichsöl aufgemischt:

- 25 331,5 g Additiv 1  
 975,0 g Ethylen-Propylen-Copolymerisat (50 Gew.-% Ethylen, SSI (1 %ig in Mineralöl  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 24) Das Copolymerisat lag als 11 Gew.-%ige Lösung in Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) vor  
 1 280,0 g DI-Paket A 1 300,0 g Poly- $\alpha$ -olefin ( $\eta$  100 Grad C = 4 mm<sup>2</sup>/s)
- 30 4 550,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 3,9 mm<sup>2</sup>/s)  
 4 563,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 6,2 mm<sup>2</sup>/s)

Beispiel 2

35

Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1. Folgende Komponenten werden zu einen 10 W-30-Mehrbereichsöl aufgemischt:

- 331,5 g Additiv 2  
 975,0 g Ethylen-Propylen-Copolymerisat (50 Gew.-% Ethylen, SSI (1 %ig in Mineralöl  $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) = 24) Das Copolymerisat lag als 11 Gew.-%ige Lösung in Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s) vor
- 40 1 280,5 g DI-paket A  
 1 399,9 g Poly- $\alpha$ -olefin ( $\eta$  100 Grad C = 4 mm<sup>2</sup>/s)  
 4 550,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 3,9 mm<sup>2</sup>/s)
- 45 4 563,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 6,2 mm<sup>2</sup>/s)

Beispiel 3

50 Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1. Folgende Komponenten werden zu einem 10 W-30-Mehrbereichsöl aufgemischt:

- 762,8 g Additiv 3  
 1 280,5 g DI-Paket A  
 1 300,0 g Poly- $\alpha$ -olefin ( $\eta$  100 Grad C = 4 mm<sup>2</sup>/s)
- 55 407,2 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)  
 4 550,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 3,9 mm<sup>2</sup>/s)  
 4 699,5 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 6,2 mm<sup>2</sup>/s)

## EP 0 418 610 A1

### Beispiel 4

Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1. Folgende Komponenten werden zu einem 10 W-30-Mehrbereichsöl aufgemischt:

- 5 762,8 g Additiv 5
- 1 280,5 g DI-Paket A
- 1 300,0 g Poly- $\alpha$ -olefin ( $\eta$  100 Grad C = 4 mm<sup>2</sup>/s)
- 407,2 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)
- 4 550,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 3,9 mm<sup>2</sup>/s)
- 10 4 699,5 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 6,2 mm<sup>2</sup>/s)

### Beispiel 5

15 Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1. Folgende Komponenten werden zu einem 10 W-30-Mehrbereichsöl aufgemischt:

- 688,5 g Additiv 4
- 1 447,5 g DI-Paket A
- 5 250,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 10,5 mm<sup>2</sup>/s)
- 20 7 584,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)

### Beispiel 6

25 Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1. Folgende Komponenten werden zu einem 15 W-40-Mehrbereichsöl aufgemischt:

- 688,5 g Additiv 5
- 1 477,5 g DI-Paket A
- 5 250,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 10,5 mm<sup>2</sup>/s)
- 7 584,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)
- 30

### Beispiel 7

35 Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1. Folgende Komponenten werden zu einem 15 W-30-Mehrbereichsöl aufgemischt:

- 130,0 g Additiv 2
- 539,5 g DI-Paket B
- 975,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 10,5 mm<sup>2</sup>/s)
- 4 855,5 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)
- 40

### Beispiel 8

45 Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1. Folgende Komponenten werden zu einem 15 W-30-Mehrbereichsöl aufgemischt:

- 130,0 g Additiv 1
- 539,5 g DI-Paket B
- 975,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 10,5 mm<sup>2</sup>/s)
- 4 855,5 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)
- 50

### Vergleichsbeispiel 1

55 Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1. Folgende Komponenten werden zu einem 10 W-30-Mehrbereichsöl aufgemischt:

- 762,8 g Additiv 6
- 1 280,5 g DI-Paket A
- 467,2 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)

## EP 0 418 610 A1

1 300,0 g Poly- $\alpha$ -olefin ( $\eta$  100 Grad C = 4 mm<sup>2</sup>/s)  
 4 550,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 3,9 mm<sup>2</sup>/s) 4 639,5 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 6,2 mm<sup>2</sup>/s)

### 5 Vergleichsbeispiel 2

Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1. Folgende Komponenten wurden zu einem 15 W-30-Mehrbereichsöl aufgemischt.

130,0 g Additiv 7

### 10 539,5 g DI-Paket B

975,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 10,5 mm<sup>2</sup>/s)

4 855,5 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)

### 15 Vergleichsbeispiel 3

Apparatur und Durchführung wie Beispiel 1. Folgende Komponenten werden zu einem 15 W-30-Mehrbereichsöl aufgemischt:

130,0 g Additiv 8

### 20 539,5 g DI-Paket B

975,0 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 10,5 mm<sup>2</sup>/s)

4 855,5 g Mineralöl ( $\eta$  100 Grad C = 5,4 mm<sup>2</sup>/s)

In der folgenden Tabelle 1 werden die folgenden gebräuchlichen Abkürzungen verwendet:

AS = Average Sludge

### 25 RCS = Rocker Cover Sludge

PSV = Piston Skirt Varnish

AV = Average Varnish

CW = Cam Wear [10<sup>-3</sup> inches]

Für die Bewertung in Tabelle gilt "10 = clean".

30

TABELLE 1

Sequence VE-Testergebnisse (ASTM 315 H, Part III)							
Beispiel	Additiv	AS	RCS	PSV	AV	Cw max	CW $\emptyset$
Limits		9,0	7,0	6,7	5,0	15,5	4,0
1	1	9,19	7,98	7,14	5,81	8,90	3,30
2	2	9,17	7,83	6,72	5,84	9,30	1,88
3	3	9,27	8,39	6,52	5,76	7,90	2,89
4	5	8,52	7,63	6,78	5,85	12,50	12,50
Vergleichsbeispiel 1	6	8,01	6,85	6,01	9,7	6,32	7,10

45

TABELLE 2

M 102-E-Prüflaufergebnisse (CEC-L-41-T-88)							
Beispiel	Additiv	Zylinderkopf	Ventildeckel	Ölwanne	Ölverteilerrohr	Steuerdeckel	$\emptyset$ Wert
5	4	9,26	9,14	9,39	9,34	9,25	9,27
6	5	7,33	8,45	6,31	8,42	8,13	7,72

55

TABELLE 3

MWMB-Prüflaufergebnisse (CEC-L-12-A-76)			VW-Elastomer-Test TL-VW-521 vom 07.10.1988 FKM-E-281			
Beispiel	Additiv	Kolbenbewertung (Punkte)	Limit	Delta Reissfestigkeit %	Delta Reissdehnung %	Risse
7	2	65		± 20	± 25	keine
8	1	68		- 9	- 13	keine
Vergleichs-Beispiel 2	7	63		- 7	- 10	keine
Vergleichs-Beispiel 3	8	63		- 30	- 29	keine
				- 16	- 25	keine

Fazit aus den Beispielen 1 - 8:

Besondere Wirkungen

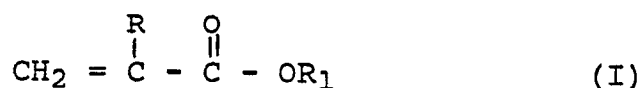
Aus Tabelle 1 (siehe Beispiele) ist zu ersehen, daß sowohl Additive mit OH-Gruppen (Beisp. 1) als auch Additive mit Ether-Gruppen (Beisp. 2 und 3) im Seq. VE-Test zu einer verbesserten Schlamm- und Lackbewertung führen. Verglichen wird mit dem Stand der Technik, der durch ein Additiv mit Vinylpyrrolidon (Vergleichsbeispiel 1) dargestellt wird. Beispiel 4 zeigt, daß ein ebenfalls erfindungsgemäßes Additiv, welches als konzentrierte Polymerisatemulsion vorliegt und in Gegenwart von Regler hergestellt worden ist (s. Anspruch) in der Bewertung dazwischen liegt.

Die Tabelle 2 zeigt Ergebnisse des M-102-E-Schwarzschlammtestes. Das OH-Gruppen-haltige Additiv 4 (Beisp. 5) ist deutlich besser bewertet als Additiv 5 mit Vinylpyrrolidon (Beisp. 6). Beide Additive liegen als konzentrierte Polymerisatemulsion vor.

In Tabelle 3 wird das Ether-Gruppen-haltige Additiv 2 (Beisp. 7) und das OH-Gruppen-haltige Additiv 1 (Beisp. 8) mit den nicht erfindungsgemäßen Additiven 7 und 8 (Vergleichsbeispiele 2 und 3), die Dimethylamino-Gruppen (Vergleichsbeispiel 2) bzw. Pyrrolidon-Gruppen (Vergleichsbeispiel 3) enthalten, verglichen. Während im MWMB-Screening-Motortest keine markant verschiedene Kohlenbewertung zu erkennen ist, sind aber deutliche Unterschiede im VW-Elastomer-Test vorhanden. Die erfindungsgemäßen Additive 2 und 1 haben das bessere Verhalten, wobei Additiv 1 (OH-Gruppen) dem Additiv 2 (Ethergruppen) sogar überlegen ist.

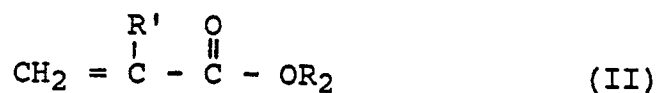
### Ansprüche

1. Zur Verbesserung des Viskositätsindex geeignete Polyalkyl(meth)acrylate zur Verwendung als Öladditive mit verbesserter Dispergier- und Detergenzwirkung in Diesel- und Otto-Motoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyalkyl(meth)acrylate Copolymerisate aus 80 - 99,5 Gew.-Teilen Alkyl(meth)acrylate der Formel



worin

R für Wasserstoff oder Methyl und R<sub>1</sub> für einen Alkylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, zusammen mit 0,5 - 20 Gew.-Teilen mindestens eines funktionalisierten Alkylmethacrylats der Formel II

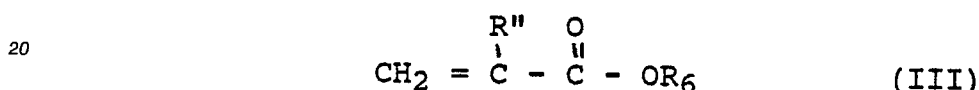


5 worin R' für Wasserstoff oder Methyl steht und R<sub>2</sub> für einen mit mindestens einer OH-Gruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen mehrfach alkoxylierten Rest



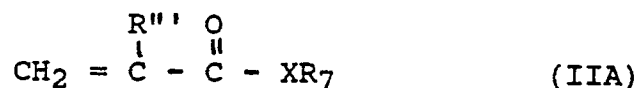
worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Methyl, R<sub>5</sub> einen Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 60 bedeutet,

15 steht, und die Summe aus den Monomeren der Formeln (I) und (II) 100 Gew.-Teile beträgt, und gegebenenfalls 0 - 20 Gew.-Teile eines oder mehrerer Monomeren der Formel III

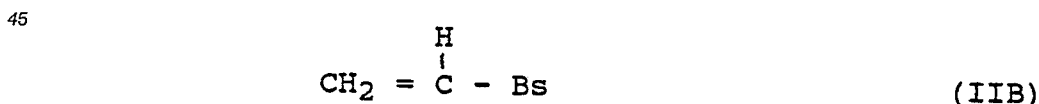


worin  
25 R'' für Wasserstoff oder Methyl und R<sub>6</sub> für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, darstellen.

2. Zur Verbesserung des Viskositätsindex geeignete Polyalkyl(meth)acrylate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere noch zusätzlich 0 - 20 Gew.-Teile funktionalisierte Alkyl(meth)acrylate der Formel IIA



35 worin X für Sauerstoff oder -NH oder -NR<sub>6</sub>'  
R''' für Wasserstoff oder Methyl steht und R<sub>7</sub> für einen mit mindestens einer Gruppe -RN<sub>8</sub>-R<sub>9</sub> substituierten, gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen, oder worin R<sub>8</sub>  
40 und R<sub>9</sub> unter Einbeziehung des Stickstoffatoms und gegebenenfalls eines weiteren Stickstoff- oder Sauerstoffatoms einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert sein kann und worin R<sub>6</sub>' die gleiche Bedeutung wie R<sub>6</sub> besitzt und/oder vinyllische heterocyclische Verbindungen der Formel (IIB)



50 worin Bs einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus bedeutet copolymerisiert worden sind.

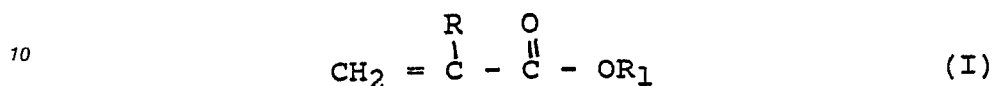
3. Zur Verbesserung des Viskositätsindex geeignete Polyalkyl(meth)acrylate nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Polymerisation der Monomeren der Formel I, II und III  
55 weitere 0,5 bis 15 Gew.-Teile Monomere der Formel IIA und/oder IIB gegebenenfalls zusammen mit 1 bis 30 Gew.-Teilen Monomeren der Formel I und III (bezogen auf das Gesamtpolymerisat) zugegeben und polymerisiert worden sind.

4. Zur Verbesserung des Viskositätsindex geeignete Polyalkyl(meth)acrylate nach den Ansprüchen 1 - 3,

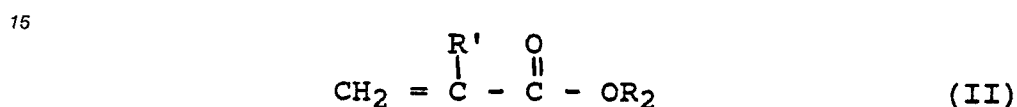


dadurch gekennzeichnet, daß die Polyalkyl(meth)acrylate in Kombination mit Olefincopolymeren (OCP) und/oder hydrierten Isopren-oder Butadien-Styrol-Copolymeren (HSD) und/oder hydriertem Polyisopren oder Polybutadien in Form von konzentrierten Polymerisatemulsionen vorliegen.

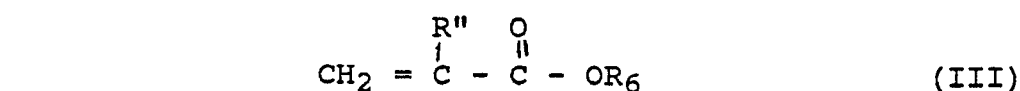
5. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Polymerisatemulsionen aus zur Verbesserung des Viskositätsindex geeigneten Polyalkyl(meth)acrylaten und Olefincopolymerisaten in flüssigen Trägermedien zur Verwendung als Öladditive mit verbesserter Dispergier- und Detergenzwirkung in Diesel- und Ottomotoren, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere 80 bis 99,5 Gew.-Teile Alkyl(meth)acrylate der Formel I



zusammen mit 0,5 bis 20 Gew.-Teile funktionalisierten Alkyl(meth)acrylaten der Formel II



- 20 und 0 - 20 Gew.-Teile eines oder mehrerer Monomere der Formel III



- und 0 - 20 Gew.-Teile eines oder mehrerer Monomere der Formeln IIA und/oder IIB, wobei R, R', R'', R''', X, R<sub>1</sub> - R<sub>3</sub> und B<sub>s</sub> die in den Ansprüchen 1, 2 und 3 angegebenen Bedeutungen besitzen, in Gegenwart von 1 - 30 Gew.-Teilen (bezogen auf die Gesamtheit der im Ansatz vorhandenen Monomeren und Polymeren) Olefincopolymeren (OCP) und/oder hydrierten Isopren-oder Butadien-Styrol-Copolymeren (HSD) und/oder hydriertem Poly-Isopren oder Poly-Butadien polymerisiert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation unter Zusatz von 0,1 bis 2,0 Gew.-Teilen Radikal-Initiator und bei gleichzeitiger Anwesenheit von 0,05 bis 0,5 Gew.-Teilen Molekulargewichtsreglern, jeweils bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Polymerisation der Monomere der Formeln I, II, IIA, IIB und III weitere 0,5 bis 15 Gew.-Teile Monomere der Formeln IIA und/oder IIB (bezogen auf das Gesamtpolymerisat) zugegeben und polymerisiert werden.

8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 5, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtheit der in dem flüssigen Trägermedium anwesenden Monomeren und Polymeren 40 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 55 - 70 Gew.-% bezogen auf das Gesamtsystem, beträgt.

9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß abschließend zu dem auspolymerisierten Polymerisationsansatz noch weiteres Olefincopolymerisat zugegeben wird, so daß sich der Olefincopolymerisat-Anteil auf 31 - 80 Gew.-% bezogen auf das Gesamtpolymerisat erhöht.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefincopolymerisat in Form einer 10 - 20 %-igen Lösung im flüssigen Trägermedium zugegeben wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefincopolymerisat in unverdünnter Form zugesetzt und unter Anwendung von Scherkräften emulgiert wird.

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 069 681 (SHELL) * Insgesamt * - - - -	1	C 10 M 145/14 C 10 M 159/00 C 10 M 157/00
A		6	C 08 F 220/18
X	US-A-3 198 739 (RICHARDS et al.) * Insgesamt * - - - -	1,2	C 08 F 255/00
X	US-A-3 377 285 (RANGLES) * Insgesamt * - - - -	1	
X	FR-A-1 173 356 (CALIFORNIA) * Zusammenfassung; Seite 7, Beispiel 4 * - - - -	1,2	
Y		3-9	
X	US-A-3 001 942 (MULVANY et al.) * Insgesamt * - - - -	1	
D,Y	EP-A-0 140 274 (RÖHM GmbH) * Additive 4,6 * - - - -	3-5	
D,Y	EP-A-0 014 746 (RÖHM) * Beispiele; insbesondere Beispiel 10 * - - - -	4-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 032 175 (RÖHM) * Beispiele; Seite 9, Zeile 22 - Seite 10, Zeile 10; Patentansprüche * - - - -	4-7,9,10	C 10 M
D,A	EP-A-0 088 904 (RÖHM) * Beisp.; Zusammenfassung; Patentansprüche * - - - -	1-11	
D,A	GB-A-2 003 893 (RÖHM) * Insgesamt * - - - -	1-11	
		-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		15 Dezember 90	
		Prüfer	
		DE LA MORINERIE B.M.	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



Europäisches  
Patentamt

**EUROPÄISCHER  
RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung

**EP 90 11 6624**

<b>EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE</b>			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. C1.5)
A	GB-A-9 744 73 (RÖHM) * Patentansprüche * -----	5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. C1.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 15 Dezember 90	Prüfer DE LA MORINERIE B.M.
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  -----  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			