



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 286 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 F 8/32
C 10 M 149:00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 F / 342 211 8	(22)	28.06.90	(44)	28.11.91
(71)	Hydrierwerk Zeitz GmbH, O - 4900 Zeitz 2, DE				
(72)	Gorski, Ute, Dipl.-Chem.; Maenz, Karsten, Dipl.-Chem.; Oehler, Ralf, Dipl.-Chem.; Stadermann, Dietmar, Dr. Dipl.-Chem.; Zdon, Heidi, DE				
(73)	Hydrierwerk Zeitz GmbH, O - 4900 Zeitz 2; Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie, O - 6900 Jena, DE				

(54) Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Schmierölzusätze

(55) stickstoffhaltige Schmierstoffzusätze; epoxidierte Polymere; primäre oder sekundäre Amine; Lösungsmittelgemische

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Schmierölzusätze, die als Korrosionsinhibitoren, Diespergent-Dispersantadditives und Viskositätsindexverbesserer eingesetzt werden. Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die epoxidierten Polymere mit primären oder sekundären Aminen in Substanz bzw. in polaren Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen mit polaren Komponenten bei einer Temperatur von 50 bis 200 °C umgesetzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Schmierölzusätze, **gekennzeichnet dadurch**, daß epoxidierte Polymere mit primären oder sekundären Aminen in Substanz bzw. in polaren Lösungsmitteln oder Aminen in Substanz bzw. in polaren Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen mit polaren Komponenten bei einer Temperatur von 50 bis 200°C umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Polymere Polyolefine mit wenigstens einer epoxidierten Struktureinheit eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß epoxidierte Polybutadiene mit einer mittleren Molmasse < 10000 g/mol eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Amine offenkettige und cyclische, verzweigte und unverzweigte Amine mit 4 bis 20 C-Atomen in reiner Form oder als Gemisch eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Polymeren, die als Korrosionsinhibitoren, Dispergent-Dispersantadditives und Viskositätsindexverbesserer eingesetzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von stickstoffhaltigen Polymeren, die als multifunktionelle Schmierölzusätze verwendet werden, ist bekannt. Sie werden im wesentlichen auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt:

- a) durch Copolymerisation von höheren Methacrylaten mit verschiedenen stickstoffhaltigen Monomeren
- b) durch Pfropfcopolymerisation von Vinylpyridinen bzw. anderen stickstoffhaltigen Monomeren auf Ethylen/Propylen-Copolymere, Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymere bzw. Dien-Copolymere.

So wird in der EP 164.807 ein multifunktionelles Schmieröladditive beschrieben, welches aus einem Basis-Copolymer aus C₁₋₄- und C₁₀₋₁₈-Alkylmethacrylaten und verschiedenen pfropfbaren stickstoffhaltigen Monomeren (N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, Vinylpyridine, N,N-Dialkylaminoethylmethacrylate) hergestellt wird.

Ähnlich ist die Vorgehensweise in der U.S.P. 4.161.392. Dort kommen Butylmethacrylat, C₁₂₋₂₀-Alkylmethacrylate und Dimethylaminoethylmethacrylat zum Einsatz.

Auch in den U.S.P. 4.183.732, SUP 783.337 und GBP 985.019 wird die Herstellung derartiger Schmierölzusätze beschrieben.

In der DE-OS 2.634.033 ist die Pfropfung von 2-Vinylpyridin auf Ethylen/Propylen/Dien-Co- bzw. Terpolymere oder auf hydrierte Butadien-Styren-Copolymere beschrieben.

In der EP 29.622 wird 2-Vinylpyridin auf ein Divinylbenzen/Polyisopren-Copolymeres gepfropft.

Weniger gebräuchlich sind Verfahren, die auf Stickstofffunktionalisierung von Polybutadienen basieren, wie in der DE-OS 2.554.093 beschrieben. Hier wurden mittels Li-Butyl hergestellte Polybutadiene partiell hydriert, epoxidiert und anschließend mit H-aciden Verbindungen umgesetzt.

Alle diese Verfahren haben den Nachteil, daß aufwendige Polymerisationsreaktionen zur Herstellung der gewünschten Zielprodukte durchgeführt werden müssen.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Schmierölzusätzen zu finden, bei dem der Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes in weiten Grenzen variiert werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Schmierölzusätzen zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem die epoxidierten Polymere mit primären oder sekundären Aminen in Substanz bzw. in polaren Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen mit polaren Komponenten bei einer Temperatur von 50 bis 200°C umgesetzt werden.

Die epoxidierten Polybutadiene werden mit einer mittleren Molmasse < 10000 g/mol eingesetzt.

Als Amine werden offenkettige oder cyclische, verzweigte und unverzweigte Amine mit 4 bis 20 C-Atomen in reiner Form oder als Gemisch eingesetzt.

Lösungsmittel, die polare Komponenten enthalten, sind beispielsweise Gemische aus halogenierten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, wie z.B. ein Gemisch aus Chloroform und Ethanol.

Polyolefine können z.B. epoxidierte Polyisobutene oder Polydiene unterschiedlicher Molmasse und struktureller Zusammensetzung, mit einer oder mehreren Epoxidstrukturen im Molekül sein, oder partiell hydrierte Polydiene, deren nach der Hydrierung verbleibende Doppelbindungen teilweise oder vollständig epoxidiert werden oder reaktive Kohlenwasserstoffharze, deren olefinisch ungesättigte Struktureinheiten teilweise oder vollständig epoxidiert werden.

Als offenkettige und cyclische, verzweigte und unverzweigte Amine mit 4 bis 20 C-Atomen können z. B. n-Butylamin, Diisobutylamin, Dioctylamin, Dodecylamin, n-Hexadecylamin oder Benzylamin in reiner Form oder als Gemisch eingesetzt werden. Im Vergleich zur Herstellung multifunktionaler Schmierstoffzusätze aus höheren Alkylmethacrylaten bzw. Ethylen/Propylen/Dien-Co- und -Terpolymeren und stickstoffhaltigen Monomeren lassen sich bei dem hier dargelegten Verfahren Handelsprodukte durch relativ einfache Verfahrensschritte in die gewünschten Zielprodukte überführen.

Ausführungsbeispiele

1. In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Glasgefäß wird die Lösung eines epoxidierten Polybutadiens, welches nach einem „in situ“-Verfahren mit Ameisensäure/Wasserstoffperoxid epoxidiert wurde ($E\ddot{A}G = 690 \text{ g/mol}$ Sauerstoff), mit der entsprechenden Menge Diisobutylamin zur Reaktion gebracht. Das verwendete Polybutadien hat eine Molmasse von 5600 g/mol und eine strukturelle Zusammensetzung von 36 % 1,4- und 64 % 1,2-Struktureinheiten, von denen lediglich die 1,4-Einheiten epoxidiert werden. Das epoxidierte Polybutadien wird in einer Konzentration von ca. 100 g/l in einem Gemisch aus gleichen Volumenanteilen Ethanol und Chloroform gelöst und mit zweifachem Überschuß an Amin, bezüglich der Epoxidgruppen, umgesetzt. Die Reaktion wird solange unter Rückfluß geführt, bis durch quantitative Umsatzverfolgung mittels Titration keine weitere Reaktion festgestellt werden kann (ca. 6 bis 8 h). Das Lösungsmittel sowie überschüssiges Amin entfernt man mittels eines Rotationsdünnschichtverdampfers. Man erhält ein hochviskoses aminfunktionalisiertes Polybutadien mit einem Stickstoffgehalt von 0,70 %, welches als 5%ige Lösung in einem Mineralöl (ZETRII) eine stabile Lösung bildet.
2. Anstelle des epoxidierten Polybutadiens in Beispiel 1 kommt ein Polybutadien gleicher mikrostruktureller Zusammensetzung, aber mit geringfügig höherer Epoxidgruppenkonzentration zum Einsatz ($E\ddot{A}G = 630 \text{ g/mol}$ Sauerstoff). Das Polybutadienepoxid wird in einer Konzentration von etwa 50 g/l in Dioxan gelöst und mit der äquimolaren Menge an Dioctylamin zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und unumgesetztes Dioctylamin mit Alkohol ausgewaschen. Man erhält ein stickstoffhaltiges Polybutadien mit einem Stickstoffgehalt von 1,10 %.
3. Anstelle des in Beispiel 2 verwendeten Dioctylamins wird Octadecylamin als Aminkomponente eingesetzt. Auf diese Weise erhält man ein in Mineralöl (ZETRII) lösliches Produkt mit einem Stickstoffgehalt von 1,12 %.
4. Anstelle des niedrig epoxidierten Polybutadiens in Beispiel 1 kommt ein Polyisobuten, das mittels Ameisensäure/Wasserstoffperoxid epoxidiert wurde ($E\ddot{A}G = 2040 \text{ g/mol}$ Sauerstoff), zum Einsatz. Unter Verwendung eines zweifachen Überschusses bezüglich der Epoxidgruppen an Diisobutylamin erhält man ein Produkt mit einem Stickstoffgehalt von 0,82 %.
5. Anstelle des epoxidierten Polybutadiens in Beispiel 3 wird ein epoxidiertes Polybutadien ($E\ddot{A}G = 730 \text{ g/mol}$ Sauerstoff) mit einer Molmasse von 2000 g/mol und der folgenden mikrostrukturellen Zusammensetzung verwendet: 56 % 1,4- und 44 % 1,2-Struktureinheiten. Bei Verwendung von Dioctylamin als Aminkomponente erhält man ein stickstoffhaltiges Polybutadien mit einem Stickstoffgehalt von 1,37 %.
6. Anstelle des epoxidierten Polybutadiens in Beispiel 1 wird ein epoxidiertes Polybutadien ($E\ddot{A}G = 520 \text{ g/mol}$ Sauerstoff) mit einer Molmasse von 1800 g/mol und der folgenden mikrostrukturellen Zusammensetzung verwendet: 99 % 1,4- und 1 % 1,2-Struktureinheiten. Als Aminkomponente wird Dodecylamin verwendet. Vereinfachend zu der in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen Vorgehensweise wird ohne Lösungsmittel bei einer Temperatur von 180°C gearbeitet. Das Molverhältnis Epoxidgruppen/Amin beträgt 1:2. Nach einer Reaktionszeit von 10 h und nachfolgender Abtrennung des unumgesetztenamins durch Extraktion mit Ethanol erhält man ein öllösliches Reaktionsprodukt mit einem Stickstoffgehalt von 1,63 %.
7. Anstelle der Verfahrensweise in Beispiel 6 wird bei 100°C gearbeitet. Man erhält ein Reaktionsprodukt mit einem Stickstoffgehalt von 0,99 %.