

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85113422.1

22 Anmeldetag: 23.10.85

51 Int. Cl.⁴: **C 10 M 143/06**

C 10 M 143/12, C 10 M 163/00
//(C10M163/00, 159:00, 159:04,
143:06, 143:12), C10N30:02

30 Priorität: 03.11.84 DE 3440196

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.05.86 Patentblatt 86/20

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Vogel, Hans-Henning, Dr.**
Hans-Purmann-Strasse 7c
D-6710 Frankenthal(DE)

54 **Konzentrate von Viskositätsindex-Verbesserern für die Herstellung von Mehrbereichsölen.**

57 **Konzentrate von Viskositätsindex-Verbesserern ("VI-Verbesserern") für die Herstellung von Mehrbereichsölen, enthaltend 2 - 40 Gew.% des VI-Verbesserers in einer Lösung aus**

a) 10 - 100 Gew.-% eines Gemisches aus araliphatischen Kohlenwasserstoffen, dessen Siedebereich bei Normaldruck zwischen 250 und 450°C und dessen mittleres Molekulargewicht über 300 liegt, und

b) 0 - 90 Gew.% einer gesättigten aliphatischen, Sauerstoff enthaltenden Verbindung mit 8 - 40 Kohlenstoffatomen.

0180848

Konzentrate von Viskositätsindex-Verbesserern für die Herstellung von Mehrbereichsölen

Die vorliegende Erfindung betrifft Konzentrate von Viskositätsindex-Verbesserern (im folgenden als VI-Verbesserer bezeichnet) für die Herstellung von Mehrbereichsölen, die 2 bis 40 Gew.% des VI-Verbesserers in einer Lösung aus

- a) 10 - 100 Gew.% eines Gemisches aus araliphatischen Kohlenwasserstoffen, dessen Siedebereich bei Normaldruck zwischen 250 und 450°C und dessen mittleres Molekulargewicht über 300 liegt, und
- b) 0 - 90 Gew.% einer gesättigten aliphatischen, Sauerstoff enthaltenden Verbindung mit 8 - 40 Kohlenstoffatomen
- enthalten.

Weiterhin betrifft die Erfindung Mehrbereichsöle, welche unter Verwendung dieser VI-Verbesserer-Konzentrate hergestellt worden sind.

VI-Verbesserer dienen bekanntermaßen als Additive zur Herstellung von Mehrbereichsölen und haben im wesentlichen die Aufgabe, der mit steigender Temperatur zunehmenden Viskositätsniedrigung des reinen Grundöls entgegenzuwirken, dabei jedoch die Viskosität des Grundöls bei tiefen Temperaturen nur unwesentlich zu erhöhen. Die VI-Verbesserer bewirken infolgedessen eine gewisse Viskositätskonstanz über den gesamten Bereich der Arbeitstemperaturen der zu schmierenden bewegten Teile und haben daher als Zusätze in Schmierölen für Verbrennungsmotoren besondere Bedeutung. Schmieröle, welche VI-Verbesserer enthalten, werden demgemäß als Mehrbereichsöle bezeichnet.

Chemisch handelt es sich bei den VI-Verbesserern um Polymerisate bestimmter mittlerer Molekulargewichts-Bereiche (MG-Bereiche), darunter vor allem um Polyisobuten (MG > 5000), Ethylen/Propylen-Copolymere (MG 50 000 - 300 000), hydrierte Butadien/Styrol-Copolymere (MG 30 000 - 500 000), hydrierte Isopren/Styrol-Copolymere (MG 30 000 - 300 000) sowie um Polymethacrylsäurealkylester (MG 20 000 - 100 000).

Charakteristisch für die VI-Verbesserer ist deren Wirkung auf das Viskositätsverhalten in einem Schmieröl bei 40°C und 100°C, wobei die entsprechenden Viskositätskenngrößen V_{40} bzw. V_{100} nach DIN 51 562 ermittelt werden.

Mi/P

0180848

In der Regel werden die VI-Verbesserer nicht in reiner fester Form, sondern in Form von Mineralöl-Lösungen in den Handel gebracht. Da die Mineralöle aber bereits selber viskos sind, bereitet es erhebliche technische Schwierigkeiten, derartige Lösungen herzustellen, zumal diese Lösungen möglichst hochkonzentriert sein sollen, damit man die fertigen Mehrbereichsöle nur mit geringen Mengen des Konzentrates zu versetzen braucht, ohne deren Eigenschaften durch größere Mengen des Lösungsmittels nennenswert oder gar nachteilig zu verändern.

- 10 Mineralölkonzentrate ausreichenden VI-Verbesserer-Gehalten sind aber nicht nur mühsam herzustellen, sondern auch bei der Bereitung der Mehrbereichsöle schwierig anzuwenden, weil die VI-Verbesserer naturgemäß eine erhebliche Viskositätserhöhung der Konzentrate bedingen. Sowohl die Herstellung der Konzentrate als auch deren Verarbeitung zu den fertigen
- 15 Mehrbereichsölen erfordern daher Verarbeitungstemperaturen bis zu etwa 100°C, also einen im Prinzip unnötigen Energieaufwand.

Der Erfindung lag daher die Bereitstellung solcher VI-Verbesserer-Konzentrate als Aufgabe zugrunde, die mindestens 2 Gew.% des VI-Verbesserers

20 enthalten und deren kinematische Viskosität bei 40°C (V_{40}) nicht größer als 25 000 mm²/s ist.

Diese Forderung wird durch Konzentrate erfüllt, die 2 - 40 Gew.% eines VI-Verbesserers in einer Lösung aus

25

a) 10 - 100 Gew.% eines Gemisches aus araliphatischen Kohlenwasserstoffen, dessen Siedebereich bei Normaldruck zwischen 250 und 450°C und dessen mittleres Molekulargewicht über 300 liegt, und

- 30 b) 0 - 90 Gew.% einer gesättigten aliphatischen, Sauerstoff enthaltenden Verbindung mit 8 - 40 Kohlenstoffatomen

enthalten.

- 35 Bevorzugt werden solche Gemische araliphatischer Kohlenwasserstoffe, deren Siedebereich zwischen 320 und 420 liegt. Die kinematische Eigenviskosität dieser Gemische ist gering und beträgt bei 40°C (V_{40}) etwa 15 - 30 mm²/s, so daß sie keine verarbeitungstechnischen Schwierigkeiten bieten. Auch sicherheitstechnisch sind sie unproblematisch, da ihr Flammpunkt über 180°C liegt. Vorzugsweise verwendet man solche Gemische, deren
- 40 Stockpunkt unter -30°C liegt, jedoch ist diese Bedingung meistens ohnehin erfüllt.

Die definitionsgemäßen araliphatischen Kohlenwasserstoffe sind bekannt und technisch auf bekannte Weise durch Alkylierung von Aromaten, darunter vor allem von Benzol und Alkylbenzolen, erhältlich. In der Technik fallen die hochsiedenden Gemische solcher araliphatischen Kohlenwasserstoffe
05 auch als Nebenprodukte an, z.B. bei der Herstellung von Detergentien auf der Basis von Alkylbenzolen, und werden dort als "Schweralkylate" bezeichnet.

Die Schweralkylate sind gelbbraune bis braunschwarze Flüssigkeiten und
10 können in dieser Form ohne weiteres für die Bereitung der erfindungsgemäßen VI-Verbesserer-Konzentrate verwendet werden. Gewünschtenfalls kann man sie aber auch in bekannter Weise aufhellen, z.B. durch Behandlung mit Adsorbentien wie Bleicherde.

15 Die Komponenten dieser Schweralkylate sind allgemein araliphatische Kohlenwasserstoffe mit etwa 25 - 40 C-Atomen, die mindestens einen einfach oder mehrfach alkylierten Benzolring enthalten. Geht man bei der Herstellung der Schweralkylate von di- oder polyfunktionellen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. zweifach oder mehrfach chlorierten ali-
20 phatischen Kohlenwasserstoffen, aus, so erhält man die besonders bevorzugten araliphatischen Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehr Benzolringen im Molekül. Technische Gemische mit diesen bevorzugten Komponenten entsprechen bestimmten Fraktionen der Schweralkylate.

25 Die Schweralkylate können gemäß der Erfindungsdefinition bis zu 90 Gew.% durch gesättigte sauerstoffhaltige aliphatische Lösungsmittel oder Gemische solcher Lösungsmittel ersetzt sein, die für sich allein nur bedingt als Lösungsmittel für die VI-Verbesserer geeignet sind.

30 In den Komponenten derartiger Gemische beträgt das Verhältnis von C zu O-Atomen vorzugsweise 5 : 1 bis 20 : 1, wobei der Sauerstoff in Form von alkoholischen Hydroxylgruppen sowie von Ether-, Ester- und Acetalgruppierungen vorliegen kann.

35 Gemische derartiger Verbindungen fallen vornehmlich als Rückstände bei der Hydroformylierung von Olefinen an, indem die primär gebildeten Aldehyde und Alkohole zu Aldolisierungsprodukten, Estern, Ethern und Acetalen weiterreagieren. Sofern dabei ungesättigte Verbindungen entstehen, empfiehlt sich die Hydrierung dieser Gemische, weil die Anwesenheit ungesät-
40 tigtiger Verbindungen in den Schmierölen zu einer Qualitätsminderung führen kann.

Weitere geeignete Lösungsmittel (b) sind beispielsweise C_{12} - C_{24} -Alkanole und deren Ester mit ein- oder mehrbasischen Carbonsäuren. Gut geeignet ist beispielsweise das Diisotridecyladipat.

- 05 Im allgemeinen sollen die erfindungsgemäßen Konzentrate mindestens 50 Gew.% Lösungsmittel (a) neben Hydroformylierungsrückständen (b) und mindestens 20 Gew.% Lösungsmittel (a) neben den genannten Alkanolen und deren Estern enthalten.
- 10 Die definitionsgemäßen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische haben ein ausgezeichnetes Lösevermögen für alle bisher gebräuchlichen VI-Verbesserer, ohne daß sich ihre Gegenwart in den Mehrbereichsölen nachteilig auswirkt.
- 15 In der nachstehenden Übersicht sind einige VI-Verbesserer sowie diejenigen Konzentrationen in den definitionsgemäßen Lösungsmitteln aufgeführt, welche den Konzentraten bei 40°C die verarbeitungsgünstige kinematische Viskosität (V_{40}) von rund 20 000 mm^2/s verleihen.
- | 20 | VI-Verbesserer, MG | Konzentration [Gew.%] im
Konzentrat bei einer
kinematischen Viskosität
V_{40} von 20 000 mm^2/s |
|----|--|--|
| 25 | Polyisobutylen, 8 000 - 25 000 | 40 - 18 |
| | Ethylen/Propylen-Copolymere, 100 000 - 250 000 | 15 - 8 |
| | hydriertes Butadien/Styrol-Copolymeres,
20-80 mol% Styrol, 40 000 - 100 000 | 25 - 12 |
| 30 | hydriertes Isopren/Styrol-Copolymeres,
40-60 mol% Styrol, 80 000 - 120 000 | 12 - 5 |

Die erfindungsgemäßen Konzentrate eignen sich entsprechend ihrer Konzentration zur Viskositätsindex-Verbesserung von Grundölen, darunter besonders solchen auf Mineralölbasis (Solventraffinaten), wie sie vornehmlich für die Schmierung von Verbrennungsmotoren und deren Getrieben dienen.

Die Konzentration der VI-Verbesserer in diesen Ölen liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 5 Gew.%. In den fertigen Mehrbereichsölen liegen die erfindungsgemäß zu verwendenden Lösungsmittel (a) und (b) demgemäß in Konzentrationen von 5 - 10 Gew.% vor. Diese und selbst erheblich höhere Lösungsmittelkonzentrationen - bis zu etwa 20 Gew.% - beeinträchtigen die Qualität der Mehrbereichsöle nach den bisherigen Beobachtungen nicht.

Auch hinsichtlich der Verträglichkeit mit anderen Additiven, z.B. Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien und Verschleißschutzadditiven, bestehen keine Probleme.

- 05 Die Herstellung sowohl der Konzentrate als auch der fertigen Mehrbereichsöle erfolgt in üblicher Weise, so daß nähere Erläuterungen hierzu entbehrlich sind.

Beispiele

10

I. Kenndaten einiger Lösungsmittel

Lösungsmittel	Siedebereich bei Normaldruck [°C]	mittleres Molekulargewicht
<u>erfindungsgemäß</u>		
A Schweralkylat*	350 - 405	535
B Fraktion aus A	350 - 365	320
C Fraktion aus A	380 - 385	414
20 D Rückstandsfraktion von A	390 - 405	580
E 50 Gew.% A + 50 Gew.% Hydroformylierungsrückstand**	250 - 360	-
F 50 Gew.% B + 50 Gew.% Hydroformylierungsrückstand**	250 - 367	-
25 G 80 Gew.% A + 20 Gew.% Diisotridecyldipat	350 - 405	-
<u>herkömmlich</u>		
H Diisotridecyldipat	Vakuumdestillat	-
30 I Hydrocracköl	Vakuumdestillat	-
J Solventraffinat*** SN 110	Vakuumdestillat	-
K Solventraffinat SN 150	Vakuumdestillat	-
L Solventraffinat SN 200	Vakuumdestillat	-

35

- * Rückstand der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit C₁₂-C₁₄-Chloralkanen
- ** aus der Hydroformylierung eines Isoocten/Isononen-Gemisches
- *** Solventraffinate sind die Hauptbestandteile ("Grundöle")
- 40 der Schmieröle für Verbrennungsmotoren

II. Konzentration einiger VI-Verbesserer-Konzentrate

Die Konzentrate wurden bei 40°C wie üblich bereitet, wobei die Konzentration gerade so eingestellt wurde, daß die kinematische Viskosität des Konzentrates bei 40°C (V_{40}) etwa 20 000 mm²/s betrug.

Beispiel	Art	VI-Verbesserer	Molgew.	Lösungs- mittel	Konzentration [Gew.%]
<u>erfindungsgemäß</u>					
10	1	Butadien/Styrol-Copolymer, . hydriert, Gesamtstyrol 68 mol%	85 000	A	17,3
	2	"	85 000	B	18,5
	3	"	85 000	C	15,3
15	4	"	85 000	D	13,0
	5	"	85 000	E	17,5
	6	"	85 000	F	18,0
	7	"	85 000	G	19,0
	8	wie (1), jedoch 70 mol% Gesamtstyrol	67 000	A	18,7
20	9	"	67 000	B	19,5
	10	wie (1), jedoch 61 mol% Gesamtstyrol	55 000	A	23,0
	11	wie (1), jedoch 69 mol% Gesamtstyrol	90 000	A	14,0
25	12	Isopren/Styrol-Copolymer, hydriert, 51 mol% Gesamtstyrol	100 000	A	8,5
	13	"		B	13,7
30	14	Ethylen/Propylen- Copolymer	170 000	A	10,5
<u>herkömmlich (zum Vergleich)</u>					
	1V	wie (1)	85 000	I	10,2
35	2V	wie (1)	85 000	J	10,4
	3V	wie (1)	85 000	K	8,9
	4V	wie (1)	85 000	L	7,5
	5V	wie (8)	67 000	J	12,1
	6V	wie (8)	67 000	K	11,5
40	7V	wie (10)	55 000	I	18,0
	8V	wie (10)	55 000	J	19,7
	9V	wie (11)	90 000	K	6,3
	10V	wie (12)	100 000	K	6,1
	11V	wie (1)	85 000	H	16,0

0180848

Patentansprüche

- 05 1. Konzentrate von Viskositätsindex-Verbesserern ("VI-Verbesserern") für die Herstellung von Mehrbereichsölen, enthaltend 2 - 40 Gew.% des VI-Verbesserers in einer Lösung aus
- 10 a) 10 - 100 Gew.% eines Gemisches aus araliphatischen Kohlenwasserstoffen, dessen Siedebereich bei Normaldruck zwischen 250 und 450°C und dessen mittleres Molekulargewicht über 300 liegt, und
- b) 0 - 90 Gew.% einer gesättigten aliphatischen, Sauerstoff enthaltenden Verbindung mit 8 - 40 Kohlenstoffatomen.
- 15 2. Konzentrate nach Anspruch 1, enthaltend als VI-Verbesserer Polyisobutene des mittleren Mindestmolekulargewichts 5000.
- 20 3. Konzentrate nach Anspruch 1, enthaltend als VI-Verbesserer hydrierte Butadien/Styrol-Copolymerisate des mittleren Molekulargewichts 30 000 - 300 000.
4. Konzentrate nach Anspruch 1, enthaltend als VI-Verbesserer hydrierte Isopren/Styrol-Copolymerisate des mittleren Molekulargewichts 30 000 - 300 000.
- 25 5. Mehrbereichsöle, enthaltend 0,01 - 10 Gew.% eines VI-Verbesserers, bereitet unter Verwendung der Konzentrate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
- 30 6. Mehrbereichsöle nach Anspruch 5, enthaltend als Hauptkomponenten Solventraffinate.
- 35
- 40