

(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
23. Oktober 2014 (23.10.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/170169 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 220/18 (2006.01) C10M 119/10 (2006.01)
C08F 290/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/057041

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2014 (08.04.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13002054.8 18. April 2013 (18.04.2013) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE];
Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **EISENBERG, Boris** [DE/DE];
Am Pfalzbach 79c, 64646 Heppenheim (DE). **STÖHR,
Torsten** [DE/DE]; Valentin-Senger-Straße 29, 60389
Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, 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.

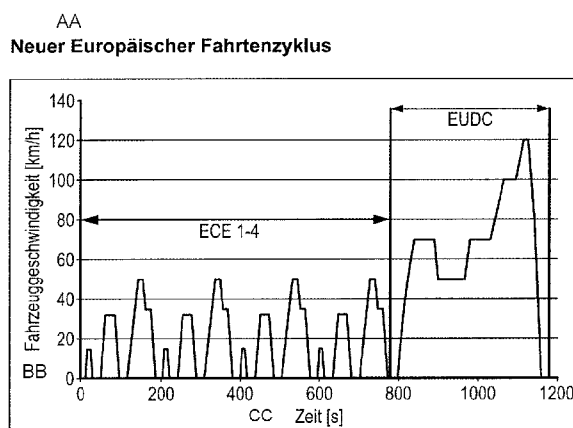
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TRANSMISSION OIL FORMULATION FOR REDUCING FUEL CONSUMPTION

(54) Bezeichnung : GETRIEBEÖLFORMULIERUNG ZUR VERRINGERUNG DES KRAFTSTOFFVERBRAUCHS

Abbildung 1



(57) Abstract: The present invention relates to a
transmission oil formulation comprising a base oil and a
copolymer obtained by radical polymerization from a
monomer composition. The invention also relates to the
use of the transmission oil formulation as transmission oil
for reducing fuel consumption by vehicles.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft
eine Getriebeölformulierung umfassend ein Basisöl und ein
durch radikalische Polymerisation aus einer
Monomierzusammensetzung erhaltenes Copolymer. Die
Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der
Getriebeölformulierung als Getriebeöl zur Verminderung
des Kraftstoffverbrauchs von Fahrzeugen.

ISP Salzbergen GmbH & Co. KG

24-Dec-12

AA New European Driving Cycle
BB Vehicle speed [km/h]
CC Time [s]

WO 2014/170169 A1



Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Getriebeölformulierung zur Verringerung des Kraftstoffverbrauchs

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Getriebeölformulierung mit vorteilhaften Viskositätseigenschaften, durch welche der Kraftstoffverbrauch von Fahrzeugen
5 gesenkt werden kann.

Die Verringerung des Kraftstoffverbrauchs von Fahrzeugen wird aus vielfältigen Gründen immer wichtiger. Neben vielen konstruktiven Verbesserungen an den Fahrzeugen an sich, werden auch Anstrengungen unternommen, die durch die
10 Schmierstoffe, beispielsweise durch Motor- und Getriebeöle, verursachten Planschverluste zu minimieren.

Um dieses Ziel zu erreichen, wird üblicherweise die Frischölviskosität des Schmierstoffes abgesenkt. Für Automatikgetriebeöle wird aus diesem Grund
15 beispielsweise in der DEXRON-VI Spezifikation von General Motors verlangt, dass die kinematische Viskosität von Frischöl bei 100°C maximal 6,4 mm²/s beträgt.

Einer Absenkung der Frischölviskosität sind jedoch Grenzen gesetzt, da eine
20 Verringerung der Viskosität auch zu einer Verringerung der Schmierfilmdicke führt. Eine nicht ausreichende Schmierfilmdicke führt zu erhöhtem Verschleiß und geringerer Lebensdauer der zu schmierenden Maschinenteile. Schlimmstenfalls ist die Schmierfilmdicke so dünn, dass die Oberflächenrauigkeit der Werkstoffe größer ist als die Schmierfilmdicke. Unter diesen Bedingungen treten die
25 Maschinenteile in Punktkontakt, was zu Druck- bzw. Belastungsspitzen in tiefer liegenden Materialsichten und langfristig zu Materialermüdung führt.

Dauerhafte mechanische Belastung führt üblicherweise zu einer Verringerung der Viskosität des Schmierstoffes, da beispielsweise durch die mechanische
30 Beanspruchung polymere Bestandteile des Schmierstoffes zerkleinert werden. Dieser Effekt wird auch als permanenter Scherverlust bezeichnet. Da ein permanenter Scherverlust zur dauerhaften Reduktion der Schmierfilmdicke führt, wird von Schmierstoffen verlangt, dass eine bestimmte Mindestviskosität auch nach langer Belastung nicht unterschritten wird. Ein anerkanntes Verfahren, um

den permanenten Scherverlust eines Schmierstoffes zu charakterisieren, ist der Kegelrollenlagertest nach CEC-L-45-A-99. Für Automatikgetriebeöle wird beispielsweise von der DEXRON-VI Spezifikation eine kinematische Mindestviskosität bei 100°C von 5,5 mm²/s nach 20 h Kegelrollenlagertest
5 vorgegeben.

Um den Kraftstoffverbrauch unter Beibehaltung der Mindestviskosität zu senken, ist es üblich, den Viskositätsindex des Schmierstoffes zu erhöhen. Der Viskositätsindex (VI) beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität eines
10 Schmierstoffes. Schmierstoffe mit einem niedrigen Viskositätsindex zeigen eine stärkere temperaturabhängige Viskositätsänderung als solche mit einem hohen Viskositätsindex. Eine Erhöhung des Viskositätsindex bei gleichbleibender Viskosität bei einer bestimmten Temperatur bedeutet, dass die Viskosität bei tieferen Temperaturen kleiner sind als bei einem vergleichbaren Schmierstoff mit
15 geringerem Viskositätsindex. Die verminderte Viskosität bei tieferen Temperaturen reduziert wiederum die Planschverluste und somit den Kraftstoffverbrauch. Allerdings ist dieser Vorteil auf die Warmlaufphase eines Fahrzeugs begrenzt.

20 Es besteht deswegen ein Interesse, einen Schmierstoff bereitzustellen, durch den der Kraftstoffverbrauch auch bei höheren Betriebstemperaturen reduziert werden kann.

Die Schmierfilmdicke wird nicht ausschließlich durch die Viskosität des
25 Schmierstoffes bestimmt, sondern ist eine Funktion von Viskosität und der relativen Gleit- oder Rollgeschwindigkeit der sich zueinander bewegenden Maschinenteile. Bei gleichbleibender Viskosität steigt die Schmierfilmdicke mit der Geschwindigkeit. Bei hoher Geschwindigkeit würde demnach eine geringere Viskosität des Schmierstoffes genügen, um eine ausreichende Schmierfilmdicke
30 zu gewährleisten. Eine niedrige Viskosität wäre an diesem Betriebspunkt von Vorteil, da durch die reduzierte Fluidreibung weniger Energie verbraucht würde, was zu einer Kraftstoffersparnis führt.

Bei hohen Geschwindigkeiten kommt es durch die dabei auftretenden Scherkräfte üblicherweise automatisch zu einer Verringerung der Viskosität des Schmierstoffes. Dieser sogenannte Scherverlust kann permanent sein, wie er beispielsweise bei dauerhafter mechanischer Belastung von Schmierstoffen auftritt. Der Scherverlust kann jedoch auch temporär sein, so dass sich bei Reduktion der Geschwindigkeit und damit einhergehenden geringeren Scherkräften wieder die ursprüngliche Viskosität einstellt. Der temporäre Scherverlust in Folge von Scherkräften wird auch als Scherverdünnung bezeichnet.

10

Ein idealer Schmierstoff würde demnach eine möglichst ausgeprägte Scherverdünnung aufweisen, um den Kraftstoffverbrauch bei großer Gleit- oder Rollgeschwindigkeit zu verringern. Gleichzeitig würde ein idealer Schmierstoff nur einen kleinen permanenten Scherverlust aufweisen, um die Lebensdauer der Maschinenteile zu maximieren.

15

Die Verbesserung der Schmierstoffeigenschaften erfolgt üblicherweise durch Beimischung von Additiven zu Schmierölen.

20 So ist beispielsweise aus US 5,565,130 und US 5,597,871 bekannt, Kammpolymere auf Basis von z.B. Polybutadien als Viskositätsindexverbesserer einzusetzen. Eine zufriedenstellende Verbesserung des Kraftstoffverbrauchs ist hierbei jedoch nicht offenbart.

25 In der WO 2007/003238 A1 sind öllösliche Kammpolymere auf Basis von Polyolefin-basierten Makromonomeren, insbesondere Polybutadien-basierten Methacrylsäureestern, und C1 bis C10 Alkylmethacrylaten beschrieben. Die Kammpolymere können als Additiv für Schmieröle eingesetzt werden, um Viskositätsindex und Scherstabilität zu verbessern. Eine Verbesserung von Traktionskoeffizient und Kraftstoffverbrauch ist jedoch nicht offenbart.

30

Die WO 2009/007147 A1 offenbart die Verwendung von Kammpolymeren auf Basis von Polyolefin-basierten Makromonomeren, insbesondere Polybutadien-basierten Methacrylsäureestern, und C1 bis C10 Alkylmethacrylaten zur

Verbesserung des Kraftstoffverbrauchs von Fahrzeugen. Allerdings sind die Kammppolymere nur als Additive für Motoröl offenbart.

- 5 Aus der WO 2010/102903 A1 ist die Verwendung von Kammppolymeren als Antifatigue-Additiv für Getriebe-, Motor- und Hydrauliköle offenbart. Allerdings ist keine Verringerung des Kraftstoffverbrauchs beschrieben.

- 10 Die DE 10 2009 001 447 A1 beschreibt die Verwendung von Kammppolymeren zur Verbesserung des Lasttragevermögens von Hydraulikölen mit hohem Viskositätsindex. Ein hoher Viskositätsindex und damit verbunden höhere Viskositäten der Formulierung bei Betriebstemperaturen von ca. 80°C bei gegebenem ISO-Grad, ermöglicht die Verringerung des Kraftstoffverbrauchs in Hydrauliksystemen. Dabei ist vor allem die Verbesserung der volumetrischen Effizienz der Hydrauliksysteme von Bedeutung. Diese wird durch höhere
- 15 Schmierstoffviskositäten günstig beeinflusst, da hierdurch Leckströmungen in der Hydraulikpumpe minimiert werden. Die Verbesserung der volumetrischen Effizienz geht jedoch mit einer verringerten mechanischen Effizienz einher. Bei Getriebeölen ist jedoch die mechanische Effizienz entscheidend, weswegen im Getriebeölbereich niedrige Viskositäten und insbesondere niedrige
- 20 Traktionskoeffizienten des Schmieröls erforderlich sind. Daher lässt die Entwicklung von energieeffizienten Hydraulikölen keine Rückschlüsse auf die Entwicklung von Getriebeölen zu.

- 25 Die WO 2012/025901 A1 offenbart die Verwendung von Kammppolymeren in Schmiermitteln in Kombination mit bestimmten Reibungsmodifizierern. Speziell auf die Anforderungen von Getriebeölen abgestimmte Kombinationen von Kammppolymeren und Basisölen werden nicht offenbart.

- 30 Da die Eigenschaften der im Stand der Technik offenbarten Schmierstoffe in Bezug auf den Einsatz als Getriebeöl und mit Hinblick auf die Verringerung des Kraftstoffverbrauchs noch nicht zufriedenstellend sind, ist es Ziel der vorliegenden Erfindung eine Getriebeölformulierung zur Verfügung zu stellen, die eine kinematische Mindestviskosität bei 100°C von 5,5 mm²/s gemäß ASTM D445 nach 20 h Kegelrollenlagertest CEC-L-45-A-99 und gleichzeitig eine große

Scherverdünnung aufweist. Zudem soll die kinematische Frischölviskosität bei 100°C maximal 6,4 mm²/s gemäß ASTM D445 und bevorzugt ungefähr 6,0 mm²/s betragen. Die Getriebeölformulierung soll außerdem einen großen Viskositätsindex aufweisen, bevorzugt einen Viskositätsindex von größer als 180 gemäß ASTM D2270, besonders bevorzugt größer als 190.

Darüber hinaus sollte die Getriebeölformulierung einen geringen Traktionskoeffizienten aufweisen. Der Traktionskoeffizient ist die Kraft, die zum Bewegen einer Last erforderlich ist, dividiert durch die Last. Die Zahl des Koeffizienten drückt aus, wie leicht ein Schmierstofffilm geschert wird. Getriebeöle haben idealerweise einen niedrigen Traktionskoeffizienten, weil bei niedrigem Traktionskoeffizient weniger Energie aufgrund von Schmierstoff-Scherung verbraucht wird.

- 15 Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Getriebeölformulierung umfassend
- (i) ein Basisöl mit einer kinematischen Viskosität bei 100°C von wenigstens 1,5 mm²/s gemäß ASTM D445 und einen Aromatengehalt von weniger als 15 Gewichts-% gemäß ASTM D 2007; und
 - (ii) ein durch radikalische Polymerisation aus einer Monomierzusammensetzung erhaltenes Copolymer, wobei die Monomierzusammensetzung die folgenden Monomere umfasst:
- (A) 30 bis 50 Gewichts-% eines Esters von (Meth)acrylsäure und einem hydroxylierten hydrierten Polybutadien, wobei das hydroxylierte hydrierte Polybutadien eine zahlengemittelte Molmasse M_n gemäß DIN 55672-1 von 4000 bis 6000 g/mol aufweist;
 - (B1) 0,2 bis 50 Gewichts-% Methyl(meth)acrylat;
 - (B2) 0,2 bis 50 Gewichts-% Butyl(meth)acrylat;
 - (B3) 0,2 bis 5 Gewichts-% C5-C30 Alkyl-(meth)acrylate;
 - (C) 10 bis 50 Gewichts-% Styrolmonomere mit 8 bis 17 Kohlenstoffatomen; und
 - 30 (D) 0 bis 5 Gewichts-% weitere radikalisch polymerisierbare Comonomere, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Monomere (B1), (B2) und (B3) mindestens 10 Gewichts-% beträgt.

Dabei beziehen sich die angegebenen Gewichtsanteile der Komponenten (A) bis (D) auf das Gesamtgewicht der Monomierzusammensetzung.

In einer bevorzugten Ausführungsform ergänzen sich die Anteile der
5 Komponenten (A) bis (D) zu 100 Gewichts-%.

Besonders bevorzugt beträgt die Summe der Gewichtsanteile der Monomere (B1) bis (B3) mindestens 15 Gewichts-%, am meisten bevorzugt 15 bis 45 Gewichts-%.

10

Die erfindungsgemäße Getriebeölformulierung erfüllt die genannten Voraussetzung hinsichtlich Frischölviskosität, Mindestviskosität nach Kegelrollenlagertest und Viskositätsindex. Darüber hinaus weist die erfindungsgemäße Getriebeölformulierung einen vorteilhaften temporären
15 Scherverlust in Folge von Scherkräften auf.

20

Überraschenderweise wurde außerdem gefunden, dass die erfindungsgemäße Kombination eines Basisöls mit geringem Aromatengehalt mit dem beschriebenen Copolymer zu einer Verringerung des Traktionskoeffizienten der
Getriebeölformulierung führt.

25

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Getriebeölformulierung führt zudem zu einer Verringerung des Kraftstoffverbrauchs bei einem Fahrzeug-Rollenprüfstandstest, wobei dieser Effekt nicht nur während der Kaltstartphase
sondern auch nach Erwärmung der Getriebeölformulierung zu beobachten ist.

30

Das erfindungsgemäß als Komponente (ii) der Getriebeölformulierung einzusetzende Copolymer kann über radikalische Polymerisation der genannten Monomere erhalten werden. Hierbei werden bevorzugt die Doppelbindungen der ethylenisch ungesättigten Gruppen und Vinylgruppen der genannten Monomere unter Bildung von kovalenten Bindungen zwischen den Monomeren geöffnet. Das dabei entstehende Copolymer stellt ein Kammpolymer dar.

Ein Kammpolymer im Sinne dieser Erfindung umfasst ein erstes Polymer, das auch als Rückgrat oder Hauptkette bezeichnet wird, und eine Vielzahl von weiteren Polymeren, die als Seitenketten bezeichnet werden und kovalent an das Rückgrat gebunden sind. Im vorliegenden Fall wird das Rückgrat des

- 5 Kammpolymers durch die miteinander verknüpften ungesättigten Gruppen der genannten Monomere gebildet. Die Estergruppen der (Meth)acrylsäurester, die Phenylreste der Styrolmonomere, sowie die Substituenten der weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomere bilden die Seitenketten des Kammpolymers.

10

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Styrolmonomeren mit 8 bis 17 Kohlenstoffatomen handelt es sich um Styrol und substituiertes Styrol. Beispiele für Styrolmonomere mit 8 bis 17 Kohlenstoffatomen sind Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole. Besonders bevorzugt handelt es sich um unsubstituiertes Styrol.

- 20 Bevorzugt umfasst die Monomerzusammensetzung 10-45 Gewichts-% Styrolmonomere mit 8 bis 17 Kohlenstoffatomen.

Der Begriff „(Meth)acrylsäure“ bezeichnet Acrylsäure, Methacrylsäure, sowie Mischungen von Acryl- und Methacrylsäure. Der Begriff „(Meth)acrylat“

- 25 bezeichnet Ester von Acrylsäure, Ester von Methacrylsäure oder Mischungen von Estern von Acrylsäure und Methacrylsäure.

Bevorzugt umfasst die Monomerenzusammensetzung als Monomer (B1) 0,2 bis 45 Gewichts-% Methylmethacrylat. Ebenso bevorzugt umfasst die

- 30 Monomerenzusammensetzung als Monomer (B2) 0,2 bis 45 Gewichts-% Butylmethacrylat und/oder Butylacrylat, besonders bevorzugt n-Butylmethacrylat und/oder n-Butylacrylat.

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden C5 bis C30 Alkyl-(meth)acrylaten handelt es sich um Ester von (Meth)acrylsäure und Alkoholen mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen. Der Begriff „C5 bis C30 Alkyl-(meth)acrylate“ umfasst dabei einzelne (Meth)acrylsäureester mit einem Alkohol bestimmter Länge, ebenso wie
5 Mischungen von (Meth)acrylsäureestern mit Alkoholen unterschiedlicher Länge.

Zu den geeigneten C5 bis C30 Alkyl-(meth)acrylaten gehören beispielsweise Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, 2-tert-Butylheptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-
10 isoPropylheptyl(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, Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-
15 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, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetratriacontyl(meth)acrylat.

20

Besonders bevorzugte C5 bis C30 Alkyl-(meth)acrylate sind Methacrylsäureester eines linearen C12 bis C14 Alkoholgemisches (C12 bis C14 Alkylmethacrylat).

Das erfindungsgemäß einzusetzende hydroxylierte hydrierte Polybutadien weist
25 eine zahlengemittelte Molmasse M_n von 4000 bis 6000 g/mol auf, bevorzugt 4000 bis 5000 g/mol. Auf Grund ihrer hohen Molmasse werden die hydroxylierten hydrierten Polybutadiene im Rahmen dieser Erfindung auch als Makroalkohol bezeichnet.

30 Die zahlengemittelte Molmasse M_n wird durch Größenausschlusschromatographie unter Verwendung kommerziell erhältlicher Polybutadienstandards bestimmt. Die Bestimmung erfolgt gemäß DIN 55672-1 durch Gelpermeationschromatographie mit THF als Eluent.

Bevorzugt weist das hydroxylierte hydrierte Polybutadien einen Hydrierungsgrad von mindestens 99 % auf. Als Maß für den Hydrierungsgrad kann am erfindungsgemäßen Copolymer stattdessen auch die Iodzahl bestimmt werden. Als Iodzahl wird die Menge in Gramm Iod bezeichnet, die an 100 g Copolymer addiert werden kann. Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Copolymer eine Iodzahl von maximal 5 g Iod pro 100 g Copolymer auf. Die Iodzahl wird bestimmt durch die Methode nach Wijs gemäß DIN 53241-1:1995-05.

Bevorzugte hydroxylierte hydrierten Polybutadienen können gemäß GB 2270317 erhalten werden.

Hydroxylierte hydrierte Polybutadiene sind zum Teil auch kommerziell erhältlich. Zu den kommerziell hydroxylierten hydrierten Polybutadienen zählt beispielsweise Kraton Liquid® L-1203, ein zu etwa 98 Gewichts-% OH-funktionalisiertes hydriertes Polybutadien (auch Olefincopolymer OCP genannt) mit etwa je 50 % 1,2-Wiederholungseinheiten und 1,4-Wiederholungseinheiten von $M_n=4200\text{g/mol}$, der Kraton Polymers GmbH (Eschborn, Deutschland). Weiterer Anbieter geeigneter Alkohole auf Basis von hydriertem Polybutadien ist Cray Valley (Paris) als Tochter der Total (Paris) bzw. der Sartomer Company (Exton/PA/USA).

Bevorzugt sind monohydroxylierte hydrierte Polybutadiene. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem hydroxylierten hydrierten Polybutadien um ein hydroxyethyl- oder hydroxypropylterminiertes, hydriertes Polybutadien. Besonders bevorzugt sind hydroxypropylterminierte Polybutadiene.

Diese monohydroxylierten hydrierten Polybutadiene können dargestellt werden, indem zunächst Butadienmonomere durch anionische Polymerisation zu Polybutadien umgesetzt werden. Anschließend kann durch Reaktion der Polybutadienmonomere mit Ethylenoxid oder Propylenoxid ein hydroxyfunktionalisiertes Polybutadien hergestellt werden. Dieses hydroxylierte Polybutadien kann in Gegenwart eines geeigneten Übergangsmetallkatalysators hydriert werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Ester von (Meth)acrylsäure und einem beschriebenen hydroxylierten hydrierten Polybutadien werden auf Grund ihrer hohen Molmasse im Rahmen dieser Erfindung auch als Makromonomere bezeichnet

5

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Makromonomere können durch Umesterung von Alkyl(meth)acrylaten dargestellt werden. Dabei wird durch Reaktion des Alkyl(meth)acrylaten mit dem hydroxylierten hydrierten Polybutadien der erfindungsgemäße Ester gebildet. Bevorzugt wird dabei Methyl(meth)acrylat oder Ethyl(meth)acrylat als Edukt eingesetzt.

10

Diese Umesterung ist weithin bekannt. Beispielsweise kann hierfür ein heterogenes Katalysatorsystem, wie Lithiumhydroxid/Calciumoxid-Mischung (LiOH/CaO), reines Lithiumhydroxid (LiOH), Lithiummethanolat (LiOMe) oder Natriummethanolat (NaOMe) oder ein homogenes Katalysatorsystem wie das Isopropyltitanat ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) oder das Dioctylzinnoxid ($\text{Sn}(\text{OCt})_2\text{O}$) eingesetzt werden. Die Umsetzung stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar. Daher wird üblicherweise der freigesetzte niedermolekulare Alkohol beispielsweise durch Destillation entfernt.

15

20

Des Weiteren können die Makromonomere durch eine direkte Veresterung ausgehend beispielsweise von (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureanhydrid, bevorzugt unter saurer Katalyse durch p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure oder aus der freien Methacrylsäure durch die DCC-Methode (Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

25

Darüber hinaus kann das vorliegende hydroxylierte hydrierte Polybutadien durch Umsatz mit einem Säurechlorid wie dem (Meth)acrylsäurechlorid in einen Ester überführt werden.

30

Bevorzugt werden bei den zuvor dargelegten Herstellungen der erfindungsgemäßen Ester Polymerisationsinhibitoren wie z.B. das 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-oxyl-Radikal und/oder Hydrochinonmonomethylether eingesetzt.

Die erfindungsgemäße einzusetzenden Makromonomere sind zum Teil auch kommerziell erhältlich, wie zum Beispiel das aus dem Kraton Liquid® L-1203 hergestellte Kraton Liquid® L-1253, ein zu etwa 96wt% Methacrylat-

- 5 funktionalisiertes hydriertes Polybutadien mit etwa je 50% 1,2-Wiederholungseinheiten und 1,4-Wiederholungseinheiten, der Kraton Polymers GmbH (Eschborn, Deutschland). Die Synthese des Kraton® L-1253 erfolgt ebenfalls gemäß GB 2270317.

- 10 Die erfindungsgemäße Monomerzusammensetzung kann als Monomer (D) bis zu 5 Gewichts-% weitere radikalisch polymerisierbare Comonomere umfassen. Bevorzugt umfasst die Monomerzusammensetzung als Komponente (D) 0,2 bis 5 Gewichts-% weitere radikalisch polymerisierbare Comonomere.
- 15 Monomer (D) umfasst dabei nicht die bereits als Monomere (A) bis (C) beschriebenen Verbindungen.

- Die weiteren Comonomere, welche sich als Comonomere zur Herstellung von Copolymeren durch radikalische Polymerisation eignen, sind dem Fachmann
- 20 bekannt. Geeignete Monomere sind beispielsweise in der WO 2010/102903 oder in Mortier, Roy M., Malcolm F. Fox, und Stefan T. Orszulik, „Chemistry and technology of lubricants“ (Springer Science+ Business Media, 2010) beschrieben.

- In einer bevorzugten Ausführungsform werden die weiteren radikalisch
- 25 polymerisierbaren Comonomere aus der Gruppe bestehend aus Maleinsäureanhydrid, (Di)alkylfumaraten, (Di)alkylmaleinaten, Aminoalkyl(meth)acrylaten, Aminoalkyl(meth)acrylamiden, Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, carbonylhaltigen (Meth)acrylaten, heterocyclischen (Meth)acrylaten, heterocyclischen Vinylverbindungen und Mischungen daraus
- 30 ausgewählt. Dabei ist insbesondere die Verwendung von Aminoalkyl(meth)acrylamiden von Vorteil.

Wird Maleinsäureanhydrid als Monomer eingesetzt, kann dieses nach Polymerisation mit primären oder sekundären Aminen umgesetzt werden. Solche

Verfahren sind beispielsweise in WO 2007/070845 und DE 10 2007 031 247 beschrieben. Dabei sind primäre Amine besonders bevorzugt. Geeignete Amine für diesen Zweck sind beispielsweise N,N-Dimethylaminopropylamin, N-Morpholinopropylamin und N-Phenyl-1,4-phenylendiamin.

5

Die Schreibweise (Di)alkylfumarat bzw. (Di)alkylmaleinat bedeutet, dass Monoester, Diester sowie Mischungen von Estern der Fumarsäure bzw. der Maleinsäure eingesetzt werden können.

- 10 Geeignete (Di)alkylfumarate sind unter anderem Monomethylfumarat, Dimethylfumarat, Monoethylfumarat, Diethylfumarat, Methylethylfumarat, Monobutylfumarat, Dibutylfumarat, Dipentylfumarat und Dihexylfumarat. Bevorzugte (Di)alkylfumarate umfassen 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jeder der Alkoholgruppen. Die
- 15 Alkoholgruppen können hierbei linear oder verzweigt sein.

- Geeignete (Di)alkylmaleate sind unter anderem Monomethylmaleat, Dimethylmaleat, Monoethylmaleat, Diethylmaleat, Methylethylmaleat, Monobutylmaleat, Dibutylmaleat. Bevorzugte (Di)alkylmaleate umfassen 1 bis 10,
- 20 bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jeder der Alkoholgruppen. Die Alkoholgruppen können hierbei linear oder verzweigt sein.

- Geeignete Aminoalkyl(meth)acrylate sind beispielsweise N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopentyl(meth)acrylat und N,N-Dibutylaminohexadecyl(meth)acrylat.
- 25

Ein geeignetes Aminoalkyl(meth)acrylamid ist beispielsweise N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid.

- 30 Geeignete Hydroxyalkyl(meth)acrylate sind unter anderem 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat und 1,10-Decandiol(meth)acrylat.

Geeignete carbonylhaltige (Meth)acrylate sind beispielsweise 2-Carboxyethyl(meth)acrylat, Carboxymethyl(meth)acrylat, Oxazolidinylethyl(meth)acrylat, N-(Methacryloyloxy)formamid, Acetonyl(meth)acrylat, Bernsteinsäure-mono-2-(meth)acryloyloxyethylester, N-
 5 (Meth)acryloylmorpholin, N-(Meth)acryloyl-2-pyrrolidinon, N-(2-(Meth)acryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon, N-(3-(Meth)acryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon, N-(2-(Meth)acryloyloxypentadecyl)-2-pyrrolidinon, N-(3-(Meth)acryloyloxyheptadecyl)-2-pyrrolidinon, N-(2-(Meth)acryloyloxyethyl)ethylenharnstoff und 2-Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat

10

Geeignete heterocyclische (Meth)acrylate sind unter anderem 2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat, 2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat, 1-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon, N-Methacryloylmorpholin, N-Methacryloyl-2-pyrrolidinon, N-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon und N-(3-
 15 Methacryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon.

Geeignete heterocyclische Vinylverbindungen sind beispielsweise 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-
 20 Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole.

Das erfindungsgemäß einzusetzende Copolymer kann anhand seines molaren
 25 Verzweigungsgrads („f-branch“) charakterisiert werden. Als molarer Verzweigungsgrad wird dabei der prozentuale Anteil in Mol-% der eingesetzten Makromonomere (Komponente (A)) bezogen auf die gesamte Stoffmenge aller Monomere in der Monomerzusammensetzung bezeichnet. Die Stoffmenge der eingesetzten Makromonomere wird auf Grundlage der zahlengemittelten
 30 Molmasse M_n der Makromonomere berechnet. Die Berechnung des Verzweigungsgrades ist ausführlich in WO 2007/003238 A1, insbesondere auf den Seiten 13 und 14, auf die hier explizit Bezug genommen wird, beschrieben.

Das erfindungsgemäß einzusetzende Copolymer weist bevorzugt einen molaren Verzweigungsgrad von 1,0 bis 3,1 Mol-%, besonders bevorzugt 1,2 bis 2,8 und, am meisten bevorzugt 1,4 bis 1,8 Mol-% auf.

- 5 Die Herstellung des erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymers kann durch freie radikalische Polymerisation und durch verwandte Verfahren der kontrollierten radikalischen Polymerisation, wie beispielsweise ATRP (=Atom Transfer Radical Polymerisation) oder RAFT (=Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) erfolgen.

10

Die übliche freie radikalische Polymerisation ist u.a. in Ullmanns's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition dargelegt. Im Allgemeinen werden hierzu ein Polymerisationsinitiator sowie gegebenenfalls ein Kettenüberträger eingesetzt.

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

Das ATRP-Verfahren ist an sich bekannt. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um eine "lebende" radikalische Polymerisation handelt, ohne dass durch die Beschreibung des Mechanismus eine Beschränkung erfolgen soll. In diesen

Verfahren wird eine Übergangsmetallverbindung mit einer Verbindung umgesetzt, welche eine übertragbare Atomgruppe aufweist. Hierbei wird die übertragbare Atomgruppe auf die Übergangsmetallverbindung transferiert, wodurch das Metall oxidiert wird. Bei dieser Reaktion bildet sich ein Radikal, das an ethylenische
5 Gruppen addiert. Die Übertragung der Atomgruppe auf die Übergangsmetallverbindung ist jedoch reversibel, so dass die Atomgruppe auf die wachsende Polymerkette rückübertragen wird, wodurch ein kontrolliertes Polymerisationssystem gebildet wird. Dementsprechend kann der Aufbau des Polymeren, das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung gesteuert
10 werden.

Diese Reaktionsführung wird beispielsweise von J-S. Wang, et al., J.Am.Chem.Soc, vol.117, p.5614-5615 (1995), von Matyjaszewski, Macromolecules, vol.28, p.7901-7910 (1995) beschrieben. Darüber hinaus
15 offenbaren die Patentanmeldungen WO 96/30421 , WO 97/47661 , WO 97/18247, WO 98/40415 und WO 99/10387 Varianten der zuvor erläuterten ATRP. Des Weiteren können die erfindungsgemässen Polymere beispielsweise auch über RAFT-Methoden erhalten werden. Dieses Verfahren ist beispielsweise in WO 98/01478 und WO 2004/083169 ausführlich dargestellt.

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

25 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,
30 beispielsweise Toluol oder Xylol eingesetzt werden können.

Neben einer zuvor dargelegten radikalischen Copolymerisation der beschriebenen Monomere können die erfindungsgemässen Copolymere auch durch polymeranaloge Umsetzungen erhalten werden.

Hierbei wird zunächst auf bekannte Weise ein Polymer aus niedermolekularen Monomeren hergestellt, welches anschliessend umgesetzt wird. Hierbei kann das Rückgrat des Copolymers aus ein reaktiven Monomeren wie

- 5 Maleinsäureanhydrid, Methacrylsäure oder aber Glycidylmethacrylat und anderen inreaktiven kurzkettigen Rückgratmonomeren synthetisiert werden. Hierbei können die zuvor dargelegten Initiatorsysteme wie t-Butylperbenzoat oder t-Butylper-2-ethylhexanoat und Regler wie n-Dodecylmercaptan Verwendung finden.
- 10 In einem weiteren Schritt können, beispielsweise in einer Alkoholyse oder Aminolyse, die Seitenketten, welche auch als Arme bezeichnet werden, generiert werden. Hierbei können die zuvor dargelegten hydroxylierten, hydrierten Polybutadiene eingesetzt werden.
- 15 Die Umsetzung des zunächst gebildeten Rückgratpolymeren mit Makroalkoholen entspricht im Wesentlichen den zuvor im Zusammenhang mit der Synthese der Makromonomere dargelegten Umsetzungen der Makroalkohole mit niedermolekularen Verbindungen.
- 20 So können die Makroalkohole mit den vorliegenden Maleinsäureanhydrid- oder Methacrylsäure-Funktionalitäten im Rückgratpolymer unter Katalyse z.B. durch p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure, verknüpft werden. Durch Zugabe von niedermolekularen Alkoholen und/oder Aminen wie n-Butanol oder N-(3-Aminopropyl)-morpholin wird diese polymeranaloge Reaktion insbesondere bei
- 25 Maleinsäureanhydrid-Rückgraten zu vollständigen Umsätzen geführt.

Bei Glycidylfunktionalitäten im Rückgrat kann eine Addition des Makroalkohols durchgeführt werden, so dass Kammpolymere entstehen.

- 30 Des Weiteren können die Makroalkohole durch eine polymeranaloge Alkoholyse mit einem Rückgrat, das kurzkettige Esterfunktionalitäten enthält, umgesetzt werden, um Kammpolymere zu generieren.

Neben der Umsetzung des Rückgratpolymers mit makromolekularen Verbindungen können geeignet funktionalisierte Polymere, die durch Umsetzung von niedermolekularen Monomeren erhalten wurden, mit weiteren niedermolekularen Monomeren unter Bildung von Kammpolymeren umgesetzt werden. Hierbei weist das zunächst hergestellte Rückgratpolymere mehrere Funktionalitäten auf, die als Initiatoren von multiplen Pfropfpolymerisationen dienen.

So kann eine multiple kationische Polymerisation von iso-Buten initiiert werden, die zu Kammpolymeren mit Polyolefin-Seitenarmen führt. Geeignet sind für derartige Pfroftcopolymerisationen auch die zuvor dargelegten ATRP- und/oder RAFT-Verfahren, um Kammpolymere mit einer definierter Architektur zu erhalten.

Die erfindungsgemäße Getriebeölformulierung enthält als Komponente (i) ein Basisöl. Dieses Basisöl hat eine kinematische Viskosität bei 100°C von wenigstens 1,5 mm²/s gemäß ASTM D445 und einen Aromatengehalt von weniger als 15 Gewichts-% gemäß ASTM D 2007.

Die kinematische Viskosität bei 100°C bevorzugt 2 mm²/s, besonders bevorzugt 3 mm²/s gemäß ASTM D445

Der Aromatengehalt des Basisöls bezeichnet den Anteil in Gewichts-% bezogen auf das Gewicht des Öls an Verbindungen, die mindestens ein aromatisches Strukturelement aufweisen, und wird gemäß ASTM D 2007 durch Gelabsorptionschromatographie bestimmt. Bevorzugt beträgt der Aromatengehalt gemäß ASTM D 2007 weniger als 10 Gewichts-%, bevorzugt weniger als 5 Gewichts-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Basisöl zudem durch einen geringen Anteil aromatischer Kohlenstoffatome von höchstens 2 %, bevorzugt höchstens 0,5 %, besonders bevorzugt höchsten 0,1 % gekennzeichnet.

Der Anteil aromatischer Kohlenstoffatome wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung durch Infrarotspektroskopie nach der Methode von G. Brandes

bestimmt. Diese Methode wurde von G. Brandes in „Die Strukturgruppen von Erdölfraktionen I. Mitteilung: Die Strukturgruppenanalyse mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie“, Brennstoff-Chemie 37 (17/18), 263 (1956), eingehend beschrieben. Demnach wird die Menge an aromatischen Kohlenstoffatomen C_A anhand der Absorptionsbande bei 1610 cm^{-1} und die Menge an paraffinischen Kohlenstoffatomen C_P anhand der Bande bei 720 cm^{-1} bestimmt. Zur Kalibrierung werden mehrere Öle mit unterschiedlichem Aromaten- bzw. Paraffingehalt gemessen und nach der Methode von Brandes C_A und C_P bestimmt. Die Menge an naphthenischen Kohlenstoffatomen C_N ergibt sich aus der Differenz zu 100%, da Naphtenen keine charakteristische Absorption zugeordnet werden kann.

Dabei hat sich überraschenderweise gezeigt, dass insbesondere die Kombination des erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymers mit einem Basisöl mit geringem Anteil aromatischer Kohlenstoffatome bzw. einem geringen Aromatengehalt zu einer Verringerung des Traktionskoeffizienten führt.

Ein Basisöl ist üblicherweise definiert als ein Öl mit einem Siedpunkt zwischen 260 und 566°C (500 und 1050 F), bestehend aus Kohlenwasserstoffen mit 18 bis 40 Kohlenstoffatomen. Bei dem erfindungsgemäß einzusetzenden Basisöl kann es sich um ein Mineralöl, ein synthetisches Öl oder ein natürliches Öl handeln. Ebenso können Mischungen verschiedener Basisöle eingesetzt werden. Diese Öle sind allgemein bekannt.

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 Steinkohle oder Braunkohle ist ebenfalls möglich. Dementsprechend weisen Mineralöle, je nach Herkunft unterschiedliche Anteile an aromatischen, cyclischen, verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffen auf.

Eine Reduktion des Aromatengehalts von Mineralölen kann durch Wasserstoffbehandlung der Mineralöle erzielt werden. Hierbei werden in durch Hydrierung aromatische Anteile reduziert und naphthenische Anteile aufgebaut.

5

Synthetische Öle umfassen unter anderem organische Ester, beispielsweise Diester und Polyester, Polyalkylenglykole, Polyether, synthetische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Polyolefine, von denen Polyalphaolefine (PAO) bevorzugt sind, Silikonöle und Perfluoralkylether. Darüber können synthetische

10 Basisöle mit Herkunft aus gas to liquid (GTL), coal to liquid (CTL) oder biomass to liquid (BTL) Prozessen eingesetzt werden. Sie sind meist etwas teurer als die mineralischen Öle, haben aber Vorteile hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit.

Natürliche Öle sind tierische oder pflanzliche Öle, wie beispielsweise Klauenöle

15 oder Jojobaöle.

Basisöle für Schmierölformulierungen werden gemäß dem American Petroleum Institute (API) in Abhängigkeit von von Sättigungsgrad, Schwefelgehalt und Viskositätsindex in Gruppen eingeteilt (API 1509, Annex E - API Base Oil

20 Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils, September 2011). 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

25 zusammengefasst.

Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäß einzusetzende Basisöl ein Gruppe III Öl gemäß der Definition des American Petroleum Institute, da die Kombination des erfindungsgemäßen Copolymers mit einem Gruppe III Öl zu einer

30 besonderen Verringerung des Traktionskoeffizienten der Getriebeölformulierung führt. Ein Gruppe III Öl weist einen Viskositätsindex gemäß ASTM D2270 von mindestens 120, einen Anteil gesättigter Verbindungen gemäß ASTM D 2007 von mindestens 90 %, einen Aromatengehalt gemäß ASTM D 2007 von weniger als 10 Gewichts-% und einen Schwefelanteil gemäß einer der Normen ASTM D1552,

D2622, D3120, D4294 und D4927 von höchstens 0,03 % auf (API 1509, Annex E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils, September 2011). Erfindungsgemäß einzusetzende Gruppe III Öle weisen zudem die oben genannte kinematische Viskosität auf.

5

Die erfindungsgemäße Getriebeölformulierung umfasst bevorzugt 60 bis 99,9 Gewichts-% Basisöl (Komponente (i)) bezogen auf das Gesamtgewicht der Getriebeölformulierung, bevorzugt 60 bis 90 Gewichts-%, besonders bevorzugt 70 bis 80 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Getriebeölformulierung.

10

Die Konzentration des Copolymers (Komponente (ii)) in der Getriebeölformulierung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Getriebeölformulierung, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 - 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 - 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Getriebeölformulierung.

15

In einer bestimmten Ausführungsform ergänzen sich die Anteile der Komponenten (i) und (ii) zu 100 Gewichts-%.

20

Die erfindungsgemäße Getriebeölformulierung kann außerdem als Komponente (iii) ein zweites Polymer ausgewählt aus der Gruppe der hydrierten Polybutadiene, hydroxylierten hydrierten Polybutadiene oder deren (Meth)acrylsäureester, Polyalkyl(meth)acrylate und Mischungen daraus umfassen. Bevorzugt umfasst die Getriebeölformulierung 0 bis 3 Gewichts-% Komponente (iii) bezogen auf das Gesamtgewicht der Getriebeölformulierung, bevorzugt 0,005 bis 2 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Getriebeölformulierung.

25

Die hydrierten Polybutadiene und die hydroxylierten hydrierten Polybutadiene bzw. deren Methacrylsäureester weisen bevorzugt eine zahlengemittelte Molmasse von M_n von 4000 bis 6000 g/mol auf. Bei den hydroxylierten hydrierten Polybutadienen kann es sich beispielsweise um die beschriebenen hydroxylierten hydrierten Polybutadiene, insbesondere um hydroxyethyl- oder

30

hydroxypropylterminiertes, hydriertes Polybutadien oder um deren (Meth)acrylsäureester handeln. Bei den Polyalkyl(meth)acrylaten kann es sich beispielsweise um Polymerisationsprodukte der beschriebenen (Meth)acrylsäureester handeln.

5

Für den Fall, dass die Getriebeölformulierung Komponente (iii) enthält, können sich die Gewichtsanteile der Komponenten (i), (ii) und (iii) zu 100 Gewichts-% ergänzen.

- 10 Die erfindungsgemäße Getriebeölformulierung kann ferner als Komponente (iv) weitere Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dispergiermitteln, Entschäumern, Detergentien, Antioxidationsmitteln, Verschleißschutzadditiven, Extremdruckadditiven, Reibwertveränderer, Korrosionsschutz-Additiven Farbstoffen und Mischungen davon enthalten.

15

Bevorzugt beträgt die Gesamtkonzentration an Additiven bis zu 20 Gewichts-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 15 Gewichts-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Getriebeölformulierung.

- Dispergiermittel (auch borierte) werden bevorzugt in einer Konzentration von 0 bis
20 5 Gewichts-%, Detergentien in einer Konzentration von 0,05 bis 3 Gewichts-%, Korrosionsschutz-Additive in einer Konzentration von 0,05 bis 2 Gewichts-%, Reibwertveränderer in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Gewichts-%, Verschleißschutz- und Extremdruck-Additive in einer Konzentration von jeweils 0,1 bis 3 Gewichts-%, Antioxidantien in einer Konzentration von 0,5 bis 1,5
25 Gewichts-%, Entschäumer in einer Konzentration von 10 bis 2500 ppm und Farbstoffe in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Gewichts-% eingesetzt. Die Konzentration bezieht sich jeweils auf das Gesamtgewicht der Getriebeölformulierung.

- 30 Je nach Zusammensetzung können sich die Gewichtsanteile der Komponenten (i), (ii), (iii) und (iv) bzw. (i), (ii) und (iv) zu 100 Gewichts-% ergänzen.

Zweckmäßige Dispergiermittel umfassen unter anderem Poly(isobutylen)-Derivate, z.B. Poly(isobutylene)-Succinimide (PIBSI), auch borierte PIBSI; EthylenPropylen-Oligomere mit N/O-Funktionalitäten.

- 5 Zu den bevorzugten Detergentien gehören unter anderem Metallenthaltende Verbindungen, wie zum Beispiel Phenolate; Salicylate; Thiophosphonate, insbesondere Thiopyrophosphonate, Thiophosphonate und Phosphonate; Sulfonate und Carbonate. Als Metal können diese Verbindungen insbesondere Calcium, Magnesium und Barium enthalten. Diese Verbindungen können
- 10 bevorzugt neutral oder überbasisch eingesetzt werden.

- Zu den geeigneten Antioxidationsmitteln 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-tertbutylphenol);
- 15 aromatische Amine, insbesondere alkylierte Diphenylamine, N-Phenyl-1 - naphthylamin (PNA), polymeres 2,2,4-Trimethyldihydrochinon (TMQ); Verbindungen enthaltend Schwefel und Phosphor, wie zum Beispiel Metaldithiophosphate, z.B. Zinkdithiophosphate (ZnDTP), „OOS-Triester“ = Reaktionsprodukte von Dithiophosphorsäure mit aktivierten Doppelbindungen aus
- 20 Olefinen, Cyclopentadien, Norbornadien, α -Pinen, Polybuten, Acrylsäureestern, Maleinsäureestern (aschefrei bei Verbrennung); Organoschwefelverbindungen, wie zum Beispiel Dialkylsulfide, Diarylsulfide, Polysulfide, modifizierte Thiole, Thiophenderivate, Xanthate, Thioglycole, Thioaldehyde, schwefelenthaltende Carbonsäuren; heterocyclische Schwefel/Stickstoff-Verbindungen, insbesondere
- 25 Dialkyldimercaptothiadiazole, 2-Mercaptobenzimidazole; Zink- und Methylen-bis(dialkyldithiocarbamat); Organophosphorverbindungen, wie zum Beispiel Triaryl- und Trialkylphosphite; Organokupferverbindungen sowie überbasische Calcium- und Magnesium-basierte Phenolate und Salicylate.

- 30 Zu den bevorzugten Verschleisschutz und Extremdruckadditiven gehören unter anderem Phosphorverbindungen, wie zum Beispiel Trialkylphosphate, Triarylphosphate, z.B. Tricresylphosphat, Amin-neutralisierte Mono- und Dialkylphosphorsäureester, Ethoxylierte Mono- und Dialkylphosphorsäureester, Phosphite, Phosphonate, Phosphine; Verbindungen mit Schwefel und Phosphor,

- wie zum Beispiel Metalldithiophosphate, z.B. Zink-C₃₋₁₂dialkyl-dithiophosphate (ZnDTP), Ammonium-, Antimon-, Molybdän-, Bleidialkyldithiophosphate, „OOS-Triester“ = Reaktionsprodukte von Dithiophosphorsäure mit aktivierten Doppelbindungen aus Olefinen, Cyclopentadien, Norbornadien, α -Pinen,
- 5 Polybuten, Acrylsäureestern, Maleinsäureestern, Triphenylphosphorothionat (TPPT); Verbindungen mit Schwefel und Stickstoff, wie zum Beispiel Zink-bis(amyldithiocarbamat) oder Methylen-bis(di-n-butyldithiocarbamat); Schwefelverbindungen mit elementarem Schwefel sowie H₂S geschwefelte Kohlenwasserstoffe (Diisobutylen, Terpen); geschwefelte Glyceride und
- 10 Fettsäureester; überbasische Sulfonate; Chlorverbindungen oder Feststoffe, wie Graphit oder Molybdändisulfid.

- Als Reibwertveränderer können unter anderem mechanisch wirksame Verbindungen, wie zum Beispiel Molybdändisulfid, Graphit (auch fluoriert),
- 15 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
- 20 Fettsäuren; Verbindungen, die polymerartige Schichten bilden, wie zum Beispiel ethoxylierte Dicarbonsäureteilester, Dialkylphthalsäureester, Methacrylate, ungesättigte Fettsäuren, geschwefelte Olefine oder organometallische Verbindungen, wie zum Beispiel Molybdänverbindungen (Molybdändithiophosphate und Molybdändithiocarbamate MoDTC) und ihre
- 25 Kombinationen mit ZnDTP, Kupferhaltige organische Verbindungen eingesetzt werden.

- Einige der zuvor dargestellten Verbindungen können multiple Funktionen erfüllen. ZnDTP z.B. ist primär ein Verschleisschutzadditiv und Extremdruckadditiv, hat
- 30 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 ; R. M. Mortier, ST. Orszulik (eds.): “Chemistry and Technology of Lubricants” dargelegt.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der oben beschriebenen Getriebeölformulierung als Getriebeöl zur Verminderung des Kraftstoffverbrauchs von Fahrzeugen.

- Dabei kann die Getriebeölformulierung in Handschalt- (manual), automatisierten Handschalt- (automated manual), Doppelkupplungs- (double clutch) bzw. 10 Direktschalt-(DSG), Automatik- (automatic) und stufenlosen Getrieben (continuous variable transmission CVC) verwendet werden. Besonders bevorzugt wird die Getriebeölformulierung als Getriebeöl für Automatikgetriebe verwendet. Weiterhin kann die beschriebene Getriebeölformulierung in Verteilergetrieben 15 (transfer case) und Achs- (axle) bzw. Differentialgetrieben (differential) eingesetzt werden.

Beschreibung der Abbildungen

- 20 Abbildung 1 zeigt das Geschwindigkeitsprofil des New European Driving Cycle (NEDC) zur Bestimmung des Kraftstoffverbrauchs von Fahrzeugen.

Beispiele

- 25 In den nachfolgenden Beispielen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

MM1	Methacrylsäureester eines hydroxypropylterminierten hydrierten Polybutadiens mit $M_n=4750$ g/mol
AMA1	Methacrylsäureester eines synthetischen iso-C11-C15 Alkoholgemisches, Iso-Anteil ca. 60%
AMA2	Methacrylsäureester eines synthetischen C10-C15 Alkoholgemisches, Iso-Anteil ca. 15%
AMA3	Methacrylsäureester eines linearen C12-C14 Alkoholgemisches

AMA4	Mischung eines Methacrylsäureester eines synthetischen C10-C15 Alkoholgemisches, Iso-Anteil ca. 15%, mit einem Methacrylsäureester eine linearen C16-C18 Alkoholgemisches
BMA	n-Butylmethacrylat
MMA	Methylmethacrylat
Sty	Styrol
BA	n-Butylacrylat
t-DDM	tert-Dodecylmercaptan
DMAPMAm	N,N-Dimethylaminomethacrylamid
BDtBPB	2,2-Bis(tert-Butylperoxy)butan
n-DDM	Dodecylmercaptan
tBPO	tert-Butylperoctoat

Synthese eines hydroxylierten, hydrierten Polybutadiens

Als Makroalkohol wurde ein hydroxypropylterminiertes, hydriertes Polybutadien
 5 mit der mittleren Molmasse $M_n=4750$ g/mol hergestellt.

Die Synthese des Makroalkohols erfolgte durch anionische Polymerisation von
 1,3-Butadien mit Butyllithium bei 20-45°C. Nach Erreichen des gewünschten
 Polymerisationsgrades wurde die Reaktion durch Zugabe von Propylenoxid
 10 abgebrochen und Lithium durch Fällung mit Methanol abgetrennt. Anschließend
 wurde das Polymer in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators bei bis zu 140°C
 und 200 bar Druck unter Wasserstoffatmosphäre hydriert. Nach beendigter
 Hydrierung wurde der Edelmetallkatalysator abgetrennt und organisches
 Lösemittel unter Vakuum abgezogen. Zum Ende wurde mit dem Basisöl Nexbase
 15 3020 (Basisöl der API-Gruppe II, kinematische Viskosität gemäß ASTM D 445 bei
 100°C von 2,1 bis 2,3 mm²/s) auf einen Polymergehalt von 70 Gew.-% verdünnt.

Der Vinylgehalt des Makroalkohols betrug 61%, der Hydriergrad > 99% und die
 OH-Funktionalität >98%. Diese Werte wurden durch H-NMR
 20 (Kernresonanzspektroskopie) bestimmt.

Synthese von Makromonomer MM1

In einer 2-L Rührapparatur, ausgestattet mit einem Säbelrührer, Lufteinleitrohr, Thermoelement mit Regler, Heizpilz, Füllkörperkolonne mit 3 mm Drahtwendeln, Dampfteiler, Kopftthermometer, Rückfluß- und Substratkühler, werden 1000g des oben beschriebenen Makroalkohols in 450g Methylmethacrylat (MMA) durch Rühren bei 60°C aufgelöst. Zur Lösung werden 20 ppm 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl-Radikal und 200 ppm Hydrochinonmonomethylether zugegeben. Nach Erwärmen zum MMA-Rückfluss (etwa 110°C Sumpftemperatur) unter Luftdurchleitung zur Stabilisierung werden zur azeotropen Trocknung etwa 20g MMA abdestilliert. Nach Abkühlen auf 95°C werden 0.30 g LiOCH₃ zugesetzt und wieder zum Rückfluss erwärmt. Nach ca. 1 Stunde Reaktionszeit ist die Kopftemperatur infolge der Methanolbildung auf ~64°C gefallen. Das entstandene Methanol/MMA-Azeotrop wird ständig abdestilliert, bis sich wieder eine konstante Kopftemperatur von etwa 100°C einstellt. Bei dieser Temperatur lässt man noch eine weitere Stunde nachreagieren. Zur weiteren Aufarbeitung wird das Gros an MMA unter Vakuum abgezogen. Unlösliche Katalysator-Rückstände werden durch Druckfiltration abgetrennt (Seitz T1000 Tiefenfilter). Der in den weiter unten beschriebenen Copolymersynthesen „eingeschleppte“ Gehalt an Nexbase 3020 wurde entsprechend berücksichtigt.

Synthese von Copolymeren

Copolymer 1

In einem Becherglas wurde folgende Reaktionsmischung angesetzt: 87,9 g 70%-ige Makromonomerlösung in Öl, 3,9 g AMA3, 27,3 g BMA, 51,9 g Sty, 0,3 g MMA, 5,1 g DMAPMAM, 65,0 g Shell Risella 907 (leichtes Naphtenisch/Parafinisches Grundöl) und 8,6 g Nexbase 3020. In einem 500 mL 4-Hals Rundkolben mit Säbelrührer, Stickstoffüberleitung, Thermometer, geregeltes Ölbad und Rückflusskühler wurden 75 g der Reaktionsmischung vorgelegt und unter Rühren auf 120°C aufgeheizt. Während der Aufheizphase wurde Stickstoff durch den Reaktionskolben zur Inertisierung geleitet. Nach Erreichen der 120°C wurden 0,09 g BDtBPB in den Reaktionskolben gegeben, gleichzeitig wurde der Zulauf

- bestehend aus der restlichen Reaktionsmischung und 0,21 g BDtBPB gestartet. Die Zulaufzeit betrug 3 Stunden, die Reaktionstemperatur wurde konstant bei 120°C gehalten. 2 und 5 Stunden nach Zulaufende wurden nochmal jeweils 0,30 g BDtBPB zugegeben und der Inhalt des Kolbens am darauffolgenden Tag durch
- 5 Zugabe von 102,9 g Nexbase 3020 verdünnt. Es wurde eine klare, hochviskose Lösung erhalten.

Copolymer 2

- 10 Wie Copolymer 1, allerdings mit folgender Reaktionsmischung: 90,0 g 70% ige Makromonomerlösung in Öl, 0,3 g AMA3, 19,2 g BMA, 59,7 g Sty, 0,3 g MMA, 7,5 g BA, 65,0 g Shell Risella 907 (leichtes naphtenisches/parafinisches Grundöl) und 8,0 g Nexbase 3020.

15 *Copolymer 3*

- Wie Copolymer 1, allerdings mit folgender Reaktionsmischung: 82,5 g 70% ige Makromonomerlösung in Öl, 7,4 g AMA3, 63,0 g BMA, 16,5 g Sty, 0,3 g MMA, 5,1 g DMAPMAm, 65,0 g Shell Risella 907 (leichtes naphtenisches/parafinisches
- 20 Grundöl) und 10,3 g Nexbase 3020.

Copolymer 4

- In einem 500 mL 4-Hals Rundkolben mit Säbelrührer, Stickstoffüberleitung,
- 25 Thermometer, geregeltes Ölbad und Rückflusskühler wurden 90,0 g 70% ige Makromonomerlösung in Öl, 0,3 g AMA3, 0,3 g BMA, 26,7 g Sty, 59,7 g MMA und 73 g o-Xylol vorgelegt und unter Rühren auf 120°C aufgeheizt. Während der Aufheizphase wurde Stickstoff durch den Reaktionskolben zur Inertisierung geleitet. Nach Erreichen der 120°C wurden 0,30 g BDtBPB in den
- 30 Reaktionskolben gegeben, die Reaktionstemperatur wurde konstant bei 120°C gehalten. 2 und 5 Stunden nach der ersten BDtBPB-Zugabe wurden nochmal jeweils 0,30 g BDtBPB zugegeben und der Inhalt des Kolbens am darauffolgenden Tag durch Zugabe von 110,9 g Nexbase 3020 und Shell Risella

907 verdünnt. Das o-Xylol wurde anschließend durch anlegen von Vakuum abgezogen. Es wurde eine hochviskose Lösung mit weißlicher Trübung erhalten.

Copolymer 5

5

Wie Copolymer 1, allerdings mit folgender Reaktionsmischung: 90,0 g 70% ige Makromonomerlösung in Öl, 0,3 g AMA3, 26,7 g BMA, 59,7 g Sty, 0,3 g MMA, 65,0 g Shell Risella 907 (leichtes Naphtenisch/Parafinisches Grundöl) und 8,0 g Nexbase 3020.

10

Copolymer 6 (Vergleichspolymer)

In einem Becherglas wurde folgende Reaktionsmischung angesetzt: 126,4 g AMA2, 129,4 g AMA1, 1,5 g AMA4, 29,8 g MMA, 5,1 g DMAPMAm und 4,1 g n-DDM. In einem 500 mL 4-Hals Rundkolben mit Säbelrührer, Stickstoffüberleitung, Thermometer, geregeltes Ölbad und Rückflusskühler wurden 108 g 100N-Öl und 12 g der Reaktionsmischung vorgelegt und unter Rühren auf 100°C aufgeheizt. Während der Aufheizphase wurde Stickstoff durch den Reaktionskolben zur Inertisierung geleitet. Nach Erreichen der 100°C wurden 0,13 g tBPO in den Reaktionskolben gegeben, gleichzeitig wurde der Zulauf bestehend aus der restlichen Reaktionsmischung und 0,70 g tBPO gestartet. Die Zulaufzeit betrug 3,5 Stunden, die Reaktionstemperatur wurde konstant bei 100°C gehalten. 2 Stunden nach Zulaufende wurden nochmals 0,58 g tBPO zugegeben und über Nacht bei 100°C gerührt. Es wurde eine klare, viskose Lösung erhalten.

25

Copolymer 7 (Vergleichspolymer)

In einem 500 mL 4-Hals Rundkolben mit Säbelrührer, Stickstoffüberleitung, Thermometer, geregeltes Ölbad und Rückflusskühler wurden 241,1 g AMA, 33,8 g MMA, 114,6 g 150N-Öl, 4,1 g n-DDM und 3,0 g t-DDM vorgelegt. Unter Rühren wurde auf 110°C aufgeheizt. Während der Aufheizphase wurde Stickstoff durch den Reaktionskolben zur Inertisierung geleitet. Nach Erreichen der 110°C wurde ein Gemisch aus 0,69 g tBPO und 2,06 g 150N-Öl mittels Spritzenpumpe innerhalb von 3 Stunden zudosiert. 1 Stunde nach Zulaufende wurden nochmals

0,55 g tBPO zugegeben und über Nacht bei 110°C nachreagieren gelassen. Es wurde eine klare, viskose Lösung erhalten.

Copolymer 8 (Vergleichspolymer)

5

In einem 500 mL 4-Hals Rundkolben mit Säbelrührer, Stickstoffüberleitung, Thermometer, geregeltes Ölbad und Rückflusskühler wurden 34,3 g 70%ige Makromonomerlösung, 7,5 g AMA3, 100,5 g BMA, 18,0 g Sty, 65,0 g Shell Risella 907 (leichtes naphthenisches/parafinisches Grundöl) und 24,7 g 100N-Öl
10 vorgelegt. Unter Rühren wurde auf 120°C aufgeheizt. Während der Aufheizphase wurde Stickstoff durch den Reaktionskolben zur Inertisierung geleitet. Nach Erreichen der 120°C wurden 0,3 g BDtBPB zugegeben. 3 und 5 Stunden nach der ersten BNtBPB-Zugabe wurde jeweils nochmal 0,3 g BDtBPB zugegeben und über Nacht bei 120°C nachreagieren gelassen. Am darauffolgenden Tag wurde
15 der Kolbeninhalt durch Zugabe von 125g 150N-Öl verdünnt. Es wurde eine klare, viskose Lösung erhalten.

Copolymer 9 (Vergleichspolymer)

20 Wie Copolymer 8, außer dass 25,7 g 70%ige Makromonomerlösung, 7,5 g AMA3, 106,5 g BMA, 18,0 g Sty, 65,0 g Shell Risella 907 (leichtes Naphtenisch/Parafinisches Grundöl) und 27,3 g 100N-Öl vorgelegt wurden.

Copolymer 10 (Vergleichspolymer)

25

Wie Copolymer 8, außer dass 25,7 g 70%ige Makromonomerlösung, 7,5 g AMA3, 124,5 g BMA, 65,0 g Shell Risella 907 (leichtes naphthenisches/parafinisches Grundöl) und 27,3 g 100N-Öl vorgelegt wurden.

30 Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der Monomerzusammensetzungen für die Copolymersynthesen. Die Copolymere 1, 2, 4 und 5 stellen erfindungsgemäße Copolymere dar.

- Tabelle 1: Monomerzusammensetzungen für die Copolymersynthesen und Verzweigungsgrad „f-branch“ der Copolymere. Die Gewichtsanteile der einzelnen Monomere sind jeweils in Gewichts-% bezogen auf die Gesamtmasse aller Monomere angegeben. Erfindungsgemäße Copolymere sind mit „Erf.“ gekennzeichnet, Vergleichscopolymere mit „Vgl.“.**

Copolymer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Erf.	Erf.	Erf.	Erf.	Erf.	Vgl.	Vgl.	Vgl.	Vgl.	Vgl.
MM1	41,0	42,0	38,5	42,0	42,0			16,0	12,0	12,0
AMA1						44,4	87,7			
AMA2						43,4				
AMA3	2,6	0,2	4,9	0,2	0,2			5,0	5,0	5,0
AMA4						0,5				
BMA	18,2	12,8	42,0	0,2	17,8			67,0	71,0	83,0
BA		5,0								
Sty	34,6	39,8	11,0	17,8	39,8			12,0	12,0	
MMA	0,2	0,2	0,2	39,8	0,2	9,9	12,3			
DMA PMAm	3,4		3,4			1,8				
f-branch	1,62	1,59	1,69	1,43	1,6	0,00	0,00	0,47	0,33	0,35

- Den Berechnungen des molaren Verzweigungsgrads („f-branch“) liegt ein Makromonomerumsatz von 94% zugrunde, d.h. alle Copolymere enthalten noch Rest-Makromonomer und stellen somit eine Polymermischung aus Copolymer und hydroxypropylterminiertem hydriertem Polybutadien dar. Diese Polymere werden nicht getrennt. Die aus diesen Copolymer-Additiven formulierten Getriebeölformulierungen enthalten somit immer eine Polymermischung.

Getriebeölformulierungen

- Die oben genannten Copolymere wurden zur Herstellung von Getriebeölformulierungen eingesetzt (Tabelle 2). Die Getriebeölformulierungen E1 bis E5 sind erfindungsgemäße Formulierungen. Die Formulierung CE6 ist eine aus dem Stand der Technik bekannte Vergleichsformulierung.

Als Basisöl wurde Nexbase 3030 (erhältlich von Neste Oil N.V., Belgien) eingesetzt. Nexbase 3030 ist ein API Gruppe III Basisöl mit einem Anteil aromatischer Kohlenstoffatome (%-CA) unterhalb der Nachweisgrenze der IR-Methode ($< 0,1\%$).

5

Der verwendete Pour Point Depressant ist ein Copolymer aus C12 bis C18 Methacrylaten von Evonik Oil Additives. Das DI-Paket ist ein DEXRON VI-geeignetes DI-Paket ohne Viskositätsverbesserer.

- 10 Die Grundölviskosität der Formulierungen E1 bis E5 und CE6 betrug $3,8 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 100°C .

Tabelle 2: Zusammensetzung von Getriebeölformulierungen. Die Gewichtsanteile der einzelnen Formulierungskomponente sind in Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Getriebeölformulierung angegeben.

15

Getriebeölformulierung	E1	E2	E3	E4	E5	CE 6
Copolymer 1	5,2					
Copolymer 2		5,4				
Copolymer 3			5,4			
Copolymer 4				10,7		
Copolymer 5					5,7	
Copolymer 6						8,5
DI-Paket	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Pour Point Depressant	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Nexbase 3030	79,5	79,3	79,3	74,0	79,0	76,2

Außerdem wurden Vergleichsölformulierungen gemäß Tabelle 3 auf Basis eines 150 N Formulierungsöls hergestellt. Die Grundölviskosität dieser Formulierungen betrug $5,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 100°C . Diese Formulierungen wurden zur Untersuchung der

20 Schwerstabilität der Copolymere 6 bis 10 eingesetzt (s.u.).

Tabelle 3: Zusammensetzung von Vergleichsölformulierungen. Die Gewichtsanteile der einzelnen Formulierungskomponente sind in Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Vergleichsölformulierung angegeben.

Vergleichsölformulierung	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
Copolymer 6	24,6				
Copolymer 7		29,5			
Copolymer 8			15,0		
Copolymer 9				15,0	
Copolymer 10					15,0
DI-Paket	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
150N Formulierungsöl	74,8	69,9	84,4	84,4	84,4

5

Viskosimetrische Evaluierung der Getriebeölformulierungen

Die viskosimetrische Evaluierung der Getriebeölformulierungen erfolgte durch Bestimmung der kinematischen Viskosität bei 40°C (KV40) bzw. 100°C (KV100) gemäß ASTM D445, des Viskositätsindex (VI) gemäß ASTM D2270 und der dynamischen Viskosität bei hoher Temperatur und hoher Scherung bei 80°C (HTHS 80°C) bzw. 100°C (HTHS 100°C) gemäß ASTM 4683.

Die dynamische Viskosität (DV) bei 100°C unter geringer Scherung (low shear) wurde aus dem Produkt von Dichte und kinematischer Viskosität bei 100°C (KV100) berechnet.

Zudem wurde die Scherstabilität anhand der kinematischen Viskosität bei 100°C nach 20 Stunden Kegelrollenlagertest CEC-L-45-A-99 bestimmt (KV100 nach KRL20h).

Aus den Viskositätswerten vor und nach Scherung wurde der permanente Scherstabilitätsindex (PSSI) wie folgt berechnet:

$$\text{PSSI} = (\text{KV100}_{\text{vor Scherung}} - \text{KV100}_{\text{nach Scherung}}) / (\text{KV100}_{\text{vor Scherung}} - \text{Grundölviskosität}) * 100$$

- Der PSSI gibt den prozentualen Verlust an Viskosität an, der nur durch das Polymer in die Formulierung eingebracht wurde. Der PSSI ist demnach ein Charakterisierungsmerkmal für ein Polymer und ist daher weitestgehend unabhängig von der Zusatzmenge oder anderer Formulierungskomponenten (Öl und sonstige Additive). Dies wird deutliche am Vergleich der PSSI-Werte der Formulierungen CE1 und CE6, die das gleiche Polymer aber unterschiedliche Basisöle und Additive enthalten (siehe Tabelle 4 und Tabelle 5).

Aus der dynamischen Viskosität unter hoher (high shear) und geringer Scherung (low shear) wurde der temporäre Scherstabilitätsindex (TSSI) wie folgt berechnet:

$$\text{TSSI} = (\text{DV100}_{\text{low shear}} - \text{DV100}_{\text{high shear}}) / (\text{DV100}_{\text{low shear}} - \text{DV}_{\text{Grundöl}}) * 100$$

Die DV100 des Grundöles der Getriebeölformulierungen (Nexbase 3030) betrug 2,45 mPas.

- Gemäß der DEXRON-VI Spezifikation muss eine Getriebeölformulierung eine KV100 von maximal 6,4 mm²/s und eine KV100 nach Scherung von mindestens 5,5 mm²/s aufweisen. Aus diesen Anforderungen und einer Grundölviskosität von 3,8 mm²/s (Nexbase 3030) lässt sich ableiten, dass eine geeignete Getriebeölformulierung einen PSSI von maximal 34 aufweisen darf.

- Von den in Tabelle 4 aufgelisteten Vergleichsbeispielen erfüllen nur die Formulierungen CE1 und CE2 und damit die Copolymere 6 und 7 diese Anforderung. Der PSSI der Formulierungen CE3 bis CE5, enthaltend die Copolymere 8 bis 10, ist hingegen zu hoch. Die in den Formulierungen CE3 bis CE5 eingesetzten Copolymere sind also nicht ausreichend scherstabil, um als Additive von Getriebeölformulierungen zu dienen.

Dies zeigt, dass die genaue Monomierzusammensetzung der erfindungsgemäßen Copolymere entscheidend ist für deren Eignung als Getriebeöladditiv.

- Da das Polymer in CE1 (Copolymer 6) bei vergleichbarer Scherstabilität einen deutlich höheren Viskositätsindex erzielt als das Polymer in CE2 (Copolymer 7), wurden weitere viskosimetrische Charakterisierungen auf das Copolymer 6
- 5 beschränkt.

Tabelle 4: Viskosimetrische Evaluierung der Vergleichsölformulierungen CE1 bis CE5.

Vergleichsöl-formulierung	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
KV40 (mm ² /s)	92,47	95,62	44,02	41,97	43,13
KV100 (mm ² /s)	14,22	13,97	14,12	13,95	15,97
VI	159	149	336	347	385
KV100 nach KRL20h (mm ² /s)	12,85	12,87	10,63	nicht bestimmbar	10,50
PSSI	15,6	12,9	40,1	unlösliche Bestandteile	51,8

- 10 Die Messdaten für die Getriebeölformulierungen E1 bis E5 und CE6 sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Sämtliche dieser Getriebeölformulierungen weisen die von der DEXRON-VI Spezifikation geforderte Frischölviskosität KV100 von maximal 6,4 mm²/s auf.
- 15 Es zeigt sich jedoch, dass die Vergleichsformulierung CE6 einen deutlich geringeren Viskositätsindex aufweist als die erfindungsgemäßen Formulierungen E1 bis E5. Zudem weist die Vergleichsformulierung CE6 einen geringeren temporären Scherverlust als die erfindungsgemäßen Formulierungen auf. Dies zeigt sich an den höheren TSSI-Werten der Formulierungen E1 bis E6.

20

Der temporäre Scherverlust lässt sich zudem anhand der Differenz zwischen der Viskosität bei 100°C und hoher Scherung (HTHS 100°C) und der dynamischen Viskosität bei 100°C und geringer Scherung berechnen. Diese Differenz ist für die Formulierungen E1 bis E4 deutlich höher als für die Formulierung CE6.

25

Tabelle 5: Viskosimetrische Evaluierung der Getriebeölformulierungen E1 bis E5 und CE6:

Getriebeöl- formulierung	E1	E2	E3	E4	E5	CE6
KV40 (mm ² /s)	24,30	24,36	21,60	25,85	24,68	28,43
KV100 (mm ² /s)	6,02	6,02	6,12	6,02	6,02	6,03
VI	211	211	260	192	210	166
KV100 nach KRL20h (mm ² /s)	5,63	5,6	5,429	5,67	5,70	5,71
PSSI	17,6	18,9	29,8	15,8	14,6	14,3
TSSI	15,5	12,7	28,0	17,3	13,0	1,1
PSSI/TSSI	1,1	1,5	1,1	0,9	1,1	13,0
HTHS 80°C (mPas)	6,61	6,62	5,92	6,61	6,63	7,18
HTHS 100°C (mPas)	4,43	4,49	4,17	4,39	4,49	4,78
Dynamische Viskosität bei 100°C (low shear) (mPas)	4,79	4,79	4,84	4,80	4,79	4,81
Dichte 100°C (g/cm ³)	0,7962	0,7952	0,7952	0,7968	0,7965	0,7969

5 *Bestimmung des Traktionskoeffizienten von Getriebeölformulierungen*

Traktionsmessungen wurden auf der Mini-Traction Machine (MTM 2) durchgeführt. Die folgenden Messparameter bzw Prüfkörper wurden für die Messungen verwendet. Für jede Messung wurde ein neuer Satz Prüfkörper benutzt.

10

Test Rig	MTM 2 von PCS Instruments
Scheibe	Stahl, AISI 52100, Durchmesser = 46 mm RMS = 25-30 nm, Rockwell C Härte = 63 Elastischer Modul = 207 GPa
Kugel	Stahl, AISI 52100, Durchmesser = 19,05 mm RMS = 10-13 nm, Rockwell C Härte = 58-65 Elastischer Modul = 207 GPa

Geschwindigkeit	2000 mm/s
Temperatur	100°C
Last	30-75 N
Gleit-/Rollverhältnis	50%

Zunächst wurde das Traktionsverhalten von Getriebeölformulierungen auf Basis von aromatenhaltigen Basisölen untersucht. Diese Formulierungen entsprechen ihrer Zusammensetzung nach Hydraulikölen, wie sie z.B. in der DE 10 2009 001 447 A1 beschrieben werden. Dazu wurden Copolymer 5 bzw. Copolymer 7 in einem 100N-Öl der API-Gruppe I (KV100 = 3,8 mm²/s; %-CA=2,1 gemäß IR-Methode, Aromatenanteil 17%) gelöst und der Traktionskoeffizient bei 100°C wie oben beschrieben gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

10

Tabelle 6: Traktionskoeffizient von Getriebeölformulierungen auf Basis von aromatenhaltigem Formulierungsöl. Die Gewichtsanteile der einzelnen Formulierungskomponente sind in Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Getriebeölformulierung angegeben.

Getriebeölformulierung	E6	CE8
Copolymer 5	9,4	
Copolymer 7		18,6
100N Formulierungsöl	90,6	81,4
KV40°C (mm ² /s)	30,31	40,86
KV100°C (mm ² /s)	7,51	7,50
VI	231	152
Traktionskoeffizient	0,033	0,034

15

Die Abweichung der Traktionskoeffizienten der Formulierungen E6 und CE8 liegt innerhalb des Messfehlers und ist als nicht signifikant zu betrachten. Aus der Messung kann deswegen geschlossen werden, dass sich das Traktionsverhalten der erfindungsgemäßen Copolymere und eines bekannten Vergleichspolymers in aromatenhaltigen Ölen nicht wesentlich unterscheidet.

20

Des Weiteren wurde das Traktionsverhalten von Getriebeölformulierungen auf Basis von Basisölen mit geringem Aromatengehalt untersucht. Dazu wurde der Traktionskoeffizient der Formulierungen E1 bis E5 und CE6 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

5

Tabelle 7: Traktionskoeffizient von Getriebeölformulierungen auf Basis von Formulierungsöl mit niedrigem Aromatengehalt. Die prozentuale Reduktion des Traktionskoeffizienten wurde auf Grund der Differenz zu CE6 berechnet.

Getriebeölformulierung	Traktionskoeffizient	Reduktion Traktionskoeffizient in %
E1	0,020	33,3
E2	0,024	20,0
E4	0,023	23,3
E5	0,021	30,0
E3	0,018	40,0
CE6	0,030	0,0

- 10 Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäßen Getriebeölformulierungen einen deutlich geringeren Traktionskoeffizienten als die Vergleichsformulierung CE6 auf. Dies belegt einen synergistischen Effekt hinsichtlich des Traktionskoeffizienten, der durch die erfindungsgemäße Kombination eines erfindungsgemäßen Copolymers mit einem Basisöl mit geringem Aromatengehalt,
- 15 nicht jedoch durch die Kombination eines Vergleichscopolymers mit einem Basisöl mit geringem Aromatengehalt erzielt wird. Dieser synergistische Effekt ist eine wichtige Voraussetzung, um kraftstoffsparende Getriebeöle zu formulieren.

- Insbesondere im Vergleich mit den Getriebeölformulierungen auf Basis von
- 20 aromatenhaltigem Formulierungsöl, in denen die erfindungsgemäßen Copolymere zu keiner Verbesserung gegenüber den Vergleichspolymeren führen, war es überraschend, dass in einem Basisöl mit geringem Aromatengehalt der Traktionskoeffizient durch ein erfindungsgemäßes Copolymer deutlich reduziert werden kann.

Messung des Kraftstoffverbrauchs

Kraftstoffverbrauchsmessungen wurden auf einem zertifiziertem Rollenprüfstand
 5 durchgeführt (ISP Salzbergen). Das hierfür verwendete Fahrzeug war ein Hyundai
 ix35 (Benzin-Motor, max Leistung 120 kW bei 6200 U/min; stärkstes Drehmoment
 194 Nm bei 4600 U/min) mit 6-Gang Stufenautomatikgetriebe. Das Fahrzeug
 wurde vor jedem Test entsprechend konditioniert. Vor und nach den
 Kandidatenölen wurde jeweils ein Referenzöl gefahren (factory-fill Öl), um eine
 10 ungewollte drift der Messergebnisse auszuschließen. Jedes Testöl (auch das
 Referenzöl) wurde vier Mal an aufeinanderfolgenden Tagen gemessen.
 Angegebene Ergebnisse stellen den Mittelwert aus jeweils vier Einzelmessungen
 dar. Vor dem Messen eines neuen Testöles wurde das Automatikgetriebe und
 Wandler fünf Mal mit dem neuen zu messenden Testöl gespült, um
 15 Rückvermischungseffekte (sog. carry-over Effekte) zu vermeiden. Der Verbrauch
 des Kraftstoffes wurde aus den jeweiligen CO₂-Emissionen berechnet. Für alle
 Tests wurde entsprechender Referenzkraftstoff (RF-02-08 E5, CEC E45
 reference fuel) verwendet. Die Daten der verwendeten Testanlage sind in den
 folgenden Tabellen zusammengefasst:

20

2.1 Testing Facility - Chassis Dynamometer

Supplier	MAHA-AIP GmbH & Co. KG
Type designation	ECDM 48L -4x4
Accuracy on vehicle load simulation (coast-down)	within 0.5%
Accuracy on vehicle speed control	+/- 0.08 km/h

2.2 Testing Facility - Gas Sampling and Analyser System

System	Horiba MEXA-7400HLE. Horiba CVS-7400S
CO / CO ₂ Analyser	MEXA AIA-721A / MEXA AIA-722
NO _x Analyser	MEXA CLA-750LE
HC Analyser	MEXA FIA-726LE
Accuracy on gas measurement	within 1% of measuring scale

Die Ergebnisse der Kraftstoffmessung werden wie folgt dargestellt:

Kraftstoffverbrauch in L/100 km für die Fahrzyklen ECE (European City Cycle)¹⁺²
 5 (Kaltstart), Kraftstoffverbrauch in L/100 km für die Fahrzyklen ECE³⁺⁴ (mittlere
 Öltemperatur), Kraftstoffverbrauch in L/100 km für den EUDC (Ex-Urban Driving
 Cycle, „warmer“ Betriebsbereich – Öltemperatur am Ende des Tests ~65°C) und
 den aus allen Zyklen gemittelten NEDC (New European Driving Cycle) ebenfalls
 in L/100 km. Das Geschwindigkeitsprofil des NEDC ist in Abbildung 1 gezeigt.

10

Kraftstoffverbrauchsmessungen wurden mit den Getriebeölformulierungen E1, E4
 und CE6 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt.

**Tabelle 8: Kraftstoffverbrauch der Getriebeölformulierungen E1, E4 und CE6
 in Liter pro 100 km in Abhängigkeit vom Messzyklus.**

Messzyklus	Referenz 1	E1	E4	CE6	Referenz 2	%-Variation Referenz
ECE 1+2		12,73	12,83	12,87		
ECE 3+4		10,21	10,19	10,29		
EUDC		6,82	6,78	6,88		
NEDC	8,57	8,53	8,52	8,62	8,54	0,35

15

Es zeigt sich, dass mit den erfindungsgemäßen Getriebeölformulierungen ein
 geringerer Kraftstoffverbrauch erzielt wird als mit der Vergleichsformulierung CE6.
 Die prozentuale Kraftstoffersparnis der erfindungsgemäßen
 Getriebeölformulierungen gegenüber der Vergleichsgetriebeölformulierung CE6
 20 ist in Tabelle 9 gezeigt. Auffallend ist hierbei, dass die Kraftstoffersparnis nicht nur
 in der Kaltstartphase (ECE 1+2) zu beobachten ist. Vielmehr wird deutlich, dass

auch in den Zyklen, in denen sich das Getriebeöl infolge des Betriebs deutlich erwärmt hat (vor allem EUDC), immer noch ein deutlicher Vorteil für die erfindungsgemäßen Formulierungen zu verzeichnen ist.

- 5 Dieser Effekt ist nicht alleine durch einen erhöhten Viskositätsindex zu erklären, da der Schmierstoffe E1, E4 und CE6 jeweils auf die gleiche KV100 eingestellt sind und sich die Viskositäten der Schmierstoffe somit bei höherer Betriebstemperatur immer mehr angleichen.

10 **Tabelle 9: Prozentuale Kraftstoffersparnis der erfindungsgemäßen Getriebeölformulierungen gegenüber der Vergleichsgetriebeölformulierung CE6 in Abhängigkeit vom Messzyklus.**

Getriebeölformulierung	E1	E4
ECE 1+2	1,09	0,31
ECE 3+4	0,78	0,97
EUDC	0,87	1,45
NEDC	1,04	1,16

Ansprüche

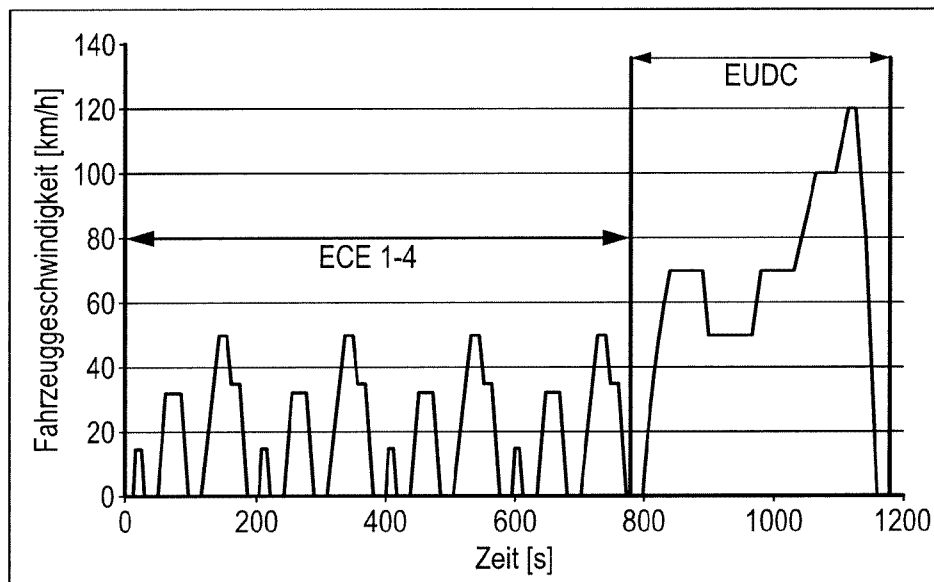
1. Getriebeölformulierung umfassend
 - (i) ein Basisöl mit einer kinematischen Viskosität bei 100°C von wenigstens
5 1,5 mm²/s gemäß ASTM D445 und einen Aromatengehalt von weniger als
15 Gewichts-% gemäß ASTM D 2007; und
 - (ii) ein durch radikalische Polymerisation aus einer
Monomerzusammensetzung erhaltenes Copolymer, wobei die
Monomerzusammensetzung die folgenden Monomere umfasst:
 - 10 (A) 30 bis 50 Gewichts-% eines Esters von (Meth)acrylsäure und einem
hydroxylierten hydrierten Polybutadien, wobei das hydroxylierte hydrierte
Polybutadien eine zahlengemittelte Molmasse M_n gemäß DIN 55672-1 von
4000 bis 6000 g/mol aufweist;
 - (B1) 0,2 bis 50 Gewichts-% Methyl(meth)acrylat;
 - 15 (B2) 0,2 bis 50 Gewichts-% Butyl(meth)acrylat;
 - (B3) 0,2 bis 5 Gewichts-% C5-C30 Alkyl-(meth)acrylate;
 - (C) 10 bis 50 Gewichts-% Styrolmonomere mit 8 bis 17 Kohlenstoffatomen;
und
 - (D) 0 bis 5 Gewichts-% weitere radikalisch polymerisierbare Comonomere,
20 wobei die Summe der Gewichtsanteile der Monomere (B1), (B2) und (B3)
mindestens 10 Gewichts-% beträgt.
2. Getriebeölformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
Monomerzusammensetzung
 - als Monomer (B1) 0,2 bis 45 Gewichts-% Methylmethacrylat;
 - 25 als Monomer (B2) 0,2 bis 45 Gewichts-% n-Butylmethacrylat und/oder n-
Butylacrylat; und
 - als Monomer (B3) 0,2 bis 5 Gewichts-% C12-C14 Alkyl-(meth)acrylate
umfasst
3. Getriebeölformulierung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch
30 gekennzeichnet, dass das hydroxylierte hydrierte Polybutadien ein
hydroxyethyl- oder hydroxypropylterminiertes hydriertes Polybutadien ist.

4. Getrieblölformulierung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer eine Iodzahl gemäß DIN 53241-1:1995-05 von bis zu 5 g Iod pro 100 g Copolymer aufweist.
5. Getriebeölformulierung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomere aus der Gruppe bestehend aus Maleinsäureanhydrid, (Di)alkylfumaraten, (Di)alkylmaleinaten, Aminoalkyl(meth)acrylaten, Aminoalkyl(meth)acrylamiden, Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, carbonylhaltigen (Meth)acrylaten, heterocyclischen (Meth)acrylaten, heterocyclischen Vinylverbindungen und Mischungen daraus ausgewählt sind.
6. Getriebeölformulierung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer einen molaren Verzweigungsgrad von 1,0 bis 3,1 Mol-% aufweist.
- 15 7. Getriebeölformulierung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Basisöl einen Anteil aromatischer Kohlenstoffatome von höchstens 2 % aufweist.
8. Getriebeölformulierung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Basisöl ein Gruppe III Öl gemäß der Definition des American Petroleum Institute ist.
- 20 9. Getriebeölformulierung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Getriebeölformulierung 60 bis 99,9 Gewichts-% Komponente (i) bezogen auf das Gesamtgewicht der Getriebeölformulierung umfasst.
- 25 10. Getriebeölformulierung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Getriebeölformulierung 0,1 bis 40 Gewichts-% Komponente (ii) bezogen auf das Gesamtgewicht der Getriebeölformulierung umfasst.

11. Getriebeölformulierung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Getriebeölformulierung zusätzlich als Komponente (iii) ein zweites Polymer ausgewählt aus der Gruppe der hydrierten Polybutadiene, hydroxylierten hydrierten Polybutadiene oder deren (Meth)acrylsäureester, Polyalkyl(meth)acrylate und Mischungen daraus umfasst,
5
12. Getriebeölformulierung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Getriebeölformulierung 0 bis 3 Gewichts-% Komponente (iii) bezogen auf das Gesamtgewicht der Getriebeölformulierung umfasst.
- 10 13. Getriebeölformulierung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Getriebeölformulierung zusätzlich als Komponente (iv) weitere Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dispergiermitteln, Entschäumern, Detergentien, Antioxidationsmitteln, Verschleißschutzadditiven, Extremdruckadditiven, Reibwertveränderer,
15 Korrosionsschutz-Additiven Farbstoffen und Mischungen davon umfasst.
14. Verwendung einer Getriebeölformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 als Getriebeöl zur Verminderung des Kraftstoffverbrauchs von Fahrzeugen.
15. Verwendung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die
20 Getriebeölformulierung als Getriebeöl für Automatikgetriebe verwendet wird.

Abbildung 1

Neuer Europäischer Fahrtenzyklus



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/057041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F220/18 C08F290/04 C10M119/10
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.
Y	DE 10 2009 001447 A1 (EVONIK ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE]) 16 September 2010 (2010-09-16) page 17 - page 18 -----	1-15
Y	WO 2012/025901 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; TRUONG-DINH NGUYEN [FR]) 1 March 2012 (2012-03-01) page 19 table 2 -----	1-15



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

30 April 2014

Date of mailing of the international search report

08/05/2014

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

Friederich, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/057041

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102009001447 A1	16-09-2010	CA 2755054 A1	16-09-2010
		CN 102395664 A	28-03-2012
		DE 102009001447 A1	16-09-2010
		EP 2406359 A1	18-01-2012
		JP 2012520358 A	06-09-2012
		KR 20110139254 A	28-12-2011
		SG 174234 A1	28-10-2011
		US 2011319305 A1	29-12-2011
		US 2012258899 A1	11-10-2012
		WO 2010102871 A1	16-09-2010

WO 2012025901 A1	01-03-2012	CA 2807756 A1	01-03-2012
		CN 103097503 A	08-05-2013
		EP 2609180 A1	03-07-2013
		FR 2964115 A1	02-03-2012
		JP 2013536293 A	19-09-2013
		KR 20130123371 A	12-11-2013
		US 2013196888 A1	01-08-2013
		WO 2012025901 A1	01-03-2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08F220/18 C08F290/04 C10M119/10
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter 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.
Y	DE 10 2009 001447 A1 (EVONIK ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE]) 16. September 2010 (2010-09-16) Seite 17 - Seite 18 -----	1-15
Y	WO 2012/025901 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; TRUONG-DINH NGUYEN [FR]) 1. März 2012 (2012-03-01) Seite 19 Tabelle 2 -----	1-15



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

30. April 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/05/2014

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

Friederich, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/057041

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102009001447 A1	16-09-2010	CA 2755054 A1	16-09-2010
		CN 102395664 A	28-03-2012
		DE 102009001447 A1	16-09-2010
		EP 2406359 A1	18-01-2012
		JP 2012520358 A	06-09-2012
		KR 20110139254 A	28-12-2011
		SG 174234 A1	28-10-2011
		US 2011319305 A1	29-12-2011
		US 2012258899 A1	11-10-2012
		WO 2010102871 A1	16-09-2010

WO 2012025901 A1	01-03-2012	CA 2807756 A1	01-03-2012
		CN 103097503 A	08-05-2013
		EP 2609180 A1	03-07-2013
		FR 2964115 A1	02-03-2012
		JP 2013536293 A	19-09-2013
		KR 20130123371 A	12-11-2013
		US 2013196888 A1	01-08-2013
		WO 2012025901 A1	01-03-2012
