

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85115674.5

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 10 M 173/02**

**C 08 F 220/10, C 08 F 220/54**

22 Anmeldetag: 10.12.85

30 Priorität: 24.12.84 DE 3447421

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.07.86 Patentblatt 86/27

84 Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **Röhm GmbH**  
**Kirschenallee Postfach 4242**  
**D-6100 Darmstadt 1(DE)**

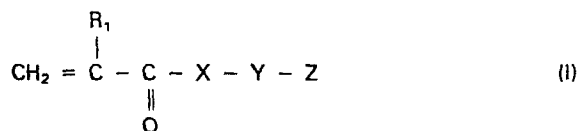
72 Erfinder: **Hitzler, Otto**  
**Wilhelm-Leuschner-Strasse 57**  
**D-6106 Erzhäusen(DE)**

72 Erfinder: **Pennewiss, Horst, Dr.**  
**Meissnerweg 53**  
**D-6100 Darmstadt(DE)**

72 Erfinder: **Fröhlich, August**  
**Maria-Theresia-Strasse 9**  
**D-6103 Griesheim(DE)**

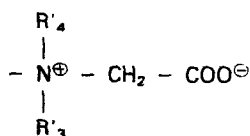
54 **Polymere Verdickungsmittel für wässrige Hydraulikflüssigkeiten.**

57 Die Erfindung betrifft wässrige Hydraulikflüssigkeiten, die polymere Verdickungsmittel P mit einem Gehalt von 95 - 100 Gew.-% an einem oder mehreren wasserlöslichen Monomeren der allgemeinen Formel I



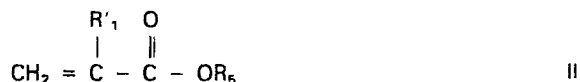
worin

R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder eine Methylgruppe  
X für -O- oder -NR<sub>2</sub> steht, worin R<sub>2</sub> Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet,  
Y für eine, gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylresten oder mit Hydroxygruppen substituierte Alkylengruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Kette und  
Z für einen Rest -SO<sub>3</sub>H, -NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> oder einen Rest



worin

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub>, sowie R'<sub>3</sub> und R'<sub>4</sub> unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder miteinander, gegebenenfalls unter Einbeziehung eines weiteren Stickstoff- oder Sauerstoffatoms einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus bilden und mit einem Gehalt von 0 - 5 Gew.-% an Monomeren der allgemeinen Formel II



worin

R'<sub>1</sub> für Wasserstoff oder Methyl und R<sub>5</sub> für einen Alkylrest mit 6 - 18 Kohlenstoffatomen steht, enthalten, wobei die Polymerisate P mittlere Molmassen  $\bar{M}$  zwischen 50 000 und 300 000 besitzen.

Polymere Verdickungsmittel für wäßrige Hydraulikflüssigkeiten

Gebiet der Erfindung

5

Die Erfindung betrifft polymere Verdickungsmittel auf Basis von dialkylaminogruppenhaltigen Estern oder Amiden der Acryl- bzw. Methacrylsäure.

10 Stand der Technik

Die verschiedenen Ölkrisen und die weltweite Versorgungslage mit Erdölprodukten gaben Anlaß zur verstärkten Suche nach alternativen Lösungen für Hydraulikflüssigkeiten, die weniger von Erdöl abhängig sind. Dabei gewannen insbesondere Hydraulikflüssigkeiten auf der Basis von Wasser, die polymere Verdickungsmittel enthalten, an Bedeutung. Die Tendenz ging insbesondere in Richtung der Entwicklung von Hydraulikflüssigkeiten mit hohem Wassergehalt (High water content hydraulic fluids = HWCF's), d.h. mit einem Wassergehalt von 80 - 95 %. (Vgl. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 3rd. Ed., Vol. 12, S. 712-733, John Wiley, 1980).

Aus dem europ. Patent 57 875 sind Verdickungsmittel bekannt, wasserlösliche Polymere mit hydrophoben Gruppen und ein in Wasser dispergierbares oberflächenaktives Mittel, das hydrophobe Gruppen besitzt, die sich mit den hydrophoben Gruppen des Polymeren assoziieren, enthalten, wobei das Verhältnis des wasserlöslichen Polymeren und des Dispersionsmittels so bemessen ist, daß bei Normalbedingungen Wasser mit einem

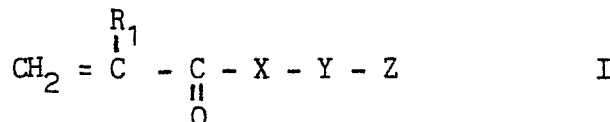
Gehalt von 0,5 Gew.-% an dem Verdickungsmittel mindestens die doppelte Viskosität wie unbehandeltes Wasser aufweist.

### 5 Aufgabe

Die Verdickungsmittel des Standes der Technik für wäßrige Systeme konnten jedoch nicht völlig befriedigen. Die wäßrigen Hydraulikflüssigkeiten, speziell HWCF's, enthalten in der Regel neben den polymeren Verdickern noch Korrosionsschutzmittel, Verschleißschutzadditive, Antioxidantien, Tenside u.ä. Problematisch ist häufig die mangelnde Verträglichkeit von polymeren Verdickungsmitteln einerseits und den übrigen Zusätzen (Paketen) andererseits. Unbefriedigend war ferner, daß zugleich mit den polymeren Verdickungsmitteln im allgemeinen auf diese Verdickungsmittel zugeschnittene Emulgier- oder Dispergiermittel zugesetzt werden mußten. Ein weiteres Problem stellt die vielfach unbefriedigende Scherstabilität der polymeren Verdickungsmittel dar.

### 20 Lösung

Es wurde gefunden, daß wäßrige Hydraulikflüssigkeiten, die als Verdickungsmittel Polymerisate P mit einem Gehalt von 95 - 100 Gew.-% an einem oder mehreren wasserlöslichen Monomeren der allgemeinen Formel I



- 3 -

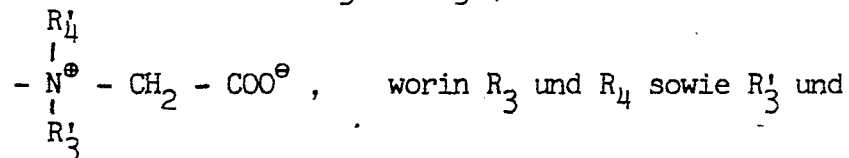
worin  $R_1$  für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

X für -O- oder -N- steht, worin  $R_2$  Wasserstoff oder

einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen  
bedeutet,

Y für eine, gegebenenfalls mit  $C_1$ - $C_3$ -Alkylresten oder  
mit Hydroxylgruppen substituierte Alkylengruppe mit  
2 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Kette und

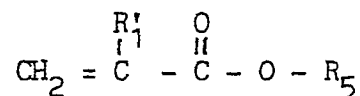
Z für einen Rest  $-SO_3H$ ,  $-NR_3R_4$  oder einen Rest



$R_4'$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis

4 Kohlenstoffatomen bedeuten

oder miteinander, gegebenenfalls unter Einbeziehung eines  
weiteren Stickstoff- oder Sauerstoffatoms einen fünf- oder  
sechsgliedrigen Heterocyclus bilden und zu einem Gehalt von  
0 - 5,\*) Gew.-% an Monomeren der allgemeinen Formel II



worin  $R_1'$  für Wasserstoff oder Methyl und  $R_5$  für einen  
Alkylrest mit 6 - 18 Kohlenstoffatomen steht,  
enthalten,

wobei die Polymerisate P mittlere Molmassen (Gewichtsmittel)  
 $\bar{M}$  zwischen 50 000 und 300 000, vorzugsweise zwischen 100 000  
und 200 000 besitzen. Ferner soll die Viskosität einer 10  
Gew.-% an Polymerisat P enthaltenden wäßrigen Lösung

\*) vorzugsweise 0,5-5,

- 5  $\leq 25 \text{ mm}^2/\text{s}$  bei  $40^\circ\text{C}$  liegen. Besonders bevorzugt sind Polymerisate P, worin die Monomeren der Formel I aus Dialkylaminoalkylamiden der Acryl- bzw. der Methacrylsäure aufgebaut sind. Besonders genannt seien die N,N-Dimethyl- und die Diethylaminoalkylverbindungen, wie z.B. das N,N-Dimethylaminoethylacrylamid und -methacrylamid und insbesondere das N,N-Dimethylaminopropylacrylamid und -methacrylamid sowie das N,N-Dimethyl-N-(2-acrylat- oder methacryloyl)-oxyethylaminoessigsäurebetain.
- 10 Als Monomere der Formel I kommen insbesondere die Ester von Alkanolen mit  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ -Kohlenstoffatomen infrage. Genannt seien z.B. die Ester von  $\text{C}_{10}$ -Alkoholen, speziell das Isodecylmethacrylat.
- 15 Die Einhaltung des Molekulargewichtsbereichs der erfindungsgemäß anwendbaren Polymerisate P wird durch Anwendung von Reglern<sup>x1</sup> vom Typ der tert.-Alkyl-Mercaptoverbindungen sichergestellt. Eine zusätzliche Reglerwirkung geht im übrigen von zugesetztem Isopropanol aus, sofern in Lösung polymerisiert
- 20 wird.
- Die Herstellung der Polymerisate P kann somit durch radikalische Polymerisation der Monomeren der allgemeinen Formel I und II in Substanz oder in wäßriger bzw. in wäßrig-alkoholischer Lösung erfolgen, gewöhnlich unter Zusatz von 0,1 - 1
- 25 Gew.-% (bezogen auf die Monomeren) radikalbildenden Initiatoren, insbesondere peroxidischer Initiatoren wie z.B. tert.-Butylperisooctat oder tert.-Butylperpivalat und den genannten Reglern vom Typ der tert.-Alkylmercaptane wie z.B. tert. Dodecylmercaptan in Mengen von 0,2 - 1 Gew.-% (bezogen
- 30 auf die Monomeren) und bei Temperaturen im Bereich  $50 - 100^\circ\text{C}$ .
- <sup>x1</sup>) vorzugsweise Schwefelregler, insbesondere

Sofern die Polymerisation in Substanz erfolgt, kann auch die Photopolymerisation unter Zusatz von Sensibilisatoren bzw. Initiatoren wie aromatische Ketoverbindungen, z.B. Benzoin oder insbesondere Benzoinether wie z.B. Benzoinethylether in 5 Mengen von 0,1 - 1 Gew.-% (bezogen auf die Monomeren) und den genannten tert.-Alkylmercaptan-Reglern in Mengen von 0,2 - 1 Gew.-% angewendet werden.

Als Lichtquelle eignen sich z.B. UV-Quellen wie Pauslampen. Im übrigen kann im Anschluß an die Polymerisationsverfahren 10 des Standes der Technik vorgegangen werden. (Vgl. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag, Berlin, 1967).

Wegen der Wasserlöslichkeit der Polymerisate P gestaltet sich das Einbringen der Polymerisate in wäßrige Lösung zur Herstellung der Hydraulikflüssigkeiten Hfl problemlos. 15

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Hydraulikflüssigkeiten Hfl enthalten in der Regel Anwendungskonzentrationen an Polymerisaten P zwischen 6 und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 6 und 12 Gew.-%. Als vorgegeben müssen die Additive (Pakete) 20 des Standes der Technik betrachtet werden. Diese enthalten gewöhnlich Dispergiermittel, Antiverschleißmittel, Rostinhibitoren und gegebenenfalls Biocide in den dafür üblichen Mengen. So gehören häufig Zinkdithiophosphate, Aminoalkohole, Polyisobutenylsuccinimid mit N-Aminoalkylsubstituenten sowie 25 oxyethylierte Alkylphenole zum Bestand derartiger Additiv-Pakete.

Es muß als ein erheblicher Vorteil der erfindungsgemäß anzuwendenden Polymerisate P gelten, daß sie sich in der Regel mit handelsüblichen Zusätzen zu wäßrigen Hydraulik- 30 flüssigkeiten, in den üblichen Mengen, d.h. mit handelsüb-

lichen Additiv-Paketen als verträglich erwiesen, also gewöhnlich nicht zur Phasentrennung. Abscheidung von Additiv-Bestandteilen u.ä. Anlaß geben.

5 Desweiteren zeichnen sich die erfindungsgemäß anzuwendenden Polymerisate P durch ein der Beanspruchung besonders gut angepaßtes Scherverhalten aus.

Vom Stand der Technik heben sie sich vorteilhaft dadurch ab, daß auf den Zusatz spezifischer, speziell auf den Polymerisattyp zugeschnittener Emulgatoren zu der Wasserphase verzichtet werden kann. Auch die erforderlichen Zusatzmengen zu 10 den Hydraulikflüssigkeiten Hfl liegen in einem anderen Bereich als im Stand der Technik gewöhnlich vorgesehen. Es konnte nicht erwartet werden, daß durch die vom Stand der Technik abweichenden Maßnahmen maßgebliche Verbesserungen in 15 den Anwendungscharakteristiken erzielt werden könnten. Hervorzuheben ist z.B., daß bei Anwendung von signifikanten Anteilen von Acrylamid, Methacrylamid, Fumarsäureamid u.a. als Bestandteile der polymeren Verdickungsmittel diese verbesserten Gebrauchseigenschaften nicht erreicht werden 20 können.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Viskositätsmessungen werden im Kapillar-Viskosimeter nach 25 Ubbelohde (vgl. L. Ubbelohde, Zur Viskosimetrie, 7. Auflage, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, 1965) vorgenommen.

Zur Bestimmung der Scherstabilität wird eine Hydraulik-Zahnradpumpe vom Typ "Tyronc Mobil-Master P 16-45 herangezogen. (Techn. Daten: Fördervolumen 14,4 cm<sup>3</sup>/w; Druck: 70 bar; Temperatur 48°C; Motor: Drehstrommotor Leistung 4,0 kw, 30 Drehzahl: 1425 U/min).

Prüfbedingungen: HWCF-Füllung gemäß Erfindung.

Spüllauf: 3000 g; Prüflauf: 3500 g, Fließrate: 15 l/min,

Laufzeit: 14 Stunden, Entnahme von 50 ml - Proben nach 0,5;

1, 2; 4; 6; 8; 10 und 14 Stunden Laufdauer.

5

10

15

20

25

30

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 1560 g (97,5 Gew.Teile, 9,18 mol) N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 40 g (2,5 Gew.Teile, 0,18 mol) Isodecylmethacrylat und 8 g (0,5 Gew.Teile) tert.-Butylperpivalat wird in 1200 g Isopropanol gelöst und im Verlauf von 3 Stunden in 1200 g auf 70°C geheiztes Isopropanol in N<sub>2</sub>-Atmosphäre unter Rühren eingetropft. Nach 5 Stunden werden 4 g des Peroxids nachgegeben und der Ansatz auspolymerisiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine 10 % Polymerisat enthaltende Lösung in Wasser hat bei 40°C eine Viskosität von 8,1 mm<sup>2</sup>/s. Eine 10 %ige Polymerisatlösung, die zusätzlich ein handelsübliches Additiv (HWBF-Konzentrat "Gulf TS 905") enthält, hat bei 40°C eine Viskosität von 22 mm<sup>2</sup>/s. Die Scherstabilität dieser Lösung wird in einer Zahnradpumpe vom Typ Tyrone Mobil-Master P16-45 (14,4 cm<sup>3</sup>/w) nach 14 Stunden Laufzeit bei 48°C, 70 bar Druck, Füllmenge 3,5 l und Fördermenge 15 l/min gemessen. Der Viskositätsverlust beträgt 27,5 %.

20

Beispiel 2

Eine Lösung aus 2000 g (11,76 mol) N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 20 g tert.-Butylperpivalat, 70 g (0,35 mol) tert.-Dodecylmercaptan und 300 ml Isopropanol werden im Verlaufe von 3 Stunden unter Rühren in 2000 g auf 75°C geheiztes Isopropanol in N<sub>2</sub>-Atmosphäre getropft. Nach dem Auspolymerisieren unter weiterer Zugabe von 10 g Peroxid und 35 g Mercaptan wird das Isopropanol im Vakuum abgezogen. Die Viskosität einer 10 % Polymerisat enthaltenden Lösung in

30

Wasser beträgt bei 40°C 8 mm<sup>2</sup>/s. Eine 10 % Polymerisat und 5 % eines handelsüblichen Additivs (HWBF-Konzentrat "Lubrizol 5601 B") enthaltende Lösung in Wasser hat bei 40°C eine Viskosität von 40 mm<sup>2</sup>/s und zeigt bei der Prüfung der Scherstabilität in der Zahnradpumpe (s. Beispiel 1) einen Viskositätsverlust von 40 %.

### Beispiel 3

10 1200 g (95 Gew.Teile, 5,58 mol) N,N-Dimethyl-N-(2-methacryloyloxyethyl)aminoessigsäurebetain, 63 g (5 Gew.Teile, 0,28 mol) Isodecylmethacrylat, 12,6 g (1 Gew.Teil) tert.-Butylperpivalat und 15 g (0,08 mol) tert.-Dodecylmercaptan werden in 1263 g Isopropanol bei 75°C in N<sub>2</sub>-Atmosphäre unter Rühren  
15 polymerisiert. Nach dem Auspolymerisieren wird das Isopropanol im Vakuum abgezogen und durch Wasser ersetzt. 10 % Polymerisat enthaltende Lösungen in Wasser haben bei 40°C eine Viskosität von 10 mm<sup>2</sup>/s. Eine Lösung von 10 % des Polymerisates und 1 % eines handelsüblichen Additivs (HWBF-Konzentrates "Lubrizol 5601 B") zeigen bei 40°C eine Viskosität von 32,7 mm<sup>2</sup>/s. Der Viskositätsabfall in der Zahnradpumpe (s. Beispiel 1) beträgt nach 14 Stunden Prüfdauer 45 %.

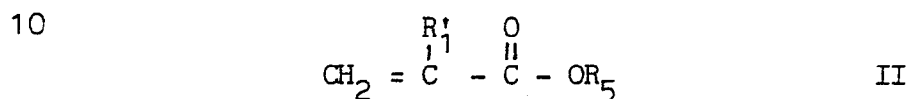
25

30



- 2 -

worin  $R_3$  und  $R_4$ , sowie  $R'_3$  und  $R'_4$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder miteinander, gegebenenfalls unter Einbeziehung eines weiteren Stickstoff- oder Sauerstoffatoms einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus bilden und mit einem Gehalt von 0 - 5 Gew.-% an Monomeren der allgemeinen Formel II



worin  $R'_1$  für Wasserstoff oder Methyl und  $R_5$  für einen Alkylrest mit 6 - 18 Kohlenstoffatomen steht,

15  
enthalten, wobei die Polymerisate P mittlere Molmassen  $\bar{M}$  zwischen 50 000 und 300 000 besitzen.

- 20
2. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität einer 10 Gew.-% des Polymerisats P enthaltenden Hydraulikflüssigkeit unterhalb  $25 \text{ mm}^2/\text{s}$  bei  $40^\circ\text{C}$  liegt.
- 25
3. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie handelsübliche Additive enthalten.
- 30
4. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein handelsübliches Additivpaket enthalten.

5. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ohne Zusatz weiterer, auf die Polymerisate P abgestimmter Dispergiermittel stabile Anwendungsformen insbesondere
- 5 Lösungen bilden.

10

15

20

25

30