

**WO 2012/123192 A1**

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges**

**Eigentum**

Internationales Büro



**(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum**

**20. September 2012 (20.09.2012)**



**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**

**WO 2012/123192 A1**

**(51) Internationale Patentklassifikation:**

**C08F 2/38 (2006.01) C10M 145/14 (2006.01)**

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/052177

**(22) Internationales Anmeldedatum:**

9. Februar 2012 (09.02.2012)

**(25) Einreichungssprache:**

Deutsch

**(26) Veröffentlichungssprache:**

Deutsch

**(30) Angaben zur Priorität:**

10 2011 005 493.6 14. März 2011 (14.03.2011) DE

**(71) Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK ROHMAX ADDITIVES GMBH** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

**(72) Erfinder; und**

**(75) Erfinder/Anmelder** (nur für US): **STÖHR, Torsten** [DE/DE]; Valentin-Senger-Strasse 29, 60389 Frankfurt (DE). **EISENBERG, Boris** [DE/DE]; Am Pfalzbach 79c, 64646 Heppenheim (DE). **SUCHERT, Ellen** [DE/DE]; Ruwerstrasse 6, 64625 Bensheim (DE).

**(81) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

**(54) Title:** COPOLYMERS COMPRISING ESTER GROUPS AND USE THEREOF IN LUBRICANTS

**(54) Bezeichnung :** ESTERGRUPPEN-UMFASSENDE COPOLYMERE UND DEREN VERWENDUNG IN SCHMIERMITTELN

**(57) Abstract:** The present invention describes copolymers which comprise ester groups and have at least one nonpolar segment P and at least one polar segment D, where the polar segment D has at least 8 repeat units and the proportion by weight of dispersing repeat units in the polar segment D is at least 30%, based on the weight of the polar segment D, the copolymer comprising ester groups being obtainable by NMP (nitroxide-mediated polymerization). The invention further describes lubricant oils with improved friction properties, comprising the copolymers mentioned.

**(57) Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung beschreibt Estergruppen-umfassende Copolymere 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 dispersierenden Wiederholungseinheiten in dem polaren Segment D mindestens 30 % beträgt, bezogen auf das Gewicht des polaren Segments D, wobei das Estergruppenumfassende Copolymer durch NMP (Nitroxide Mediated Polymerization) erhältlich ist. Weiterhin beschreibt die Erfindung Schmieröle mit verbesserten Reibegenschaften, die die genannten Copolymere enthalten.

## Estergruppen-umfassende Copolymere und deren Verwendung in Schmiermitteln

Die vorliegende Erfindung betrifft Estergruppen-umfassende Copolymere und Schmiermittel, die diese Copolymere enthalten. Weiterhin beschreibt die vorliegende Erfindung die

- 5 Verwendung von Estergruppen-umfassenden Copolymeren zur Verbesserung der Reibegenschaften von Schmiermitteln.

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 Öle und damit immer dünneren Schmierfilmen, insbesondere bei hohen Temperaturen gezeigt. Demgemäß wird dauerhaft nach Lösungen gesucht, die hiermit einhergehenden Nachteile zu kompensieren.

- 15 Die WO 2004/087850 (Evonik RohMax) beschreibt den filmbildenden, reibungsreduzierenden Effekt von PAMA-Blockpolymeren in Schmierölen, so z.B. Blockpolymeren auf Basis von 2-(4-Morpholinyl)ethylmethacrylat MoEMA oder auf Basis von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

- 20 Die WO 2006/105926 (Evonik RohMax) beschreibt eine Gruppe von neuen Monomeren, so z.B. das 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat (AcAcEMA) und das N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff (EUMA; *ethylene urea methacrylate*), sowie die daraus abgeleiteten statistischen und Blockcopolymere und deren Anwendung in Schmierölen.

- 25 Die WO 2009/019065 (Evonik RohMax) beschreibt sequentielle Block- oder Ppropfpolymeren mit filmbildenden Eigenschaften zur Anwendung als Antifatigue-Additiv.

- Zwei Schriften der Arkema beschreiben Blockpolymere, die über NMP (Nitroxide Mediated Polymerization) erhältlich sind, und deren Verwendung in Schmierölen. Dabei beschreibt die 30 WO 2005/056739 die Verwendung als Viskositätsindex-Verbesserer, wohingegen die EP 1 696 020 die Verwendung als Stockpunkt-Verbesserer darstellt. Ähnlich zur letztgenannten Schrift beschreibt die WO 2009/077396 (Ciba) Blockpolymere, die über NMP erhältlich sind, zur Anwendung als Biodiesel-Fließverbesserer.

Die zuvor dargelegten Polymere führen bereits zu einer signifikanten Verbesserung der Reibegenschaften von Schmierölen. Allerdings besteht das dauerhafte Bedürfnis, das Eigenschaftsprofil von Schmiermitteln, insbesondere Schmierölen, zu verbessern.

In Anbetracht des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein

- 5 Additiv beziehungsweise ein Schmiermittel, vorzugsweise ein Schmieröl, mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil zur Verfügung zu stellen.

Beispielsweise sollten hochwirksame Additive bereitgestellt werden, die zu einer starken Verbesserung des Reibwertes von Schmiermitteln, insbesondere Schmierölen führen.

10

Hierbei soll diese Verbesserung bei unterschiedlichen Bedingungen erzielt werden, insbesondere auch im Bereich der „boundary lubrication“ bzw. „boundary friction“, bei der die Oberflächen quasi in Echtkontakt sind, d.h. der Abstand der Oberflächen geringer ist als deren Oberflächenrauhigkeit - ein Zustand der insbesondere bei geringen

- 15 Geschwindigkeiten, geringen Viskositäten und/oder hohen Belastungen erreicht wird. Ein solcher Zustand ist beispielsweise bei der Kolbenumkehr im Motor gegeben und wird unter anderem durch den High Frequency Reciprocating Rig (HFRR)-Test simuliert. Siehe zu diesem Thema auch: *B.J. Hamrock; B.O. Jacobson; S.R. Schmid: Fundamentals of Fluid Film Lubrication, Marcel Dekker, New York, 2<sup>nd</sup> Ed., 2004.*

20

Ferner sollten die Additive besonders kostengünstig hergestellt werden können. Des Weiteren war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Additive zur Verfügung zu stellen, die hohe Dispergierfähigkeit, hohen Korrosionsschutz (d.h. hohe Metalldesaktivator-Eigenschaften), hohe Stabilität gegen Oxidation und thermische Belastung sowie eine hohe

- 25 Scherfestigkeit besitzen. Des Weiteren sollten die Additive auch in sehr unpolaren Schmierölen, beispielsweise in vollsynthetischen Ölen, in großen Mengen löslich sein. Darüber hinaus war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Additive zur Verfügung zu stellen, die neben einer reibungsvermindernden Wirkung zusätzlich die Fließeigenschaften der Schmieröls verbessern, also eine viskositätsindexverbessernde Wirkung aufweisen.

- 30 Ferner sollten die Additive eine Wirkung als Verschleißschutz-Additiv und/oder als Antifatigue-Additive zeigen.

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 20-40µm bzw. 100-500µm unterhalb der Oberfläche durch Schubspannungen im Metallgitter hervorgerufen werden.
- 10 Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch Copolymerne mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßigen Copolymerne werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Ansprüchen unter Schutz gestellt.
- 15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Estergruppen-umfassendes Copolymer 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
- 20 Wiederholungseinheiten in dem polaren Segment D mindestens 30 % beträgt, bezogen auf das Gewicht des polaren Segments D, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es durch NMP (Nitroxide Mediated Polymerization) erhältlich ist.
- Hierdurch gelingt es auf nicht vorhersehbare Weise, ein Additiv für Schmiermittel, insbesondere Schmieröle, zur Verfügung zu stellen, das ein besonders günstiges Eigenschaftsprofil zeigt. So führen die erfindungsgemäßigen Copolymerne zu Schmierölen mit hervorragenden Reibeigenschaften. Diese Verbesserung kann überraschend über einen großen Frequenzbereich erzielt werden. Hierdurch schützen diese Copolymerne Oberflächen vor Verschleiß.
- 30 Weiterhin kann durch den Einsatz der vorliegenden Copolymerne eine Verringerung der Materialermüdung (Antifatigue-Additiv) erhalten werden. Hierbei erzielen diese Additive eine Abnahme der zuvor dargelegten Bildung von Grauflecken (*grey staining, surface fatigue, micro-pitting*) bzw. Grübchen (*sub-surface fatigue, pitting*).
- 35

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.

5

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 10 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.

15

Die Copolymere der vorliegenden Erfindung zeigen hervorragende Dispergiereigenschaften. Hierdurch verhindern diese Copolymere eine Bildung von Ablagerungen. Die Copolymere bringen ausgezeichnete Korrosionsschutz-Eigenschaften, d.h. Metalldesaktivator-Eigenschaften, mit sich. Die erfindungsgemäßen Copolymere binden hervorragend 20 Metallionen. Hierdurch wird eine vorzeitige Oxidation von Schmierölen verhindert.

Weiterhin zeigen die zu verwendenden Additive keine nachteiligen Wirkungen auf den Kraftstoffverbrauch oder die Umweltverträglichkeit des Schmiermittels.

25

Unter Estergruppen-umfassenden Polymeren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polymere verstanden, die durch Polymerisation von Monomerzusammensetzungen 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 30 Seitenkette. Zu diesen Polymeren gehören insbesondere Polyalkyl(meth)acrylate (PAMA), Polyalkylfumarate und/oder Polyalkylmaleate.

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.

Das Estergruppen-umfassende Polymer umfasst vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%,

- 5 besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% Wiederholungseinheiten, die von Estermonomeren abgeleitet sind.

Erfindungsgemäße Copolymere umfassen mindestens ein unpolares Segment P und

- 10 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.

- 15 Der Begriff Wiederholungseinheit ist in der Fachwelt weithin bekannt. Die vorliegenden Polymere werden über radikalische Polymerisation von Monomeren gemäß dem NMP-Verfahren erhalten. Hierbei werden Doppelbindungen unter Bildung von kovalenten Bindungen geöffnet. Dementsprechend ergibt sich die Wiederholungseinheit aus den eingesetzten Monomeren.

- 20 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.
- 25

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.

- 30 R.M. Mortier, S.T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie

Academic & Professional, London, 2<sup>nd</sup> 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.

- 5 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  
10 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  
15 Wiederholungseinheiten innerhalb des polaren Segments eine ungleichmäßige Verteilung aufweisen.

- Das unpolare, hydrophobe Segment P kann einen geringen Anteil an dispergierenden Wiederholungseinheiten umfassen, der vorzugsweise unterhalb von 20 Gew.-%, besonders  
20 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.
- 25 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.
  - 30 Gemäß einem besonderen Aspekt kann das unpolare Segment P des Estergruppen-umfassenden Polymers 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.

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.

5

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 bevorzugt mindestens 90 Gew.-% Wiederholungseinheiten, die von Estermonomeren abgeleitet sind.

10

Mischungen, aus denen die unpolaren Segmente P 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



15 worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet.

20 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;

25 (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat und Vinyl(meth)acrylat.

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, R<sup>4</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig

- 5 Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR" darstellen, worin R" Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Beispiele für Komponente (II) sind unter anderem:

- (Meth)acrylate, Fumarate und Maleate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie  
 10 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-Methyltridecyl(meth)acrylat,  
 Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat;  
 15 (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.

- 20 Darüber hinaus weisen bevorzugte Monomerzusammensetzungen 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



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R<sup>7</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 16 bis 40, bevorzugt 16 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig

Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR<sup>'''</sup> darstellen, worin R<sup>'''</sup> Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 16 bis 40, bevorzugt 16 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Beispiele für Komponente (III) sind unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten

- 5 Alkoholen ableiten, wie Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethyloctadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetyleicosyl(meth)acrylat, Stearyleicosyl(meth)acrylat,
- 10 Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetracontyl(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.
- 15 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
- 20 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 Lorol®-Typen (Cognis); Acropol® 35 und Exxal® 10 (Exxon Chemicals); Kalcol® 2465 (Kao Chemicals). Von den ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen sind die (Meth)acrylate gegenüber
- 25 den Maleaten und Fumaraten besonders bevorzugt, d.h. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> der Formeln (I), (II) und (III) stellen in besonders bevorzugten Ausführungsformen Wasserstoff dar.

Falls eine Mischung von Estermonomeren gemäß Formel (II) und Estermonomeren gemäß

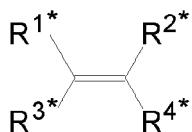
- 30 Formel (III) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren eingesetzt wird, kann das Gewichtsverhältnis von Estermonomeren gemäß Formel (II) zu den Estermonomeren gemäß Formel (III) in einem weiten Bereich liegen. Vorzugsweise liegt das Verhältnis von Esterverbindungen der Formel (II), die 7 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.

Weiterhin kann die Monomermischung zur Herstellung der unpolaren Segmente ethylenisch

- 5 ungesättigte Monomere umfassen, die sich mit den ethylenisch ungesättigten  
Esterverbindungen der Formeln (I), (II) und/oder (III) copolymerisieren lassen.

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



10

worin  $\text{R}^{1*}$  und  $\text{R}^{2*}$  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

- 15 (beispielsweise  $\text{CF}_3$ ),  $\alpha$ ,  $\beta$ - 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  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ , ist, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis  $(2n-1)$
- 20 Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Cycloalkylgruppe ist; aromatische oder heteroaromatische Gruppen mit 3 bis 40, vorzugsweise 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, welche mit den zuvor dargelegten Gruppen, vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Halogenen substituiert sein können;  $\text{C}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}$ ,  $\text{C}(=\text{Y}^*)\text{NR}^{6*}\text{R}^{7*}$ ,  $\text{Y}^*\text{C}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}$ ,  $\text{SOR}^{5*}$ ,  $\text{SO}_2\text{R}^{5*}$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^{5*}$ ,
- 25  $\text{NR}^{8*}\text{SO}_2\text{R}^{5*}$ ,  $\text{PR}^{5*}_2$ ,  $\text{P}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}_2$ ,  $\text{Y}^*\text{PR}^{5*}_2$ ,  $\text{Y}^*\text{P}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}_2$ ,  $\text{NR}^{8*}_2$  welche mit einer zusätzlichen  $\text{R}^{8*}$ -, Aryl- oder Heterocyclyl-Gruppe quaternäriert sein kann, wobei  $\text{Y}^*$   $\text{NR}^{8*}$ , S oder O, vorzugsweise O sein kann;  $\text{R}^{5*}$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Alkylthio mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,  $\text{OR}^{15}$  ( $\text{R}^{15}$  ist Wasserstoff oder ein Alkalimetall), Alkoxy von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryloxy oder Heterocyklyoxy ist;  $\text{R}^{6*}$  und  $\text{R}^{7*}$
- 30 unabhängig Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, oder  $\text{R}^{6*}$

und R<sup>7\*</sup> können zusammen eine Alkylengruppe 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<sup>8\*</sup> Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind;

- 5 R<sup>3\*</sup> und R<sup>4\*</sup> unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen (vorzugsweise Fluor oder Chlor), Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und COOR<sup>9\*</sup>, worin R<sup>9\*</sup> Wasserstoff, ein Alkalimetall oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, sind, oder R<sup>1\*</sup> und R<sup>3\*</sup> können zusammen eine Gruppe der Formel (CH<sub>2</sub>)<sub>n'</sub> bilden, welche mit 1 bis 2n' Halogenatomen oder C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> Alkylgruppen substituiert sein kann, oder der  
10 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<sup>1\*</sup>, R<sup>2\*</sup>, R<sup>3\*</sup> und R<sup>4\*</sup> Wasserstoff oder Halogen sind.

Zu den bevorzugten Comonomeren gehören unter anderem

- 15 Vinylhalogenide, wie beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid;  
Styrol-Monomere, wie zum Beispiel 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,  
20 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, Maleimid,  
Methylmaleimid;  
25 Fumarsäure und Fumarsäurederivate ungleich den unter (I), (II) und (III) genannten.

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

- 30 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.

- Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das unpolare Segment P  
35 Wiederholungseinheiten, die von Methacrylaten mit vorzugsweise 7 bis 40, besonders

bevorzugt 10 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten, die von Styrol-Monomeren abgeleitet sind. Der Anteil an Styrol-Monomeren beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der

- 5 Monomerenzusammensetzung zur Herstellung des unpolaren Segments P. Der Anteil an Methacrylaten beträgt vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung des unpolaren Segments P.
- 10 Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfasst das unpolare Segment P Wiederholungseinheiten, die von Methacrylaten mit vorzugsweise 7 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten, die von Acrylaten mit vorzugsweise 7 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind. Der Anteil an Acrylaten mit
- 15 vorzugsweise 7 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung des unpolaren Segments P. Der Anteil an Methacrylaten beträgt vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt
- 20 mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung des unpolaren Segments P.

Neben dem unpolaren Segment P umfasst ein erfindungsgemäß einsetzbares Polymer mindestens ein polares Segment D, welches Wiederholungseinheiten umfasst, die von 25 dispergierenden Monomeren abgeleitet sind.

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, 2<sup>nd</sup> ed. 1997). Zweckmäßig können insbesondere heterocyclische Vinylverbindungen und/oder ethylenisch ungesättigte, polare Esterverbindungen der Formel 30 (IV)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, X Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe der Formel -NH- oder -NR<sup>a</sup>-, worin R<sup>a</sup> für einen Alkylrest mit 1 bis 40, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R<sup>10</sup> einen 2 bis 1000, insbesondere 2 bis 100, vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden Rest mit mindestens einem, vorzugsweise mindestens 5 zwei Heteroatomen, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COX'R<sup>10'</sup> darstellen, worin X' Sauerstoff oder eine Aminogruppe der Formel -NH- oder -NR<sup>a'</sup>-, worin R<sup>a'</sup> für einen Alkylrest mit 1 bis 40, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, und R<sup>10'</sup> einen 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 30 und besonders bevorzugt 1 bis 15 Kohlenstoffatome umfassenden Rest darstellt, als dispergierende Monomere eingesetzt 10 werden.

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 15 Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkenyl-, Alkanoyl-, Alkoxycarbonylgruppen sowie heteroaliphatische 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 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, 2-Methylbutyl 20 oder Hexyl; Cycloalkylgruppen, wie beispielsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl; aromatische Gruppen, wie Phenyl oder Naphthyl; Aminogruppen, Hydroxygruppen, Ethergruppen, Estergruppen sowie Halogenide.

Erfindungsgemäß bezeichnen aromatische Gruppen Reste ein oder mehrkerniger 25 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.

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, Benzoxythiadiazol, Benzoxyadiazol, 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.

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.

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.

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

Zu den bevorzugten Alkoxycarbonylgruppen gehören die Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl-, Butoxycarbonyl-, tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe, Hexyloxycarbonyl-, 2-Methylhexyloxycarbonyl-, Decyloxycarbonyl- oder Dodecyloxycarbonyl-Gruppe.

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

Zu den bevorzugten Cycloalkoxygruppen gehören Cycloalkoxygruppen, deren

- 5 Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Cycloalkylgruppen ist.

Zu den bevorzugten Heteroatomen, die im Rest R<sup>10</sup> enthalten sind, gehören unter anderem Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Bor, Silicium und Phosphor, wobei Sauerstoff und Stickstoff bevorzugt sind.

- 10 Der Rest R<sup>10</sup> umfasst mindestens ein, vorzugsweise mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei Heteroatome.

Vorzugsweise weist der Rest R<sup>10</sup> in Esterverbindungen der Formel (IV) mindestens 2 unterschiedliche Heteroatome auf. Hierbei kann der Rest R<sup>10</sup> in mindestens einer der Esterverbindungen der Formel (IV) mindestens ein Stickstoffatom und mindestens ein

- 15 Sauerstoffatom umfassen.

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

- 20 (Meth)acrylate.

Zu den Hydroxylalkyl(meth)acrylate zählen unter anderem

2-Hydroxypropyl(meth)acrylat,

3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat,

- 25 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat,

3-Hydroxypropyl(meth)acrylat,

2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat und

1,10-Decandiol(meth)acrylat.

- 30 Zweckmäßig carbonylhaltige (Meth)acrylate umfassen beispielsweise

2-Carboxyethyl(meth)acrylat,

Carboxymethyl(meth)acrylat,

Oxazolidinylethyl(meth)acrylat,

N-(Methacryloyloxy)formamid,

- 35 Acetonyl(meth)acrylat,

2-Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat,

Bernsteinsäure-mono-2-(meth)acryloyloxyethylester,

N-(Meth)acryloylmorpholin,

N-(Meth)acryloyl-2-pyrrolidinon,

5 N-(2-(Meth)acryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon,

N-(3-(Meth)acryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon,

N-(2-(Meth)acryloyloxypentadecyl)-2-pyrrolidinon,

N-(3-(Meth)acryloyloxyheptadecyl)-2-pyrrolidinon und

N-(2-(Meth)acryloyloxyethyl)ethylenharnstoff.

10

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-pyrrolidon.

15 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,

20 Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid,

3-Diethylaminopentyl(meth)acrylat und

3-Dibutylaminohexadecyl(meth)acrylat.

Darüber hinaus können Phosphor-, Bor- und/oder Silicium-haltige (Meth)acrylate zur

25 Herstellung der polaren Segmente D eingesetzt werden, wie

2-(Dimethylphosphato)propyl(meth)acrylat,

2-(Ethylenphosphito)propyl(meth)acrylat,

Dimethylphosphinomethyl(meth)acrylat,

Dimethylphosphonoethyl(meth)acrylat,

30 Diethyl(meth)acryloylphosphonat,

Dipropyl(meth)acryloylphosphat, 2-(Dibutylphosphono)ethyl(meth)acrylat,

2,3-Butylen(meth)acryloylethylborat,

Methyldiethoxy(meth)acryloylethoxysilan,

Diethylphosphatoethyl(meth)acrylat.

35

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,

- 5 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.

- 10 Die zuvor dargelegten Monomere können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann mindestens ein Heteroatom im Rest R<sup>10</sup> in mindestens einer der Esterverbindungen der Formel (IV) über mindestens 4 Atome, besonders bevorzugt über mindestens 6 Atome von der Gruppe X 15 getrennt sein.

Vorzugsweise stellt der Rest R<sup>10</sup> in mindestens einer der Esterverbindungen gemäß Formel (IV) eine Gruppe der Formel (V) dar



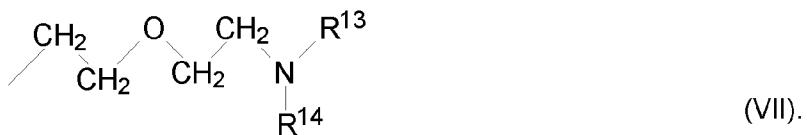
- worin A eine verbindende Gruppe mit 1 bis 500 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 100 20 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 1 bis 50 Kohlenstoffatome und die Reste R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome und ganz besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome bedeuten. Der Ausdruck „verbindende Gruppe mit 1 bis 500 Kohlenstoffatomen“ kennzeichnet Reste organischer Verbindungen, die 1 bis 500 25 Kohlenstoffatome umfassen. Er umfasst aromatische und heteroaromatische Gruppen sowie Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkenyl-, Alkanoyl-, Alkoxycarbonylgruppen sowie heteroalipatische Gruppen. Diese Reste wurden zuvor näher erläutert.

Zu den bevorzugten verbindenden Gruppen in Formel (V) gehören Gruppen der Formel (VI)

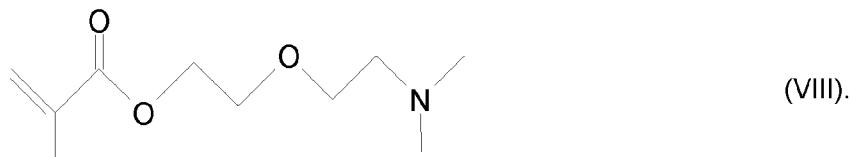


worin n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 3 bedeutet.

- Vorzugsweise stellt der Rest R<sup>10</sup> in mindestens einer Esterverbindung der Formel (IV) eine  
 5 Gruppe der Formel (VII) dar

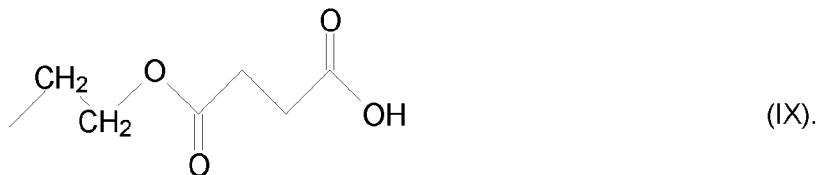


Besonders bevorzugt kann als dispergierendes Monomer Dimethylaminodiglykolmethacrylat (2-[2-(Dimethylamino)ethoxy]ethylmethacrylat; 2-Methyl-2-propensäure-2-[2-(dimethylamino)ethoxy]ethylester) gemäß Formel (VIII) eingesetzt werden

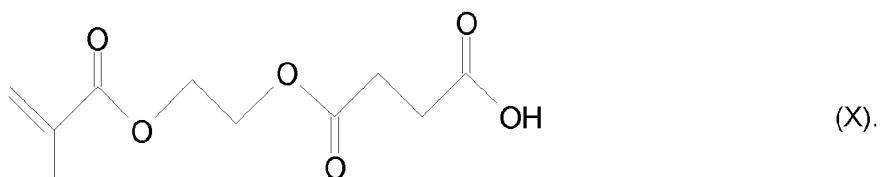


- 10 Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung kann der Rest R<sup>10</sup> in mindestens einer der Esterverbindungen gemäß Formel (IV) mindestens eine, besonders bevorzugt mindestens zwei Gruppen der Formel -CO- umfassen. Die Gruppen der Formel -CO- können Carbonylgruppen von Ketonen und/oder Aldehyden, Carbonylgruppen von Carbonsäuren, Carbonsäureestern und/oder Carbonsäureamiden und/oder Carbonylgruppen von Kohlensäurederivaten, insbesondere von Harnstoffgruppen und/oder Urethangruppen darstellen.  
 Hierbei können mindestens zwei Gruppen der Formel -CO- über höchstens 4 Atome miteinander verbunden sein.
- 15 20 Vorzugsweise kann der Rest R<sup>10</sup> in mindestens einer Esterverbindung der Formel (IV) eine Gruppe der Formel (IX) darstellen

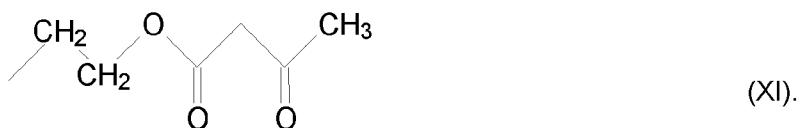
- 19 -



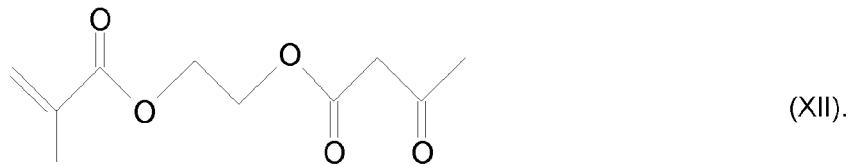
Besonders bevorzugt umfasst die Komponente d) Bernsteinsäure-mono-2-methacryloyloxyethylester gemäß Formel (X)



- 5 Vorzugsweise kann der Rest R<sup>10</sup> in mindestens einer Esterverbindung der Formel (IV) eine Gruppe der Formel (XI) darstellen



- Besonders bevorzugt kann als dispergierendes Monomer 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat (3-Oxo-butansäure-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy] ethyl ester) gemäß Formel (XII) eingesetzt werden



Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung kann der Rest R<sup>10</sup> in mindestens einer der Esterverbindungen gemäß Formel (IV) mindestens eine Gruppe der Formel -CO- und mindestens ein Stickstoffatom umfassen.

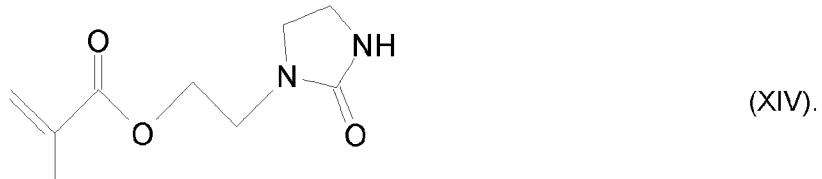
- Hierbei kann der Rest R<sup>10</sup> in mindestens einer der Esterverbindungen gemäß Formel (IV) mindestens eine Harnstoffgruppe aufweisen, wobei Harnstoffgruppen im allgemeinen durch die Formel –NR<sup>b</sup>-CO-NR<sup>c</sup>- dargestellt werden können, worin die Reste R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 5 20 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen oder die Reste R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> einen Ring mit 1 bis 80 Kohlenstoffatome bilden können.

Vorzugsweise kann der Rest R<sup>10</sup> in mindestens einer Esterverbindung der Formel (IV) eine Gruppe der Formel (XIII) darstellen



- 10 worin A eine verbindende Gruppe mit 1 bis 500 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 100 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 1 bis 50 Kohlenstoffatome bedeutet. Der Begriff „verbindende Gruppe mit 1 bis 500 Kohlenstoffatomen“ wurde zuvor näher erläutert.

- Besonders bevorzugt kann als dispergierendes Monomer N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylen-15 harnstoff (2-Methyl-2-propensäure-2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethylester) gemäß Formel (XIV) eingesetzt werden



- Von besonderem Interesse sind insbesondere Estergruppen-umfassende Polymere, die unter Verwendung von 2-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 20 Bernsteinsäure-mono-2-methacryloyloxyethylester, N-(2-Methacryloyloxyethyl)-ethylenharnstoff, 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat, 2-(4-Morpholinyl)ethylmethacrylat, Dimethylaminodiglykolmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und/oder Dimethylaminopropylmethacrylamid erhalten werden, wobei die Verwendung von N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff, 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat, 25 2-(4-Morpholinyl)ethylmethacrylat mit besonderen Vorteilen verbunden ist. Hierbei ist 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat ganz besonders bevorzugt.

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

- 5 Formeln (I), (II) und/oder (III).

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das polare Segment D Wiederholungseinheiten, die von dispergierenden Methacrylaten gemäß Formel (IV) abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten, die von Styrol-Monomeren abgeleitet sind. Der

- 10 Anteil an Styrol-Monomeren beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung des polaren Segments D. Der Anteil an dispergierenden Methacrylaten gemäß Formel (IV) beträgt vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der
- 15 Monomerenzusammensetzung zur Herstellung des polaren Segments D.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das polare Segment D Wiederholungseinheiten, die von dispergierenden Methacrylaten gemäß Formel (IV)

- 20 abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten, die von Acrylaten abgeleitet sind. Der Anteil an Acrylaten beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung des polaren Segments D. Der Anteil an dispergierenden Methacrylaten gemäß Formel (IV) beträgt vorzugsweise mindestens 50
- 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung des polaren Segments D.

Zweckmäßig kann das Gewichtsverhältnis der hydrophoben Segmente zu den polaren

- 30 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.

Die Länge der hydrophoben und polaren Segmente kann in weiten Bereichen variiieren.

Vorzugsweise weisen die unpolaren Segmente P einen über das Gewicht gemittelten

- 35 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.

- Der Anteil an dispergierenden Wiederholungseinheiten, bezogen auf das Gewicht des
- 5 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.-%,
- 10 besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der dispergierenden Wiederholungseinheiten, Bestandteil eines polaren Segments D sind.

Der Anteil an Wiederholungseinheiten, die von Styrol-Monomeren abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht des Estergruppen-umfassenden Polymeren, kann vorzugsweise im Bereich

15 von 0 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% liegen.

Die vorliegende Erfindung beschreibt Polymere, die vorzugsweise eine hohe Öllöslichkeit

20 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

25 Eigenschaft ist dem Fachmann bekannt und kann für das jeweilige Grundöl leicht über den Anteil an lipophilen Monomeren eingestellt werden.

Von besonderem Interesse sind unter anderem Estergruppen-umfassende Polymere, die vorzugsweise ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 7 500 bis

30 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.

Das zahlgemittelte 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

35 10 000 bis 80 000 g/mol liegen.

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.

Das Estergruppen-umfassende Polymer kann einen vielfältigen Aufbau aufweisen.

Beispielsweise kann das Polymere als Diblock-, Triblock-, Multiblock-, Kamm- und/oder

- 10 Sternkopolymer vorliegen, welches entsprechende polare und unpolare Segmente umfasst. Erfindungsgemäß ist das Copolymer durch NMP (Nitroxide Mediated Polymerization) erhältlich. Das NMP-Verfahren ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in K. Matyjaszewski, T.P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken 2002 beschrieben.

15

Kennzeichnend für diese Verfahren ist die Gegenwart von stabilen Nitroxylradikal-Verbindungen, auch N-Oxyradikal-Verbindungen genannt, von denen angenommen wird, dass diese reversibel mit den Kettenenden reagieren können.

Zu den besonders bevorzugten Nitroxylradikal-Verbindungen gehören bevorzugt

- 20 Verbindungen gemäß der Struktur (XV)



worin  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  und  $R^{21}$  jeweils unabhängig einen 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 30 und besonders bevorzugt 1 bis 15 Kohlenstoffatome umfassenden Rest darstellen, wobei zwei oder mehr Reste  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  und  $R^{21}$  einen Ring bilden können, vorzugsweise eine  $C_1-C_{10}$ -Alkyl-,  $C_1-C_{10}$ -Alkenyl-,  $C_1-C_{10}$ -Alkoxy-,  $C_6-C_{18}$ -Aryl-,  $C_7-C_{19}$ -Aralkyl-,  $C_6-C_{18}$ -Aryl-

- 25  $C_1-C_8$ -Alkyl- oder  $C_3-C_{18}$ -Heteroarylgruppe,

wobei bevorzugt die Reste  $R^{18}$  und  $R^{19}$  zusammen einen Ring, besonders bevorzugt eine ( $C_1-C_4$ )-Alkylenbrücke bilden können, welche gesättigt oder ungesättigt, unsubstituiert oder substituiert sein kann, insbesondere mit einem oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus einem 1 bis 30 Kohlenstoffatome umfassenden Rest,  $C_1-C_8$ -Amido-, Halogen, Oxy-, Hydroxy-, Amino-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Arylamino-, Diarylamino-, Alkylcarbonyloxy-,

- 30

Arylcarbonyloxy-, Alkylcarbonylamino- und Arylcarbonylaminogruppe. Hierbei können die Reste R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> Heteroatome enthalten, die endständig oder in der Kohlenstoffkette eingebaut sein können. Zu den besonders bevorzugten Heteroatomen zählen insbesondere Phosphoratome. Demgemäß weisen besonders bevorzugte

- 5 Nitroxylradikal-Verbindungen mindestens ein Phosphoratom auf.

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung stellt mindestens einer der Reste R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> eine Gruppe der Formel (XVI) dar



worin

- 10 die Reste R<sup>22</sup> und R<sup>23</sup> jeweils unabhängig ein Halogenatom, insbesondere ein Chlor-, Brom-, Fluor- oder Iodatom, oder einen 1 bis 50, bevorzugt 1 bis 30 und besonders bevorzugt 1 bis 15 Kohlenstoffatome umfassenden Rest darstellt, bevorzugt einen Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Aryl, Aralkyloxy, Perfluoralkyl, Aralkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen; und die gestrichelte Linie die Bindung der Gruppe gemäß Formel (XVI) an das  
 15 Kohlenstoffatom darstellt, welches mit dem Stickstoffatom der N-Oxid-Gruppe verbunden ist.

Die zuvor dargelegten Nitroxylradikal-Verbindungen können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

- 20 Vorzugsweise werden als Nitroxylradikal-Verbindungen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) und/oder die an Position 4 des Heterocyclus substituierten Derivate des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyls eingesetzt, wobei die Derivate einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus einem 1 bis 30 Kohlenstoffatome umfassenden Rest,  
 25 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Amido-, Halogen, Oxy-, Hydroxy-, Amino-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Arylamino-, Diarylamino-, Alkylcarbonyloxy-, Arylcarbonyloxy-, Alkylcarbonylamino- und Arylcarbonylaminogruppen aufweisen, worin der 1 bis 30 Kohlenstoffatome umfassende Rest besonders bevorzugt eine (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkenyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkoxy-, (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-Aryl-, (C<sub>7</sub>-C<sub>19</sub>)-Aralkyl-, (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl- oder (C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>)-Heteroarylgruppe bedeutet.

Bevorzugt werden die folgenden Nitroxylradikal-Verbindungen eingesetzt: 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO), 4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-MeO-TEMPO), 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-oxo-TEMPO), 4-Hydroxy-5 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-hydroxy-TEMPO), 4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, 4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (AA-TEMPO), 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, N,N Dimethylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl (NNDMA-TEMPO), 3,6-Dihydro-2,2,6,6-tetramethyl-1(2H)-pyridinyl-oxyl (DH-TEMPO), Bis-10 (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl-4-yl) sebacat, oder eine Mischung von zwei oder mehr dieser Verbindungen.

Ganz besonders bevorzugt sind Nitroxylradikal-Verbindungen, die aus N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methylpropyl-N-oxid,  
15 N-tert.-Butyl-1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl-N-oxid,  
N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl-N-oxid,  
N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl-N-oxid,  
N-Phenyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl-N-oxid,  
N-Phenyl-1-diethylphosphono-1-methylethyl-N-oxid,  
20 N-1-(Phenyl-2-methylpropyl)-1-diethylphosphono-1-methylethyl-N-oxid ausgewählt sind.

Das stabile freie Radikal kann in das Reaktionsgemisch der Polymerisation oder Copolymerisation in einer Menge von 0,005 bis 5 Gew.-% der Summe der Masse an polymerisierbarem Monomeren und stabilen freien Radikals eingesetzt werden.

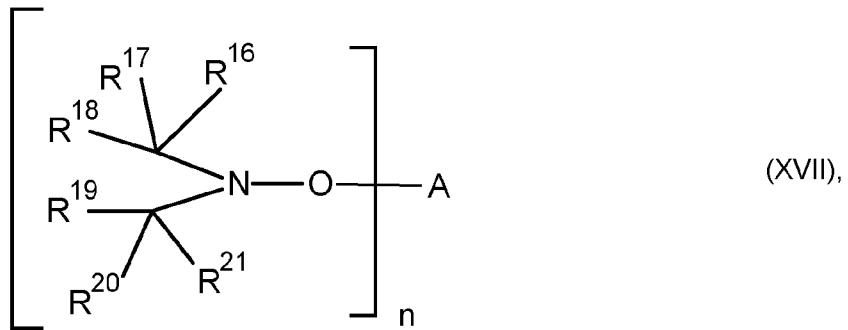
25 Je nach Art der Polymerisation kann ein separat zugegebener Polymerisationsinitiator eingesetzt werden. Zu diesen gehören unter anderem die in der Fachwelt weit hin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetoneperoxid, Dilaurylperoxid, tert.-Butylper-2-ethyl-30 hexanoat, Ketonperoxid, tert-Butylperoctoat, 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,  
35 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.

- 5 Der separat zugegebene Polymerisationsinitiator kann in den üblichen Mengen eingesetzt werden, wobei die Menge an Nitroxylradikal-Verbindungen ausreichen muss, um eine kontrollierte Polymerisation sicherzustellen.

- Die zuvor dargelegten Nitroxylradikal-Verbindungen können gemäß einem besonderen  
 10 Aspekt in Form eines Initiators bei dem Polymerisationsverfahrens eingesetzt werden, welcher die genannten Nitroxylradikal-Verbindungen und mindestens einen Radikalstarter freisetzt.

- Zu den besonders bevorzugt einsetzbaren Initiatoren, welche die genannten Nitroxylradikale  
 15 freisetzen können, gehören unter anderem Verbindungen gemäß Formel (XVII)



worin

- die Reste  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  und  $R^{21}$  die zuvor in Formel (XV) dargelegte Bedeutung haben,  $n$  eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5 und ganz besonders bevorzugt 1 ist und die Gruppe A einen 1 bis 50, bevorzugt 1 bis 30 und  
 20 besonders bevorzugt 1 bis 15 Kohlenstoffatome umfassenden Rest darstellt. Besonders bevorzugt umfasst die Gruppe A in Formel (XVII) mindestens eine Carbonsäure-, Ester- und/oder Cyanogruppe und/oder mindestens ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluoratom. Hierbei können auch Derivate der genannten Gruppen, beispielsweise Salze eingesetzt werden.

25

Initiatoren, die die genannten Nitroxylradikal-Verbindungen freisetzen, sind unter anderem in US 6,657,043, eingereicht am 15.03.2002 beim Amerikanischen Patentamt (USPTO) mit der

Anmeldenummer 09/979,124; WO 2004/014926 A, eingereicht am 23.07.2003 beim Französischen Patentamt mit der Anmeldenummer PCT/FR2003/002328; WO 00/49027 A, eingereicht am 10.02.2000 beim Französischen Patentamt mit der Anmeldenummer PCT/FR00/00335; beschrieben, wobei die darin genannten Initiatoren zu Zwecken der

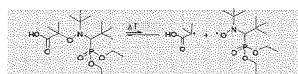
- 5 Offenbarung in die vorliegende Anmeldung eingefügt werden.

Zu den genannten Initiatoren, die sowohl einen Radikalstarter als auch eine Nitroxylradikal-Verbindung freisetzen, zählen insbesondere Hydroxylaminverbindungen, wie zum Beispiel 2-Methyl-2-(N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl-N-oxyl)-propansäure,

- 10 2-Methyl-2-(N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl-N-oxyl)-propansäure,  
2-Methyl-2-(N-Phenyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl-N-oxyl)-propansäure,  
2-Methyl-2-(N-Phenyl-1-diethylphosphono-1-methylethyl-N-oxyl)-propansäure und/oder  
2-Methyl-2-(N-1-(Phenyl-2-methylpropyl)-1-diethylphosphono-1-methylethyl-N-oxyl)-  
propansäure. Die genannten Verbindungen können auch als Salze oder Propansäureester,  
15 beispielsweise Methylester, verwendet werden.

Ein besonders bevorzugte Initiator (2-Methyl-2-(N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl-N-oxyl)-propansäure), welcher gleichzeitig sowohl Radikalquelle/Initiator als auch ein Nitroxylradikal in einem Molekül bereitstellt, ist unter der Handelsbezeichnung

- 20 BlocBuilder® MA erhältlich:



- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Copolymer  
25 durch eine mehrstufige Polymerisation erhältlich, wobei in der ersten Stufe ein unpolares Segment P und in der letzten Stufe ein polares Segment D hergestellt wird. Besonders bevorzugt kann hierbei eine mehrstufige Polymerisation unter Verwendung einer übertragbaren Nitroxylradikal-Verbindung mit mindestens einem Phosphoratom so durchgeführt werden, dass die übertragbare Nitroxylradikal-Verbindung mit mindestens  
30 einem Phosphoratom am Ende des polaren Segments D lokalisiert ist.

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

- 5 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.

10

Die erfindungsgemäßen Additive werden insbesondere in Schmiermitteln, bevorzugt Schmierölen, hierin auch als Schmierölzusammensetzungen bezeichnet, eingesetzt, um deren Reibeeigenschaften zu verbessern. Schmieröle bezeichnen Schmiermittel, die bei Raumtemperatur fließfähig sind. Diese Schmiermittel umfassen üblich ein Basis- oder

- 15 Grundöl. Zu den bevorzugten Grundölen gehören insbesondere Mineralöle, synthetische Öle und natürliche Öle.

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.

Im Allgemeinen unterscheidet man paraffinbasierte, naphthenische und aromatische Anteile in Rohölen bzw. Mineralölen, wobei die Begriffe paraffinbascher Anteil für längerkettig bzw. stark verzweigte iso-Alkane und naphtenischer 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.

- 5 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 naphtenische und paraffinbasierte Alkane, die im allgemeinen mehr als 13, bevorzugt mehr 10 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.-% naphtenische Anteile, 35 bis 80 Gew.-% paraffinbasierte Anteile, bis zu 3 Gew.-% 15 n-Alkane und 0,05 bis 5 Gew.-% polare Verbindungen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mineralöls.

Eine Analyse von besonders bevorzugten Mineralölen, die mittels herkömmlicher Verfahren, wie Harnstofftrennung und Flüssigkeitschromatographie an Kieselgel, erfolgte, zeigt 20 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:  
25 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 %,  
30 polare Verbindungen:  
0,1 - 0,8 %,  
Verlust:  
6,9 - 19,4 %.

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

- 5 aromatische Anteile reduziert und naphthenische Anteile aufgebaut.

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.

- 10 Mortier, S.T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2<sup>nd</sup> ed. 1997; oder J. Bartz: „Additive für Schmierstoffe“, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994.

Synthetische Öle umfassen unter anderem organische Ester, beispielsweise Diester und

- 15 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  
20 Leistungsfähigkeit.

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

- 25 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 II und III (beide Wasserstoff-behandelt). PAOs entsprechen der Gruppe IV. Alle anderen Basisöle werden in Gruppe V zusammengefasst. Bevorzugte Schmiermittel enthalten  
30 vorzugsweise mindestens ein Basisöl gemäß Gruppe II und/oder III, besonders bevorzugt gemäß Gruppe III der zuvor dargelegten Klassifizierung.

Diese Grund- oder Basisöle können auch als Mischungen eingesetzt werden und sind vielfach kommerziell erhältlich.

Die Konzentration des Estergruppen-umfassenden Polymeren in der Schmierölzusammensetzung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 - 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 - 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

5

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, 10 Korrosionsinhibitoren, Antioxidationsmittel, Verschleißschutz- und Extremdruckadditive, Reibwertveränderer).

Zu den zusätzlich einsetzbaren VI-Verbesserern gehören insbesondere Polyalkyl(meth)acrylate mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen in der Alkoholgruppe (PAMA; 15 teilsweise 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 Olefincopolymere (OCP).

20

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

Zusammenstellungen von VI-Verbesserern und Stockpunktverbesserern für Schmieröle sind

25 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, 2<sup>nd</sup> ed. 1997; oder J. Bartz: „Additive für Schmierstoffe“, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994 dargelegt.

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

Zu den bevorzugten Detergentien (*detergent*) gehören unter anderem Metall-enthaltende

35 Verbindungen, wie zum Beispiel Phenolate; Salicylate; Thiophosphonate, insbesondere

Thiopyrophosphonate, Thiophosphonate und Phosphonate; Sulfonate und Carbonate. Als Metall können diese Verbindungen insbesondere Calcium, Magnesium und Barium enthalten. Diese Verbindungen können bevorzugt neutral oder überbasisch eingesetzt werden.

5

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.

10 Poly(ethylenglycol) oder Tributylphosphat eingesetzt werden.

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 Petroleumssulfonate oder (vielfach überbasische) synthetische Alkylbenzolsulfonate, z.B. Dinonylnaphthensulfonat; Carbonsäurederivate, wie zum Beispiel Lanolin (Wollfett), oxidierte Paraffine, Zinknaphthenate, alkylierte 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'-Disalicylideneethylendiamin, N,N'-Disalicylidenepropylendiamin; Zink-dialkyldithiophosphate und Dialkyldithiocarbamate.

25

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, alpha-Pinen, Polybuten, Acrylsäureestern, Maleinsäureestern (aschefrei bei Verbrennung); Organoschwefelverbindungen, wie zum

Beispiel Dialkylsulfide, Diarylsulfide, Polysulfide, modifizierte Thiole, Thiophenderivate, Xanthate, Thioglycole, Thioaldehyde, Schwefel-enthaltende Carbonsäuren; heterocyclische Schwefel/Stickstoff-Verbindungen, insbesondere Dialkyldimercaptothiadiazole, 2-Mercapto-benzimidazole; Zink- und Methylen-bis(dialkyldithiocarbamat);

- 5 Organophosphorverbindungen, wie zum Beispiel Triaryl- und Trialkylphosphite; Organokupferverbindungen sowie überbasische Calcium- und Magnesium-basierte Phenolate und Salicylate.

Zu den bevorzugten Verschleißschutz- (*antiwear AW*) und Extremdruckadditiven (*extreme*

- 10 *pressure EP*) 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-C<sub>3-12</sub>dialkyl-dithiophosphate (ZnDTP), Ammonium-, Antimon-,

- 15 Molybdän-, Bleidialkyldithiophosphate, „OOS-Triester“ = Reaktionsprodukte von Dithiophosphorsäure mit aktivierten Doppelbindungen aus Olefinen, Cyclopentadien, Norbornadien, alpha-Pinen, Polybuten, Acrylsäureestern, Maleinsäureestern, Triphenylphosphorothionat (TPPT); Verbindungen mit Schwefel und Stickstoff, wie zum Beispiel Zink-bis(amyldithiocarbamat) oder Methylen-bis(di-n-butylthiocarbamat);

- 20 Schwefelverbindungen mit elementarem Schwefel sowie H<sub>2</sub>S geschwefelte Kohlenwasserstoffe (Diisobutylen, Terpen); geschwefelte Glyceride und Fettsäureester; überbasische Sulfonate; Chlorverbindungen oder Feststoffe, wie Graphit oder Molybdändisulfid.

- 25 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 Dicarbonsäureteilester, Dialkylphthalsäureester, Methacrylate, ungesättigte Fettsäuren, geschwefelte Olefine oder organometallische Verbindungen, wie zum Beispiel
- 30 Molybdänverbindungen (Molybdändithiophosphate und Molybdändithiocarbamate MoDTC)
- 35

und ihre Kombinationen mit ZnDTP, Kupfer-haltige organische Verbindungen eingesetzt werden.

Einige der zuvor dargestellten Additive können multiple Funktionen erfüllen. ZnDTP z.B. ist

- 5 primär ein Verschleißschutzadditiv und Extremdruckadditiv, hat aber auch den Charakter eines Antioxidationsmittels und Korrosionsinhibitors (hier: Metallpassivator/-desaktivator).

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

- 10 Schmierstoffe“, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994; R.M. Mortier, S.T. Orszulik  
(eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London,  
2<sup>nd</sup> ed. 1997 dargelegt.

Bevorzugte Schmierölzusammensetzungen weisen eine gemäß ASTM D 445 bei 40°C

- 15 gemessenen Viskosität im Bereich von 10 bis 120 mm<sup>2</sup>/s, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 100 mm<sup>2</sup>/s auf. Die bei 100°C gemessene kinematische Viskosität KV<sub>100</sub> beträgt vorzugsweise mindestens 3,5 mm<sup>2</sup>/s, besonders bevorzugt mindestens 4,0 mm<sup>2</sup>/s und ganz besonders bevorzugt mindestens 4,5 mm<sup>2</sup>/s.

- 20 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.

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

- 30 Die vorliegenden Schmierölzusammensetzungen 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- (ax/e) bzw. Differentialgetrieben (*differential*) eingesetzt werden.

- Die vorliegenden Estergruppen-umfassenden Polymere können weiterhin als Antifatigue-
- 5 Additiv in Schmiermitteln dienen. 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 (Grübchentragfähigkeit) der Schmierölformulierungen kann sowohl nach Methoden für
- 10 Verzahnungen als auch für Wälzlager erfolgen. Die folgenden Methoden decken einen breiten Bereich an Hertz'schen Pressungen ab.

Die Ermüdungsdauer (Anzahl Umdrehungen) kann beispielsweise auf einem nach DIN 51350-1 genormten Vier-Kugel-Apparat (VKA, *four-ball apparatus*) bestimmt werden, bei

15 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).

Die Messtemperatur ist 120°C. Mit einer Last von 4.8kN und einer Rotationsgeschwindigkeit

20 von 4000rpm ergibt sich eine Geschwindigkeit im Wälzpunkt (*entrainment speed*) von 5.684m/s bei einer maximalen Hertz'schen Pressung von 7.67GPa. Ermüdung tritt ein, sobald ein Beschleunigungssensor Schwingungen im Frequenzband der Überrollfrequenzen der Prüfkörper größer als 0.25g (Erdbeschleunigung  $g=9.81\text{m/s}^2$ ) registriert. Dies deutet typischerweise auf Grübchen der Abrollbahn von 1-2mm Durchmesser hin. Dieser Test wird

25 nachfolgend als VKA-Test bezeichnet.

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

30 gemeinsam montierten Axialzylinderrollenlagern entsprechend Prüfvorschrift VW-PV-1483 („Prüfung der Grübchentragfähigkeit 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-

35 0.3µm eingesetzt.

Gemessen wird bei 120°C. Mit einer Last von 60kN und einer Rotationsgeschwindigkeit von 500rpm ergibt sich eine Geschwindigkeit im Wälzpunkt von 1.885m/s bei einer maximalen Hertz'schen Pressung von 1.445GPa. Ermüdung tritt ein, sobald das Drehmoment (d.h. das Reibmoment) eine Erhöhung um mehr als 10% aufweist, d.h. auch bei Ermüdung nur eines

5 Axialzylinderrollenlagers.

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).

10

Auch die in der Industrie weit verbreite 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.

15 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 (*pitting test type C*) Zahnrädern bestimmt. Die Methode ist in FVA Informationsblatt 2/IV beschrieben (vgl. U. Schedl: „FVA-Forschungsvorhaben

20 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).

25 Gemessen wird bei 120°C. Bei Laststufe 10 (d.h. einem Drehmoment von 373Nm) und einer Rotationsgeschwindigkeit von 1450rpm ergibt sich eine Geschwindigkeit im Wälzpunkt von 5.678m/s bei einer maximalen Hertz'schen Pressung von 1.834GPa. 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.

30

Die Nutzung der weiterentwickelten praxisnahen Prüfverzahnung PTX-C in der FZG Zahnrad-Verspannungs-Prüfmaschine nach DIN 51354-1 führt zu besserer Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der Ermüdungsdauer. Die Methode ist in FVA Information Sheet 371 beschrieben (vgl. T. Radev: „FVA-Forschungsvorhaben 371:

35 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).

Gemessen wird bei 90°C. Bei Laststufe 10 (d.h. einem Drehmoment von 373Nm) und einer Rotationsgeschwindigkeit von 1450rpm ergibt sich eine Geschwindigkeit im Wälzpunkt von

- 5 5.678m/s bei einer maximalen Hertz'schen Pressung von 2.240GPa. Ermüdung tritt ein beim Beobachten von Grübchen einer Gesamtfläche >=5mm<sup>2</sup>. Diese Methode wird nachfolgend als FZG PTX-C 10/90-Untersuchung bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel zeigen ausgezeichnete Reibeigenschaften, die bei 10 unterschiedlichsten Bedingungen nachgewiesen werden können. Demgemäß ist auch die Verwendung der Estergruppen-umfassenden Copolymeren zur Verbesserung der Reibeigenschaften ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung können insbesondere die 15 Reibeigenschaften im Bereich der zuvor näher dargelegten "boundary lubrication" verbessert werden. Dieser Bereich ist gekennzeichnet durch einen Oberflächenabstand R der kleiner ist als die Oberflächenrauhigkeit, wobei diese als mittlere Rauheit Ra gegeben ist, die mit taktilen Methoden gemessen werden kann (vgl. DIN EN ISO 4287).

Die ausgezeichneten Reibeigenschaften können unter anderem mittels UTFI (Ultrathin Film 20 Interferometry), MTM (Mini-Traction Machine) oder HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) bestimmt werden.

Zur Bestimmung der tribologischen Eigenschaften mittels Ultrathin Film Interferometry (UTFI) wird eine Stahlkugel eingesetzt, die unter Belastung auf einer beschichteten Glasscheibe 25 rollt. Die Veränderung der Filmdicke zwischen Kugel und Scheibe wird per optischer Interferometrie als Funktion der Rollgeschwindigkeit untersucht.

Vorzugsweise können zur Bestimmung der UTFI-Werte folgende Messparameter eingesetzt werden: Young-Modul (AISI 52100 Stahl) = 210GPa, Young-Modul (Glas) = 75GPa, root 30 mean square RMS Rauigkeit (Stahl) = 10-13nm, RMS Rauigkeit (Glas) = 3nm, Belastung = 20N, resultierende maximale Hertz'sche Pressung = 0.54GPa, Roll- bzw. Einzugsgeschwindigkeit (*entrainment speed*) = 0.005-1.5m/s, Temperatur = 120°C.

Zur Bestimmung der tribologischen Eigenschaften mittels Mini-Traction Machine (MTM) wird 35 eine Stahlkugel von 19mm Durchmesser eingesetzt, die auf einer polierten Stahlscheibe

gleitet bzw. rollt. Kugel und Scheibe werden unabhängig voneinander über Elektromotoren angetrieben, so dass unterschiedliche Gleit/Roll-Verhältnisse (*sliding/rolling ratio SRR*) einstellbar sind. Der Reibungskoeffizient wird als Funktion der mittleren Rollgeschwindigkeit untersucht. Als Ergebnis eines Reibexperiments wurden Stribeck-Kurven erhalten, aus der 5 die Reibungskoeffizienten erhalten werden.

Vorzugsweise können zur Bestimmung der MTM-Werte folgende Messparameter eingesetzt werden: Young-Modul (AISI 52100 Stahl) = 210GPa, Rauigkeit (Stahlkugel) = 10-13nm, Rauigkeit (Stahlscheibe) = 25-30nm, Belastung = 30N, resultierende maximale Hertz'sche 10 Pressung = 0.93GPa, SSR=50%, mittlere Rollgeschwindigkeit bzw. Einzugsgeschwindigkeit = 0.005-2.5m/s, Temperatur = 120°C.

Zur Bestimmung der tribologischen Eigenschaften mittels High Frequency Reciprocating Rig (HFRR) wird eine Stahlkugel von 6mm Durchmesser in einer Spannvorrichtung fixiert und 15 unter Belastung auf die Oberfläche einer Stahlscheibe von 10mm Durchmesser gepresst. Der Reibungskoeffizient wird kontinuierlich aufgezeichnet, und der Verschleißkerbendurchmesser am Ende des Experiments bestimmt.

Vorzugsweise können zur Bestimmung der HFRR-Werte folgende Messparameter 20 eingesetzt werden: Young-Modul (AISI 52100 Stahlkugel) = 210GPa, harte VPN 800 Stahlscheiben statt typischer für Kraftstoffuntersuchungen verwendeter weicher Scheiben, Belastung = 4N, Ausschlag = 2mm, Frequenz =  $20\text{s}^{-1}$ , Reibzeit = 75min, Temperatur = 120°C.

Hierbei zeigen die erfindungsgemäßen Polymere eine überraschend große Verbesserung 25 der HFRR-Werte. Nach einer Messung von 75 Minuten mit den zuvor dargelegten Parametern zeigen bevorzugte Schmiermittel einen relativen Verschleiß von höchstens 0,8, bevorzugt höchstens 0,75 und besonders bevorzugt höchstens 0,65. Der relative Verschleiß bezieht sich hierbei auf ein vergleichbares Schmiermittel ohne den Zusatz der erfindungsgemäßen Additive. Der absolute Verschleiß, gemessen als 30 Verschleißkerbendurchmesser, beträgt vorzugsweise höchstens 280 µm, insbesondere höchstens 260 µm, besonders bevorzugt höchstens 240 µm und ganz besonders bevorzugt höchstens 220 µm. Weiterhin zeigen bevorzugte Schmiermittel gemäß dem HFRR-Versuch einen Reibwert von höchstens 0,2, insbesondere höchstens 0,15, besonders bevorzugt höchstens 0,10. Bezogen auf ein vergleichbares Schmiermittel ohne den Zusatz beträgt der 35 relative Reibwert vorzugsweise höchstens 0,8, bevorzugt höchstens 0,75 und besonders

bevorzugt höchstens 0,65 (relative Reibwert = Reibwert mit Copolymer / Reibwert Referenzöl).

Demgemäß ist auch die Verwendung der Estergruppen-umfassenden Copolymeren zur

- 5 Verringerung des Verschleißes ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Von besonderem Interesse sind des Weiteren Schmierölkonzessionen, die eine bei

150°C gemessene Hochscherviskosität HTHS von mindestens 1,6 mPas, besonders

bevorzugt mindestens 2,0 mPas aufweisen. Die bei 100°C gemessene Hochscherviskosität

- 10 HTHS beträgt vorzugsweise höchstens 10 mPas, besonders bevorzugt höchstens 7 mPas und ganz besonders bevorzugt höchstens 5 mPas. Die Differenz der Hochscherviskositäten HTHS, die bei 100°C und 150°C gemessen werden,  $\text{HTHS}_{100} - \text{HTHS}_{150}$  beträgt vorzugsweise höchstens 4 mPas, besonders bevorzugt höchstens 3,3 mPas und ganz besonders bevorzugt höchstens 2,5 mPas. Das Verhältnis von Hochscherviskosität bei 15 100°C  $\text{HTHS}_{100}$  zu Hochscherviskosität bei 150°C  $\text{HTHS}_{150}$ ,  $\text{HTHS}_{100}/\text{HTHS}_{150}$  beträgt vorzugsweise höchstens 2,0, besonders bevorzugt höchstens 1,9. Die Hochscherviskosität HTHS kann bei der jeweiligen Temperatur gemäß ASTM D4683 gemessen werden.

Nachfolgend soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen

- 20 erläutert werden, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

#### Beispiel 1

In einem Reaktionskolben, der mit Heizpilz, Innentemperaturregelung, Rührer,

Stickstoffeinleitung und Kühler ausgestattet ist, werden 945 g 12/15-Alkylmethacrylat und 42

- 25 g Styrol vorgelegt. Die Mischung wird mit Trockeneis gründlich entgast und unter Einleitung von Stickstoff auf 80°C aufgeheizt. Während der Aufheizphase wird bei 60°C die Polymerisation durch Zugabe von 19 g Initiator (BlocBuilder® MA) gestartet. Im weiteren Verlauf wird der Umsatz des 12/15-Alkylmethacrylats über den Brechungsindex verfolgt.

Nach ca. 4 h wird bei einem Umsatz von 90% die entgaste Mischung aus 52 g

- 30 Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und 10 g Styrol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für weitere 16 Stunden bei 80°C nachgerührt.

Das mittels GPC bestimmte gewichtsgemittelte Molekulargewicht des Polymeren betrug ca. 25000 g/mol.

Die Eigenschaften des Polymeren wurden in einem HFRR-Versuch untersucht. Hierzu wurde eine Schmierölformulierung unter Verwendung eines Gruppe-III-Öls (NexBase 3030)

herstellt, wobei die kinematische Viskosität bei 120 °C auf ca. 4,73 mm<sup>2</sup>/s eingestellt wurde.

Die Konzentration des Polymeren betrug 13,3 Gew.-%. Der gemäß HFRR bestimmte

- 5 Reibkoeffizient betrug 0,132. Ein Gruppe-III-Referenzöl aus Nexbase 3080 + Nexbase 3060 mit einer kinematischen Visvosität bei 120 °C von 4,74 mm<sup>2</sup>/s zeigte einen Reibkoeffizienten von ca. 0,21.

#### Beispiel 2

- 10 Das Beispiel 1 wird im Wesentlichen wiederholt, wobei jedoch zur Herstellung des unpolaren Segments P 914 g 12/15-Alkylmethacrylat und 32 g Styrol vorgelegt werden. Nach Erreichen von 90% Umsatz werden dann, zur Herstellung des polaren Segments D, die entgaste Mischung aus 84 g N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylen-harnstoff (EUMA) und 21 g Styrol zugegeben und die Reaktionsmischung ebenfalls bei 80°C 16 Stunden nachgerührt.
- 15 Das mittels GPC bestimmte gewichtsgemittelte Molekulargewicht des Polymeren betrug ca. 25000 g/mol.

Die Eigenschaften des Polymeren wurden in einem HFRR-Versuch untersucht. Hierzu wurde eine Schmierölformulierung unter Verwendung eines Gruppe-III-Öls (NexBase 3030)

- 20 herstellt, wobei die kinematische Viskosität bei 120 °C auf ca. 4,70 mm<sup>2</sup>/s eingestellt wurde. Die Konzentration des Polymeren betrug 13,2 Gew.-%. Der gemäß HFRR bestimmte Reibkoeffizient betrug 0,096. Ein Gruppe-III-Referenzöl aus Nexbase 3080 + Nexbase 3060 mit einer kinematischen Visvosität bei 120 °C von 4,74 mm<sup>2</sup>/s zeigte einen Reibkoeffizienten von ca. 0,21.

25

#### Beispiel 3

- Das Beispiel 1 wird im Wesentlichen wiederholt, wobei jedoch zur Herstellung des unpolaren Segments P 914 g 12/15-Alkylmethacrylat und 42 g Styrol vorgelegt werden. Nach Erreichen von 90% Umsatz werden dann, zur Herstellung des polaren Segments D, die entgaste Mischung aus 84 g Acetoacetoxyethylmethacrylat (AcAcEMA) und 11 g Styrol zugegeben und die Reaktionsmischung ebenfalls bei 80°C 16 Stunden nachgerührt.
- 30 Das mittels GPC bestimmte gewichtsgemittelte Molekulargewicht des Polymeren betrug ca. 25000 g/mol.

Die Eigenschaften des Polymeren wurden in einem HFRR-Versuch untersucht. Hierzu wurde eine Schmierölformulierung unter Verwendung eines Gruppe-III-Öls (NexBase 3030)

herstellt, wobei die kinematische Viskosität bei 120 °C auf ca. 4,74 mm<sup>2</sup>/s eingestellt wurde.

Die Konzentration des Polymeren betrug 14,8 Gew.-%. Der gemäß HFRR bestimmte

- 5 Reibkoeffizient betrug 0,085. Ein Gruppe-III-Referenzöl aus Nexbase 3080 + Nexbase 3060 mit einer kinematischen Viskosität bei 120 °C von 4,74 mm<sup>2</sup>/s zeigte einen Reibkoeffizienten von ca. 0,21. Weiterhin zeigte das Copolymer einen absoluten Verschleiß von ca. 208 µm, wohingegen das Referenzöl einen Verschleiß von ca. 334 µm zeigte.

10 Vergleichsbeispiel 1

In einem 2l Reaktionskolben, der mit Heizpilz, Innentemperaturregelung, Rührer, Stickstoffeinleitung und Kühler ausgestattet ist, werden 900 g isoC12-C15-Alkylmethacrylat, 225 g Butylacetat und 6,75 g Cumyldithiobenzoat (Initiator für RAFT) vorgelegt. Die Mischung wird mit Trockeneis gründlich entgast und unter Einleitung von Stickstoff auf 90°C

- 15 aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird die Polymerisation durch Zugabe von 1,8 g tBPO (tert-Butylper-2-ethylhexanoat) gestartet. Nach vier und acht Stunden Reaktionszeit werden jeweils 0,9 g tBPO zugegeben und anschließend noch fünfzehn Stunden nachgerührt.

- Danach erfolgt die Zugabe von 71,9 g N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff (EUMA) in 20 300 g Butylacetat und 0,97 g tBPO. Nach weiteren vier Stunden wird die Mischung mit 647,9g Öl verdünnt. Anschließend wird die Mischung am Rotationsverdampfer bei 120°C und einem Endvakuum von 12 mbar entgast.

Das mittels GPC bestimmte gewichtsgemittelte Molekulargewicht des Polymeren betrug ca. 75000 g/mol.

25

Die Eigenschaften des Polymeren wurden in einem HFRR-Versuch untersucht. Hierzu wurde eine Schmierölformulierung unter Verwendung eines Gruppe-I-Öls (Enerpar 11 = 150N)

herstellt, wobei die kinematische Viskosität bei 120 °C auf ca. 9,21 mm<sup>2</sup>/s eingestellt wurde.

Die Konzentration des Polymeren betrug 7,0 Gew.-%. Der gemäß HFRR bestimmte

- 30 Reibkoeffizient betrug 0,18. Ein Gruppe-I-Referenzöl aus Egenol BS + Esso 600N mit einer kinematischen Viskosität bei 120 °C von ca. 9,24 mm<sup>2</sup>/s zeigte einen Reibkoeffizienten von ca. 0,20.

Vergleichsbeispiel 2

- In einem 2l Reaktionskolben, der mit Heizpilz, Innentemperaturregelung, Rührer, Stickstoffeinleitung und Kühler ausgestattet ist, werden 900 g isoC12-C15-Alkylmethacrylat, 225 g Butylacetat und 6,75 g Cumyldithiobenzoat (Initiator für RAFT) vorgelegt. Die Mischung wird mit Trockeneis gründlich entgast und unter Einleitung von Stickstoff auf 85°C
- 5 aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird die Polymerisation durch Zugabe von 1,8 g tBPO (tert-Butylper-2-ethylhexanoat) gestartet. Nach fünf Stunden Reaktionszeit werden 0,9 g tBPO zugegeben. Nach weiteren fünf Stunden Reaktionszeit erfolgt die Zugabe von 78,3 g Acetoacetoxyethylmethacrylat (AcAcEMA) in 300 g Butylacetat und 0,98 g tBPO. Anschließend wird noch dreißig Stunden bei 85°C nachgerührt. Danach wird die Mischung
- 10 mit 526,8 g Öl verdünnt und am Rotationsverdampfer bei 120°C und einem Endvakuum von 12 mbar entgast.
- Das mittels GPC bestimmte gewichtsgemittelte Molekulargewicht des Polymeren betrug ca. 150000 g/mol.
- 15 Die Eigenschaften des Polymeren wurden in einem HFRR-Versuch untersucht. Hierzu wurde eine Schmierölformulierung unter Verwendung eines Gruppe-I-Öls (Enerpar 11 = 150N) hergestellt, wobei die kinematische Viskosität bei 120 °C auf ca. 9,12 mm²/s eingestellt wurde. Die Konzentration des Polymeren betrug 5,5 Gew.-%. Der gemäß HFRR bestimmte Reibkoeffizient betrug 0,19. Ein Gruppe-I-Referenzöl aus Erganol BS + Esso 600N mit einer
- 20 kinematische Viskosität bei 120 °C von ca. 9,24 mm²/s zeigte einen Reibkoeffizienten von ca. 0,20.

**Patentansprüche**

1. Estergruppen-umfassendes Copolymer 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, dadurch gekennzeichnet, dass das Estergruppen-umfassende Copolymer durch NMP (Nitroxide Mediated Polymerization) erhältlich ist.
2. Copolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer durch eine mehrstufige Polymerisation erhältlich ist, wobei in der ersten Stufe ein unpolares Segment P und in der letzten Stufe ein polares Segment D hergestellt wird.
3. Copolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die bei zur Durchführung der NMP eingesetzte, übertragbare Nitroxylradikal-Verbindung mindestens ein Phosphoratom umfasst.
4. Copolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer durch eine mehrstufige Polymerisation erhältlich ist, bei der eine übertragbare Nitroxylradikal-Verbindung mit mindestens einem Phosphoratom eingesetzt wird, wobei die übertragbare Nitroxylradikal-Verbindung mit mindestens einem Phosphoratom am Ende des polaren Segment D lokalisiert ist.
5. Copolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer Wiederholungseinheiten umfasst, die von Styrol-Monomeren abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten, die von einem Methacrylat abgeleitet sind.

6. Copolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer Wiederholungseinheiten umfasst, die von Styrol-Monomeren abgeleitet sind, und der Anteil an Wiederholungseinheiten, die von Styrol-Monomeren abgeleitet sind, im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-% liegt.

5

7. Copolymer, gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der unpolaren Segmente P zu den polaren Segmenten D im Bereich von 100:1 bis 1:1 liegt.

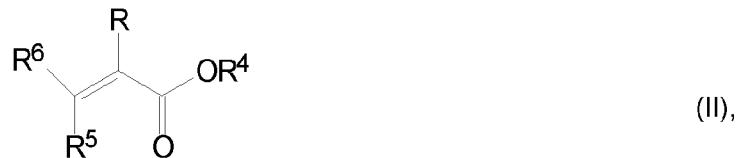
10 8. Copolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das unpolare Segment P durch Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung erhältlich ist, die

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)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet,

20 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)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R<sup>4</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> 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)



worin  $R$  Wasserstoff oder Methyl darstellt,  $R^7$  einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $-COOR'''$  darstellen, worin  $R'''$  Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

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

- 15 9. Copolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierenden Wiederholungseinheiten von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten, polaren Esterverbindungen der Formel (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,  $R^{10}$  einen 2 bis 1000 Kohlenstoffatome umfassenden Rest mit mindestens einem Heteroatomen,  $R^{11}$  und  $R^{12}$  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. Copolymer gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R<sup>10</sup> in mindestens einer der Esterverbindungen gemäß Formel (IV) mindestens eine Gruppe der Formel -CO- umfasst.
- 5    11. Copolymer gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R<sup>10</sup> in mindestens einer der Esterverbindungen gemäß Formel (IV) mindestens 2 Gruppen der Formel -CO- umfasst.
- 10    12. Copolymer gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens zwei Gruppen der Formel -CO- über höchstens 4 Atome miteinander verbunden sind.
- 15    13. Copolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein polares Segment dispergierende Wiederholungseinheiten aufweist, die von 2-Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat abgeleitet sind.
14. Schmiermittel, umfassend mindestens ein Copolymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 13.
- 20    15. Schmiermittel gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmiermittel mindestens 10 Gew.-% Gruppe III Öl umfasst.
16. Verwendung eines Copolymers gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 13 zur Verbesserung des Reibwertes.
- 25    17. Verwendung gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Reibwert im Bereich der „boundary lubrication“ verbessert werden.
18. Verwendung gemäß Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass der HFRR-Wert (High Frequency Reciprocating Rig) verbessert wird.
- 30    19. Verwendung eines Copolymers gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 13 zur Verringerung des Verschleißes.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/052177

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08F2/38 C10M145/14  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**C08F C10M**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/019065 A2 (EVONIK ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE]; STOEHR TORSTEN [DE]; MUELLER MICHAEL [DE]) 12 February 2009 (2009-02-12) page 28, line 6 - page 30, line 14; claims 1-22  ----- X WO 2006/105926 A1 (ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE]; MUELLER MICHAEL [DE]; STOEHR TORSTEN [DE]) 12 October 2006 (2006-10-12) page 1, line 6 - page 3, line 9; claims 1-29; examples 1,5 page 9, line 4 - line 16 page 11, line 26 - page 13, line 5 page 41, line 5 - page 44, line 4  ----- -/-	1-19  1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 May 2012	16/05/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Gold, Josef

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/052177

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/154558 A2 (ARKEMA INC [US]; MARTYAK NICHOLAS M [US]; MACY NOAH E [US]; GERNON MIC) 18 December 2008 (2008-12-18) page 3, line 8 - page 4, line 9; claims 1-14; examples 1,2 page 12, line 8 - page 15, line 22 -----	1-13
X	WO 2005/056739 A1 (ARKEMA INC [US]; SCHMIDT SCOTT CHARLES [US]; CALLAIS PETER ANTHONY [US] 23 June 2005 (2005-06-23) Beispiele 1, 1-1, 1-H, 1-J und 1-Lclaims 1-37 -----	1-15
X	US 2009/151235 A1 (SCANLON EUGENE [US] ET AL) 18 June 2009 (2009-06-18) paragraph [0279]; claims 1-11; examples 1-26 -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/052177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
WO 2009019065	A2	12-02-2009	CA 2695835 A1 CN 101815779 A DE 102007036856 A1 EP 2176390 A2 JP 2010535870 A KR 20100042274 A RU 2010107871 A US 2011237473 A1 WO 2009019065 A2		12-02-2009 25-08-2010 26-02-2009 21-04-2010 25-11-2010 23-04-2010 20-09-2011 29-09-2011 12-02-2009
-----					
WO 2006105926	A1	12-10-2006	AT 488537 T BR PI0610536 A2 CA 2601238 A1 CN 101124254 A DE 102005015931 A1 EP 1866351 A1 JP 2009510178 A KR 20080007222 A SG 166726 A1 US 2008146475 A1 US 2012046207 A1 WO 2006105926 A1	15-12-2010 29-06-2010 12-10-2006 13-02-2008 12-10-2006 19-12-2007 12-03-2009 17-01-2008 29-12-2010 19-06-2008 23-02-2012 12-10-2006	
-----					
WO 2008154558	A2	18-12-2008	EP 2155842 A2 US 2010175310 A1 WO 2008154558 A2	24-02-2010 15-07-2010 18-12-2008	
-----					
WO 2005056739	A1	23-06-2005	CA 2547063 A1 EP 1725637 A1 JP 2007512413 A WO 2005056739 A1	23-06-2005 29-11-2006 17-05-2007 23-06-2005	
-----					
US 2009151235	A1	18-06-2009	EP 2235146 A1 KR 20100093567 A US 2009151235 A1 WO 2009077396 A1	06-10-2010 25-08-2010 18-06-2009 25-06-2009	
-----					

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/052177

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
**INV. C08F2/38 C10M145/14**  
**ADD.**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**C08F C10M**

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**EPO-Internal, WPI Data**

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/019065 A2 (EVONIK ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE]; STOEHR TORSTEN [DE]; MUELLER MICHAEL [DE]) 12. Februar 2009 (2009-02-12) Seite 28, Zeile 6 - Seite 30, Zeile 14; Ansprüche 1-22 -----	1-19
X	WO 2006/105926 A1 (ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE]; MUELLER MICHAEL [DE]; STOEHR TORSTEN [DE]) 12. Oktober 2006 (2006-10-12) Seite 1, Zeile 6 - Seite 3, Zeile 9; Ansprüche 1-29; Beispiele 1,5 Seite 9, Zeile 4 - Zeile 16 Seite 11, Zeile 26 - Seite 13, Zeile 5 Seite 41, Zeile 5 - Seite 44, Zeile 4 ----- -/-	1-19



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

9. Mai 2012

16/05/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gold, Josef

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/052177

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/154558 A2 (ARKEMA INC [US]; MARTYAK NICHOLAS M [US]; MACY NOAH E [US]; GERNON MIC) 18. Dezember 2008 (2008-12-18) Seite 3, Zeile 8 - Seite 4, Zeile 9; Ansprüche 1-14; Beispiele 1,2 Seite 12, Zeile 8 - Seite 15, Zeile 22 -----	1-13
X	WO 2005/056739 A1 (ARKEMA INC [US]; SCHMIDT SCOTT CHARLES [US]; CALLAIS PETER ANTHONY [US] 23. Juni 2005 (2005-06-23) Beispiele 1, 1-1, 1-H, 1-J und 1-LAnsprüche 1-37 -----	1-15
X	US 2009/151235 A1 (SCANLON EUGENE [US] ET AL) 18. Juni 2009 (2009-06-18) Absatz [0279]; Ansprüche 1-11; Beispiele 1-26 -----	1-15
2		

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/052177

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009019065 A2	12-02-2009	CA 2695835 A1 CN 101815779 A DE 102007036856 A1 EP 2176390 A2 JP 2010535870 A KR 20100042274 A RU 2010107871 A US 2011237473 A1 WO 2009019065 A2	12-02-2009 25-08-2010 26-02-2009 21-04-2010 25-11-2010 23-04-2010 20-09-2011 29-09-2011 12-02-2009
-----			
WO 2006105926 A1	12-10-2006	AT 488537 T BR PI0610536 A2 CA 2601238 A1 CN 101124254 A DE 102005015931 A1 EP 1866351 A1 JP 2009510178 A KR 20080007222 A SG 166726 A1 US 2008146475 A1 US 2012046207 A1 WO 2006105926 A1	15-12-2010 29-06-2010 12-10-2006 13-02-2008 12-10-2006 19-12-2007 12-03-2009 17-01-2008 29-12-2010 19-06-2008 23-02-2012 12-10-2006
-----			
WO 2008154558 A2	18-12-2008	EP 2155842 A2 US 2010175310 A1 WO 2008154558 A2	24-02-2010 15-07-2010 18-12-2008
-----			
WO 2005056739 A1	23-06-2005	CA 2547063 A1 EP 1725637 A1 JP 2007512413 A WO 2005056739 A1	23-06-2005 29-11-2006 17-05-2007 23-06-2005
-----			
US 2009151235 A1	18-06-2009	EP 2235146 A1 KR 20100093567 A US 2009151235 A1 WO 2009077396 A1	06-10-2010 25-08-2010 18-06-2009 25-06-2009
-----			