Reibungsverbessernde Polymere für DLC-beschichtete Oberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bauteil umfassend mindestens zwei in Bezug zueinander bewegliche Komponenten, zwischen deren Oberflächen ein durch eine Schmierölzusammensetzung gebildeter Film vorgesehen ist.

Die Effizienz von modernen Getrieben, Motoren oder Hydraulikpumpen hängt neben der Beschaffenheit der Maschinenteile auch stark von den Reibeigenschaften des eingesetzten Schmierstoffes ab. Für die Entwicklung solcher Schmierstoffe ist es von besonderer Bedeutung, Kenntnis über die Wirkung der eingesetzten Schmierstoffkomponenten in Bezug auf Filmbildung und Reibung zu haben, wobei die Wahl geeigneter Additive z.B. dazu führen kann, den durchschnittlichen Kraftstoffverbrauch eines Fahrzeugs um einige Prozent zu senken. Als besonders wirkungsvolle Bestandteile eines Schmierstoffs können hierbei Grundöle mit besonders niedriger Viskosität und damit niedriger inherenter Reibung sowie organische Reibverminderer (*Friction Modifiers*) genannt werden. Ein Beispiel für diesen Trend ist die neueste Generation von sog. Leichtlauf-Motorenölen der SAE Klassen 5W-20, SAE 5W-30 oder SAE 0W-20, der sich in analoger Weise auch bei Ölen für manuelle und automatische Getriebe finden lässt.

Durch eine Entwicklung parallel zu den Kraftstoffsparenden Schmierstoffen ist der Einsatz von reibmindernden Additiven noch wichtiger geworden: Heutige Getriebe- und Pumpengehäuse sind in ihren Ausmaßen deutlich kleiner, sie werden schlechter gekühlt und sowohl Zahnräder als auch Lager müssen höhere Lasten tragen.

Neuerdings werden als Additive zur Verbesserung des Reibwertes Copolymere auf Basis von (Meth)acrylaten beschrieben, die einen blockartigen Aufbau aufweisen. So beschreiben insbesondere die Druckschriften WO 2004/087850 A1, WO 2006/105926 A1 und WO 2009/019065 A2 Polymere mit mindestens einem polaren und mindestens einem unpolaren Segment, die zu einer Steigerung der Schmieröleigenschaften führen. Nachteilig an diesen Polymeren ist jedoch der relativ hohe Aufwand, der zur Herstellung dieser Additive betrieben werden muss.

Darüber hinaus sind Polymere bekannt, die zu einer Dispergierung von Russpartikeln im Schmieröl führen, die unter anderem Monomer-Einheiten enthalten können, die von Amin-Derivaten der Maleinsäure abgeleitet sind. Derartige Polymere werden unter anderem in WO 2007/070845 A2, US 2004/0254080 A1 und US 5,942,471 dargelegt, wobei jedoch auf eine mögliche Verbesserung der Reibeigenschaften dieser Polymere nicht abgestellt wird.

US 5,942,471 beschreibt OCP VI-Verbesserer, die mit Maleinsäureanhydrid (MSA) gepfropft und anschließend mit Aminen, u.a. N-Phenyl-1,4-phenylendiamin (DPA), umgesetzt werden. Beschrieben wird ferner ein verbessertes Verschleißverhalten bei russhaltigen Ölen infolge einer verbesserten Russdispergierung.

Außer dem Einsatz von den sogenannten Friction-Modifiern zur Reibwertminderung der eingesetzten Schmierstoffe spielt die Oberfläche der Bauteile naturgemäß eine ebenfalls sehr wichtige Rolle. Diesbezüglich erlangen DLC (Diamond Like Carbon) beschichtete Oberflächen eine immer größer werdende technische Bedeutung, wie beispielsweise aus den wissenschaftlichen Veröffentlichungen von M. Kalin (J. Mech. Eng., 2008, 54(3):189-206; Meccanica, 2008, 43:623-637) oder A. Morina (J. Tribology, 2010, 132, 032101-1 bis 032101-13; Surface&Coatings Tech., 2010, 204, 4001-4011) entnommen werden kann.

Im Automobilbau werden DLC-beschichtete Bauteile aus Stahl wie z.B. Nockenwellen oder andere Bauteile des Ventiltriebes wie z.B. Rollenkipphebel als Alternative zu den üblicherweise eingesetzten reinen Bauteilen aus Stahl untersucht.

Obwohl der Einsatz von DLC-beschichteten Materialien zur Verschleißminderung eine wirkungsvolle technische Maßnahme darstellt, sind die üblicherweise verwendeten Produkte, die auf Stahl äußerst gute Wirkung zeigen, kaum auf DLC-beschichteten Oberflächen wirksam.

Der Einsatz solcher neu zu untersuchender DLC-Beschichtungen an verschleißintensiven Bauteilen erlaubt den Einsatz von Schmierstoffen, die weniger Verschleißschutzadditive, sogenannte AW-Komponenten (anti-wear component), enthalten.

AW-Komponenten sind üblicherweise organische Verbindungen auf Basis von Schwefel, Phosphor und Zink (Zinkdialkyldithiophosphate).

Es ist zwar aus dem Stand der Technik bekannt, dass der Einsatz der AW-Komponente Zink dialkyldithiophosphat (ZDDP) mittels der Formation einer Zinksulfidbeschichtung (ZnS) zu verbessertem Verschleißschutz führt. Falls aber bestimmte üblicherweise gängige Reibverminderer basierend auf Molybdänverbindungen, wie z.B. Molydimer (MD) oder Molytrimer (MT), eingesetzt werden, können unerwünschte Ablagerungen in Bauteilen des Motors, beispielsweise Turboladern entstehen.

Ein weiterer Nachteil gängiger Reibverminderer auf Basis von Molybdänverbindungen ist die relativ geringe Zeitdauer, über die diese Verbindungen wirksam sind. Üblich bilden die Additive eine Beschichtung auf den Oberflächen der Motorbauteile, die mit dem Schmiermittel in Kontakt kommen. Allerdings wird diese Beschichtung über die Zeit abgebaut, wobei nach einer Laufleistung von 10 000 km ein beträchtlicher Teil der reibvermindernden Wirkung verloren geht, so dass ein Ölwechsel notwendig ist, um die reibvermindernde Wirkung aufrecht zu erhalten.

Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen eingesetzten Additiven untereinander als auch mit dem Schmieröl selbst führen somit zu Nachteilen für die Funktion und Haltbarkeit von den üblichen Abgasnachbehandlungssystemen (Katalysatoren, Rußpartikelfilter). Es wäre folglich wünschenswert deren Gehalt in modernen Schmierölen möglichst weit zu reduzieren.

Die zuvor dargelegten Bauteile und Schmierölzusammensetzungen führen bereits zu einem brauchbaren Eigenschaftsprofil. Allerdings besteht ein dauerhaftes Bedürfnis dieses Eigenschaftsprofil zu verbessern.

In Anbetracht des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Bauteil zur Verfügung zu stellen, das über den Stand der Technik hinausgeht.

Insbesondere soll das erfindungsgemäße Bauteil es ermöglichen die Vorteile einer im Vergleich zu herkömmlichen Stahloberflächen reibvermindernden DLC-Oberfläche mit den reibvermindernden Eigenschaften einer Schmiermittel-zusammensetzung in Kombination bereitzustellen.

Des Weiteren war es ein Ziel der vorliegenden Erfindung ein reibwertminderndes Additiv für DLC-beschichtete Stahloberflächen bereitzustellen, das eine Vielzahl von wünschenswerten Eigenschaften in der Schmierölzusammensetzung bewirkt. Hierdurch kann die Anzahl an unterschiedlichen Additiven minimiert werden.

Obwohl DLC-beschichtete Metallteile gegenüber unbeschichteten Teilen einen geringeren Reibwert aufweisen, sind weitere Maßnahmen zur Verringerung der Reibungsverluste und der damit verbundenen Verringerung des Kraftstoffverbrauches wünschenswert.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, Bauteile, Schmierölzusammensetzungen und reibwertmindernde Additive bereitzustellen, die einfach und kostengünstig hergestellt werden können, wobei insbesondere kommerziell erhältliche Komponenten eingesetzt werden sollten. Hierbei sollte die Produktion großtechnisch erfolgen können, ohne dass hierzu neue oder konstruktiv aufwendige Anlagen benötigt werden.

Weiterhin sollte das Additiv zu einer Verbesserung des Kraftstoffverbrauchs führen, ohne dass hierdurch die Umweltverträglichkeit der Schmierölzusammensetzung beeinträchtigt wird.

Die eingesetzten Additive sollen die Haltbarkeit des verwendeten Schmieröls insoweit verbessern, dass die notwendigen Ölwechselintervalle verlängert werden können, ohne dass es hierdurch zu einer qualitativen Verminderung des Schmieröls kommt.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein Bauteil mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1.

Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Bauteils werden in den Unteransprüchen 2 bis 15 unter Schutz gestellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Bauteil, umfassend mindestens zwei in Bezug zueinander bewegliche Komponenten, zwischen deren Oberflächen ein durch eine Schmierölzusammensetzung gebildeter Film vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche mindestens einer der beweglichen Komponenten zumindest teilweise durch eine Diamond-Like-Carbon Schicht (DLC-Schicht) gebildet ist und die Schmierölzusammensetzung mindestens ein Polymer enthält, welches Wiederholungseinheiten umfasst, die von Amin-Derivaten mindestens eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomers abgeleitet sind.

Durch das erfindungsgemäße Bauteil können des Weiteren unter anderem die folgenden Vorteile erzielt werden:

Durch die vorliegende Erfindung gelingt es auf nicht vorhersehbare Weise, ein Bauteil und eine Schmierölzusammensetzung mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil bereitzustellen, wobei insbesondere durch die Kombination der günstigen Eigenschaften einer DLC- Beschichtung der Bauteile mit den erfindungsgemäß einzusetzenden Schmierölzusammensetzungen die Langlebigkeit der Motoren, der Kraftstoffverbrauch und weitere wünschenswerte Eigenschaften verbessert werden können. Insbesondere können ein sehr geringer Reibwert und eine überraschend hohe Abriebbeständigkeit erreicht werden.

Aufgrund der Stoffcharakteristika von Diamant und Graphit ergeben sich zahlreiche günstige Eigenschaften von DLC-Schichten, von denen die Resistenz gegen abrasiven Verschleiß die wichtigste darstellt.

Dispergierende Polymere, die Wiederholungseinheiten umfassen, die von Amin-Derivaten mindestens eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomers abgeleitet sind, sind an sich bekannt. Deren reibungsmindernde Wirkung auf DLC-Oberflächen wurde bisher aber nicht beschrieben.

Darüber hinaus stellt die vorliegende Erfindung Bauteile und Schmierölzusammensetzungen bereit, die einfach und kostengünstig hergestellt werden können, wobei insbesondere kommerziell erhältliche Komponenten eingesetzt werden können. Hierbei kann die Produktion großtechnisch erfolgen, ohne dass hierzu neue oder konstruktiv aufwendige Anlagen benötigt werden.

Des Weiteren können die erfindungsgemäßen reibvermindernden Polymere eine Vielzahl von wünschenswerten Eigenschaften in der Schmierölzusammensetzung bewirken. Hierdurch kann die Anzahl an unterschiedlichen Additiven minimiert werden. Beispielsweise führen bevorzugte Polymere zu einer Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, insbesondere des Viskositätsindexes.

Weiterhin können das Bauteil und die Schmierölzusammensetzung zu einer Verbesserung des Kraftstoffverbrauchs führen, wobei hiermit keine nachteiligen Wirkungen auf die Umweltverträglichkeit verbunden sind.

Die eingesetzten Additive erreichen eine verbesserte Haltbarkeit des verwendeten Schmieröls, so dass die notwendigen Ölwechselintervalle verlängert werden können, ohne dass hierdurch intolerable Nachteile entstehen.

Das erfindungsgemäße Bauteil kann hierbei einen Motor und/oder ein mechanisches Bauteil eines Motors darstellen.

Ferner kann das erfindungsgemäße Bauteil dadurch gekennzeichnet sein, dass mindestens einer der in Bezug zueinander beweglichen Komponenten eine Nockenwelle, ein Ventil, ein Getriebe oder eine Pumpe eines Motors ist.

Die Oberfläche mindestens einer der beweglichen Komponenten des erfindungsgemäßen Bauteils wird zumindest teilweise durch eine Diamond-Like-Carbon Schicht (DLC-Schicht) gebildet.

DLC-Schichten können amorph oder tetragonal aufgebaute Kohlenstoffschichten sein, die im Wesentlichen Eigenschaften des Graphits und des Diamanten besitzen. Sie umfassen sp^2-und sp^3-Bindungen, wobei sp^2-Bindungen charakteristisch für die Graphit-Struktur und sp^3-Bindungen charakteristisch für die Diamant-Struktur sind.

Da DLC-Schichten hierdurch folglich über beiderlei Bindungsarten verfügen, spricht man auch von dicht amorphen diamantartigen Kohlenstoffschichten bzw. dicht tetragonal diamantartigen Kohlenstoffschichten, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Diese DLC-Schichten zeichnen sich durch einen hohen elektrischen Widerstand, extreme Härte und optische Transparenz aus. Die Synthese kann mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition, PVD) oder mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) erfolgen. Das Material wird dabei als amorphe Kohlenstoffschicht abgeschieden.

Die Eigenschaften der auf diese Weise erzeugten DLC-Schichten, wie z.B. Schichtdicke, spezifischer Widerstand, Wasserstoffgehalt u. ä., können mittels Variation der verschiedenen Prozessparameter, wie z. B. der Behandlungsdauer, an das Anforderungsprofil in weiten Grenzen angepasst werden.

Die folgenden Methoden können beispielsweise für die Untersuchung der verschiedenen Eigenschaften der erzeugten DLC- Schichten angewandt werden, ohne, dass hierdurch eine Beschränkung in der Auswahl der Methoden erfolgen soll. Die Schichtdicke kann mittels eines Tastenschnittgerätes, die Härte mittels eines Nanoindenters, die Rauhigkeit bzw. die Oberflächenstruktur mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM), die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in den DLC- Schichten mittels nuklearer Reaktionsanalyse, sowie die Dichte mittels Röntgenreflektometrie (XRR) bestimmt werden.

Als zusätzliche Komponente kann außerdem Wasserstoff während des Beschichtungsvorgangs eingebracht werden, der Verbindungen mit dem Kohlenstoff eingeht. DLC-Schichten können bevorzugt Wasserstoff im Bereich von 5 bis 75, vorzugsweise 10 bis 65 Atomprozent (at%) in Bezug auf die Gesamtschicht umfassen.

Ferner können die DLC-Schichten dotiert oder undotiert vorliegen, wobei im Falle einer Dotierung die DLC-Schichten Atome zumindest eines Metalls und/oder

Nichtmetalls umfassen. Nicht abschließende Beispiele für Dotierungen mittels metallischer Atome umfassen Titan, Wolfram und Molybdän bzw. für Dotierungen mittels nichtmetallischer Atome Silizium, Stickstoff und Fluor.

Das erfindungsgemäße Bauteil kann in einer bevorzugten Ausführungsform derart ausgestaltet sein, dass die DLC-Schicht Kohlenstoff umfasst, der in einer Graphitstruktur vorliegt (sp^2-Hybridisierung), wobei der Anteil des Kohlenstoffs, der in einer Graphitstruktur vorliegt, bezogen auf den Gesamtkohlenstoff, bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 Mol-%, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 70 Mol-% liegt, gemessen gemäß Röntgenstrukturanalyse (z.B. DIN 50433 Teil 1-4).

Ferner kann in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung vorgesehen sein, dass das erfindungsgemäße Bauteil derart ausgestaltet ist, dass die DLC-Schicht Kohlenstoff umfasst, der in einer Diamantstruktur vorliegt (sp^3-Hybridisierung), wobei der Anteil des Kohlenstoffs, der in einer Diamantstruktur vorliegt, bezogen auf den Gesamtkohlenstoff, bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 Mol-%, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 70 Mol-% liegt, gemessen gemäß Röntgenstrukturanalyse (z.B. DIN 50433 Teil 1-4).

Es kann außerdem vorgesehen sein, dass die Dicke der verwendeten DLC-Schicht im Bereich von 1 bis 20 µm, bevorzugt im Bereich von 1.5 bis 15 µm, und besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 10 µm liegt.

Die Dichte der DLC-Schicht kann vorzugsweise im Bereich von 0.90 g/cm³ bis 2.20 g/cm³ besonders bevorzugt im Bereich von 0.92 bis 2.15 g/cm³ liegen, gemessen gemäß *J. Robertson et al, Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering, R37 (2002) 129*. Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung liegt die Härte der DLC-Schicht vorzugsweise im Bereich von 10 GPa bis 30 GPa, gemessen gemäß DIN EN ISO 14577.

Weitere Informationen über bevorzugte Diamond-Like-Carbon Schichten (DLC-Schichten) finden sich insbesondere in einer Diplomarbeit mit dem Titel "Untersuchungen zur Hochrateabscheidung harter DLC-Schichten" von Graupner aus dem Jahr 2004 und in A. Grill et al. Diamond-like carbon: state of the art,

Diamond and Related Materials (1998), wobei beide Dokumente durch Referenz hierauf in die vorliegende Anmeldung zu Offenbarungszwecken eingefügt werden.

Ferner kann vorgesehen sein, dass die beweglichen Komponenten mit einer Oberfläche, die zumindest teilweise durch eine DLC-Schicht gebildet ist, zumindest teilweise im Wesentlichen aus einem Metall, vorzugsweise Stahl aufgebaut sind. Gemäß einem besonderen Aspekt besteht die bewegliche Komponente mit einer Oberfläche, die zumindest teilweise durch eine Diamond-Like-Carbon Schicht gebildet ist, zumindest zu 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% aus einem Metall oder einer Metalllegierung, vorzugsweise einem Stahl.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das erfindungsgemäße Polymer, welches Wiederholungseinheiten umfasst, die von Amin-Derivaten eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, ein Polyolefin oder ein Polyalkyl(meth)acrylat ist.

Das erfindungsgemäße Bauteil kann sich hierbei vorzugsweise dadurch auszeichnen, dass das Polymer 0.1 bis 10 Gew.-% an Wiederholungseinheiten, die von Amin-Derivaten eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, umfasst.

Das erfindungsgemäße Polymer kann hierbei auf Polyolefinen basieren. Derartige Polyolefine sind seit längerem bekannt und in den im Stand der Technik genannten Dokumenten beschrieben. Zu diesen Polyolefinen gehören insbesondere Polyolefincopolymere (OCP) und hydrierte Styrol-Dien-Copolymere (HSD).

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyolefincopolymere (OCP) sind an sich bekannt. Es handelt sich in erster Linie um aus Ethylen-, Propylen-, Isopren-, Butylen- und/oder weiteren -Olefinen mit 5 bis 20 C-Atomen aufgebaute Polymerisate. Ebenso sind Systeme, welche mit geringen Mengen sauerstoff- oder stickstoffhaltiger Monomere (z.B. 0.05 bis 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid) bepfropft sind, einsetzbar. Die Copolymere, die Dienkomponenten enthalten, werden im

Allgemeinen hydriert, um die Oxidationsempfindlichkeit sowie die Vernetzungsneigung zu vermindern.

Das Molekulargewicht M_w liegt im Allgemeinen bei 10 000 bis 300 000 Da, vorzugsweise zwischen 50 000 und 150 000 Da. Derartige Olefincopolymerisate sind beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften DE-A 16 44 941, DE-A 17 69 834, DE-A 19 39 037, DE-A 19 63 039 und DE-A 20 59 981 beschrieben.

Besonders gut brauchbar sind Ethylen-Propylen-Copolymere, ebenfalls sind Terpolymere mit den bekannten Terkomponenten, wie Ethyliden-Norbornen (vgl. Macromolecular Reviews, Vol. 10 (1975)) möglich, es ist jedoch deren Neigung zur Vernetzung beim Alterungsprozeß mit einzukalkulieren. Die Verteilung kann dabei weitgehend statistisch sein, es können aber auch mit Vorteil-Sequenzpolymere mit Ethylenblöcken angewendet werden. Das Verhältnis der Monomeren Ethylen-Propylen ist dabei innerhalb gewisser Grenzen variabel, die bei etwa 75% für Ethylen und etwa 80% für Propylen als obere Grenze angesetzt werden können. Infolge seiner verminderten Löslichkeitstendenz in Öl ist bereits Polypropylen weniger geeignet als Ethylen-Propylen-Copolymere. Neben Polymeren mit vorwiegend ataktischem Propyleneinbau sind auch solche mit ausgeprägterem iso- oder syndiotaktischen Propyleneinbau einsetzbar. Derartige Produkte sind kommerziell beispielsweise unter den Handelsnamen Dutral® CO 034, Dutral® CO 038, Dutral® CO 043, Dutral® CO 058, Buna® EPG 2050 oder Buna® EPG 5050 erhältlich.

Die hydrierten Styrol-Dien-Copolymere (HSD) sind ebenfalls bekannt, wobei diese Polymere beispielsweise in DE 21 56 122 beschrieben sind. Es handelt sich im Allgemeinen um hydrierte Isopren- oder Butadien-Styrol-Copolymere. Das Verhältnis von Dien zu Styrol liegt bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt bei ca. 55:45. Das Molekulargewicht M_w liegt im Allgemeinen bei 10 000 bis 300 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 50 000 und 150 000 g/mol. Der Anteil der Doppelbindungen nach der Hydrierung beträgt gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung höchstens 15%, besonders bevorzugt höchstens 5%, bezogen auf die Zahl der Doppelbindungen vor der Hydrierung.

Hydrierte Styrol-Dien-Copolymere können kommerziell unter dem Handelsnamen ®SHELLVIS 50, 150, 200, 250 oder 260 erhalten werden.

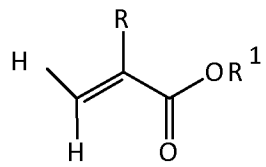
Polyolefine sind kommerziell günstiger als Polyalkyl(meth)acrylate, jedoch führen Polyalkyl(meth)acrylate zu besseren rheologischen Eigenschaften, insbesondere einem höheren Viskositätsindex der Schmierölzusammensetzung.

Das erfindungsgemäße Polymer kann hierbei weiterhin auf (Meth)acrylaten basieren. Polyalkyl(meth)acrylate sind Polymere, durch die Polymerisation von Alkyl(meth)acrylaten erhalten werden können. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfasst Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden. Diese Monomere sind weithin bekannt.

Polyalkyl(meth)acrylate umfassen vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders mindestens 90 Gew.-% Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acrylaten, vorzugsweise Alkyl(meth)acrylaten abgeleitet sind.

Bevorzugte Polyalkyl(meth)acrylate umfassen

a) 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 1 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt bis 2 bis 15 Gew. % an Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acrylaten der Formel (I) abgeleitet sind

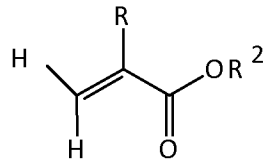


(I),

worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

b) 20 bis 99.9 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 99.9 Gew. %, insbesondere mindestens 70 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% an

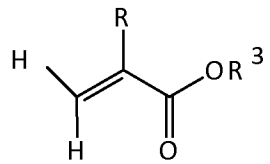
Wiederholungseinheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten der Formel (II) abgeleitet sind



(II),

worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^2 einen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet,

c) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 bis 15 Gew. %, bevorzugt 0.5 bis 20 Gew. % und besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% an Wiederholungseinheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten der Formel (III) abgeleitet sind



(III),

worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^3 einen Alkylrest mit 23 bis 4000, vorzugsweise 23 bis 400 Kohlenstoffatomen bedeutet, und

d) 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew. % und besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% an Wiederholungseinheiten, die von Amin-Derivaten eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind.

Die Polyalkyl(meth)acrylate können bevorzugt durch radikalische Polymerisation erhalten werden. Dementsprechend ergibt sich der Gewichtsanteil an den jeweiligen Wiederholungseinheiten, die diese Polymere aufweisen, aus den zur Herstellung der Polymere eingesetzten Gewichtsanteilen an entsprechenden Monomeren.

Beispiele für (Meth)acrylate der Formel (I) sind unter anderem lineare und verzweigte (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat,

Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat und Pentyl(meth)acrylat; und Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat.

Zu den (Meth)acrylaten der Formel (II) gehören insbesondere, lineare und verzweigte (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, 2-tert.-Butylheptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylheptyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, 5-Methyltridecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, 2-Methyl-pentadecyl(meth)acrylat, 2-Ethyltetradecyl(meth)acrylat, 2-Propyltridecyl(meth)-acrylat, 2-Butyldodecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, 2-Pentyl-dodecyl(meth)acrylat, 2-Hexyldecyl-(meth)acrylat, 2-Hexylundecyl(meth)acrylat, n-Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethyloctadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)-acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat;

(Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat;

Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclohexyl(meth)acrylat, 3-Vinylcyclohexyl(meth)-acrylat, Bornyl(meth)acrylat, 2,4,5-Tri-tert.-butyl-3-vinylcyclohexyl(meth)acrylat, 2,3,4,5-Tetra-tert.-butylcyclohexyl(meth)acrylat;

Beispiele für Monomere der Formel (III) sind unter anderem lineare und verzweigte (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Cetyleicosyl(meth)acrylat, Stearyleicosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetratriacontyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 2,3,4,5-Tetra-tert.-hexylcyclohexyl(meth)acrylat.

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung zählen zu den Monomeren der Formel (III) so genannte auf Polyolefin-basierte Makromonomere mit (Meth)acrylat-Gruppen, die unter anderem in DE 10 2007 032 120 A1, eingereicht am 09.07.2007 beim Deutschen Patentamt mit der Anmeldenummer DE 102007032120.3; und DE 10 2007 046 223 A1, eingereicht am 26.09.2007 beim Deutschen Patentamt mit der Anmeldenummer DE 102007046223.0; beschrieben sind, wobei die Offenbarungen dieser Druckschriften, insbesondere die darin beschriebenen (Meth)acrylate mit mindestens 23 Kohlenstoffatome im Rest zu Zwecken der Offenbarung in die vorliegende Anmeldung durch Referenz hierauf eingefügt werden.

Alkyl(meth)acrylate mit langkettigem Alkoholrest, insbesondere die Komponenten (II) und (III), lassen sich beispielsweise durch Umsetzen von (Meth)acrylaten und/oder den entsprechenden Säuren mit langkettigen Fettalkoholen erhalten, wobei im Allgemeinen eine Mischung von Estern, wie beispielsweise (Meth)acrylaten mit verschieden langkettigen Alkoholresten entsteht. Zu diesen Fettalkoholen gehören unter anderem Oxo Alcohol® 7911, Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100; Alfol® 610, Alfol® 810, Lial® 125 und Nafol®-Typen (Sasol); C13-C15-Alkohol (BASF); Epal® 610 und Epal® 810 (Afton); Linevol® 79, Linevol® 911 und Neodol® 25 (Shell); Dehydad®, Hydrenol®- und Lorol®-Typen (Cognis); Acropol® 35 und Exxal® 10 (Exxon Chemicals); Kalcol® 2465 (Kao Chemicals).

Ein erfindungsgemäß einzusetzendes Polymer, wie z.B. ein Polyalkyl(meth)acrylat oder ein Polyolefin, umfasst Wiederholungseinheiten, die von Amin-Derivaten eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind. Der Ausdruck "polares ethylenisch ungesättigtes Monomer" verdeutlicht, dass das Monomer radikalisch polymerisiert werden kann. Weiterhin drückt der Begriff polar aus, dass das Monomer auch nach der Umsetzung mit einem Amin z.B. zu einem Amin höherer Ordnung (von primär zu sekundär oder von sekundär zu tertiär), einem Amid oder einem Imid in Umgebung der Reaktionsstelle besonders polar ist. Zu den Gruppen die hierzu gehören zählen insbesondere entstehende Imid-Gruppen oder Carbonsäure-Gruppen, die beispielsweise bei der Reaktion von Säureanhydriden mit Aminen

gebildet werden, oder Hydroxygruppen, die bei der Umsetzung von Epoxiden erhalten werden. Carbonsäure-Gruppen können hierbei in Form der freien Säure oder als Salz vorliegen.

Demgemäß befinden sich in Umgebung der Amid-Gruppe des Amin-Derivats (bei Umsetzung mit einem Anhydrid) bzw. der Amin-Gruppe des Amin-Derivats (bei Umsetzung mit einem Epoxid) weitere polare Gruppen, beispielsweise Carbonylgruppen, Säuregruppen oder Hydroxygruppen. Vorzugsweise stellt dementsprechend die Amid-Gruppe des Amin-Derivats eine Imidgruppen dar. Der Begriff "Umgebung der Reaktionsstelle" deutet an, dass die polaren Gruppen, die entstehen über höchstens 6, vorzugsweise über höchstens 5 kovalente Bindungen von der erhaltenen Amin- oder Amid-Gruppe entfernt sind, bezogen auf die Entfernung zwischen Sauerstoffatom und Stickstoffatom.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das polare ethylenisch ungesättigte Monomer, von welchem das Amin-Derivat abgeleitet ist, Maleinsäure oder ein Maleinsäurederivat sein, wie beispielsweise Maleinsäuremonoester, Maleinsäurediester, Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, wobei Maleinsäureanhydrid besonders bevorzugt ist.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung kann das polare ethylenisch ungesättigte Monomer, von welchem das Amin-Derivat abgeleitet ist, ein (Meth)acrylat mit einer Epoxidgruppe sein, wobei Glycidyl(meth)acrylat besonders bevorzugt ist.

Der von dem Amin gebildete Rest des Amin-Derivats eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren kann vorzugsweise von einem primären Amin abgeleitet sein, das üblich der allgemeinen Formel R^4-NH_2 entspricht, worin R^4 ein Rest mit 2 bis 40 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 3 bis 30 und besonders bevorzugt 4 bis 20 Kohlenstoffatome darstellt, welcher Heteroatome umfassen kann.

Der Ausdruck "2 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe" kennzeichnet Reste organischer Verbindungen mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen. Er umfasst neben aromatischen und heteroaromatischen Gruppen auch aliphatische und

heteroaliphatische Gruppen, wie beispielsweise Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Cycloalkylthio- und Alkenylgruppen. Dabei können die genannten Gruppen verzweigt oder nicht verzweigt sein.

Erfindungsgemäß bezeichnen aromatische Gruppen Reste ein oder mehrkerniger aromatischer Verbindungen mit vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 6 bis 12 C-Atomen, wie beispielsweise Phenyl, Naphthyl oder Biphenylyl, vorzugsweise Phenyl.

Heteroaromatische Gruppen kennzeichnen Arylreste, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Gruppen durch S, NH oder O ersetzt sind. Zu diesen Resten gehören unter anderem Gruppen, die von Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[blthiophen, Benzo[blfuran, Indol, Benzo[clthiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, I,8 -Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, I,'I-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder 4H-Chinolizin abgeleitet sind.

Zu den bevorzugten Alkylgruppen gehören die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl-, 1-Decyl-, 2-Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Pentadecyl- und die Eicosyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Cycloalkylgruppen gehören die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und die Cyclooctyl-Gruppe, die gegebenenfalls mit verzweigten oder nicht verzweigten Alkylgruppen substituiert sind.

Zu den bevorzugten Alkenylgruppen gehören die Vinyl-, Allyl-, 2-Methyl-2-propen-, 2-Butenyl-, 2-Pentenyl-, 2-Decenyl- und die 2-Eicosenyl-Gruppe.

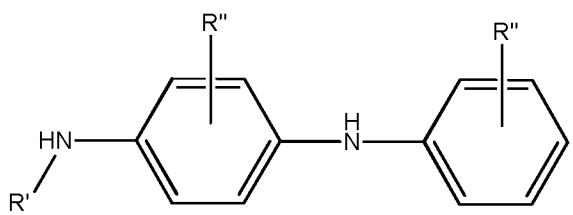
Der Rest R^4 kann Substituenten aufweisen. Zu den bevorzugten Substituenten gehören u.a. Halogene, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, und Alkoxygruppen.

Das Edukt zur Derivatisierung der genannten polaren ethylenisch ungesättigten Monomere umfasst mindestens zwei Stickstoffatome, vorzugsweise mindestens zwei Amino-Gruppen. Gemäß einem besonderen Aspekt kann die Anzahl der Stickstoffatome des Edukts zur der genannten polaren ethylenisch ungesättigten Monomere 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4 Stickstoffatome, vorzugsweise Amino-Gruppen umfassen. Der Begriff der Amino-Gruppe ist hierbei weit zu verstehen, so dass auch aromatische Verbindungen mit einem Stickstoffatom, wie zum Beispiel Pyridin zu den Aminen zählt. Vorzugsweise umfasst das Edukt zur Derivatisierung der genannten polaren ethylenisch ungesättigten Monomere mindestens eine primäre oder sekundäre Amino-Gruppe, wobei primäre Amino-Gruppen besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Amine, von denen das Amin-Derivat eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sein kann, umfasst vorzugsweise mindestens zwei Aminogruppen, wobei eine Aminogruppe eine primäre Aminogruppe und mindestens eine Aminogruppe eine sekundäre Aminogruppe ist.

Diese Amine entsprechen vorzugsweise der Formel R^5-NH-R^6-NH_2, worin R^5 ein Rest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R^6 ein Rest mit 2 bis 18, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt.

In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform stellt mindestens einer der Reste R^5 oder R^6 eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe dar.

Zu den besonders bevorzugten Aminen gehören die Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (IIIa)



, (IIIa)

worin R' und R'' unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus der Gruppe bestehend aus H oder einem Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen.

Zu den besonders bevorzugten Aminen, von denen die genannten Derivate der polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sein können, gehören insbesondere N-Phenyl-1,4-Phenylendiamin (DPA), N,N-Dimethylamino-propylamin (DMAPA), N,N-Dimethylamino-ethylamin, Diethylaminopropylamin, Dibutylaminopropylamin, Dimethylaminoethylamin, Diethylaminoethylamin, Dibutylaminoethylamin, 1-(2-Aminoethyl)piperidin, 1-(2-Aminoethyl)pyrrolidon, 4-(3-Aminopropyl) morpholin, Aminoethylmorpholin, beispielsweise 4-(3-Aminoethyl) morpholin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin, 3,3'-Diamin-N-methyldipropylamin, Tris(2-aminoethyl)amin, N,N-Bis(3-aminopropyl)-1,3-propandiamin, N,N'-1,2-Ethandiylbis-(1,3-propandiamin), N-Pyridyl-1,4-Phenylendiamin, 4-Aminopyridin, N-Pyridyl-1,2-Ethylendiamin und N-(2-Ethylimidazolyl)-1,4-Phenylendiamin.

Zu den weiter bevorzugten Aminen, von denen die genannten Derivate der polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sein können, gehören insbesondere N,N-Dimethylamino-propylamin (DMAPA), N,N-Dimethylamino-ethylamin, Diethylaminopropylamin, Dibutylaminopropylamin, Dimethylaminoethylamin, Diethylaminoethylamin, Dibutylaminoethylamin, 1-(2-Aminoethyl)piperidin, 1-(2-Aminoethyl)pyrrolidon, 4-(3-Aminopropyl) morpholin, Aminoethylmorpholin, beispielsweise 4-(3-Aminoethyl)-morpholin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin, 3,3'-Diamin-N-methyldipropylamin, Tris(2-aminoethyl)amin, N,N-Bis(3-aminopropyl)-1,3-propandiamin und N,N'-1,2-Ethandiylbis-(1,3-propandiamin).

Zu den weiter bevorzugten Aminen, von denen die genannten Derivate der polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sein können, gehören insbesondere N-Phenyl-1,4-Phenylendiamin (DPA), N-Pyridyl-1,4-Phenylendiamin, 4-Aminopyridin, N-Pyridyl-1,2-Ethylendiamin und N-(2-Ethylimidazolyl)-1,4-Phenylendiamin.

Von den genannten Aminen sind N-Phenyl-1,4-Phenylendiamin (DPA), N,N-Dimethylamino-propylamin (DMAPA) bevorzugt, wobei N-Phenyl-1,4-Phenylendiamin besonders bevorzugt ist.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden die Wiederholungseinheiten, die von Amin-Derivaten eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, im erfindungsgemäß einzusetzenden Polymer, vorzugsweise einem Polyalkyl(meth)acrylat und/oder einem Polyolefin dadurch erzeugt, dass zunächst ein Polymer mit reaktiven, polaren Wiederholungseinheiten hergestellt wird, die vorzugsweise von Maleinsäureanhydrid oder Glycidyl(meth)acrylat abgeleitet sind. Anschließend werden diese reaktiven Gruppen mit den zuvor dargelegten Aminen zu den gemäß der vorliegenden Erfindung einzusetzenden Polymeren umgesetzt.

Weiterhin kann die Monomermischung zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere, bevorzugt der Polyalkyl(meth)acrylate und/oder Polyolefine, Monomere umfassen, die sich mit den zuvor dargelegten Monomeren copolymerisieren lassen. Hierzu gehören unter anderem Aryl(meth)acrylate, wie Benzylmethacrylat oder Phenylmethacrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können;
Styrolmonomere, wie zum Beispiel Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α-Methylstyrol und α-Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstitutenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;
Itaconsäure und Itaconsäurederivate, wie beispielsweise Itaconsäuremonoester, Itaconsäurediester und Itaconsäureanhydrid;

Fumarsäure und Fumarsäurederivate wie beispielsweise Fumarsäuremonoester, Fumarsäurediester und Fumarsäureanhydrid;

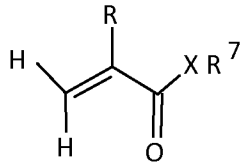
Vinyl- und Isoprenylether, beispielsweise Alkylvinylether, insbesondere Methylvinylether, Ethylvinylether und Dodecylvinylether;

Vinylester, beispielsweise Vinylacetat;

1-Alkene, insbesondere 1-Buten, 1-Penten-, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen und 1-Pentadecen.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform können insbesondere dispergierende Monomere eingesetzt werden.

Dispergierende Monomere werden seit langem zur Funktionalisierung von polymeren Additiven in Schmierölen eingesetzt und sind dem Fachmann daher bekannt (vgl. R.M. Mortier, S.T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997). Zweckmäßig können insbesondere heterocyclische Vinylverbindungen und/oder ethylenisch ungesättigte, polare Ester- oder Amid-Verbindungen der Formel (IV)



(IV),

worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, X Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe der Formel -NH- oder –NR^a-, worin R^a für einen Alkylrest mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R^7 einen 2 bis 50, insbesondere 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden Rest mit mindestens einem, vorzugsweise mindestens zwei Heteroatomen, darstellt, als dispergierende Monomere eingesetzt werden.

Beispiele für dispergierende Monomere der Formel (IV) sind unter anderem Aminoalkyl(meth)acrylate, Aminoalkyl(meth)acrylamide, Hydroxylalkyl(meth)acrylate, heterocyclische (Meth)acrylate und/oder carbonylhaltige (Meth)acrylate.

Zu den Hydroxyalkyl(meth)acrylate zählen 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.

Carbonylhaltige (Meth)acrylate umfassen beispielsweise
2-Carboxyethyl(meth)acrylat,
Carboxymethyl(meth)acrylat,
N-(Methacryloyloxy)formamid,
Acetonyl(meth)acrylat,
Bernsteinsäure-mono-2-(meth)acryloyloxyethylester,
N-(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,
2-Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat,
N-(3-(Meth)acryloyloxyheptadecyl)-2-pyrrolidinon und
N-(2-(Meth)acryloyloxyethyl)ethylenharnstoff.

Zu den heterocyclischen (Meth)acrylaten zählen unter anderem
2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat,
Oxazolidinylethyl(meth)acrylat,
2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat,
1-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon,
N-Methacryloylmorpholin,
N-Methacryloyl-2-pyrrolidinon,
N-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon,
N-(3-Methacryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon.

Zu den Aminoalkyl(meth)acrylaten zählen insbesondere
N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat,
N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat,
N,N-Diethylaminopentyl(meth)acrylat,
N,N-Dibutylaminohexadecyl(meth)acrylat.

Weiterhin können Aminoalkyl(meth)acrylamide als dispergierende Monomere eingesetzt werden, wie N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid.

Darüber hinaus können Phosphor-, Bor- und/oder Silicium-haltige (Meth)acrylate als dispergierende Monomere eingesetzt werden, wie
2-(Dimethylphosphato)propyl(meth)acrylat,
2-(Ethylenphosphito)propyl(meth)acrylat,
Dimethylphosphinomethyl(meth)acrylat,
Dimethylphosphonoethyl(meth)acrylat,
Diethyl(meth)acryloylphosphonat,
Dipropyl(meth)acryloylphosphat,
2-(Dibutylphosphono)ethyl(meth)acrylat,
2,3-Butylen(meth)acryloylethylborat,
Methyldiethoxy(meth)acryloylethoxysilan,
Diethylphosphatoethyl(meth)acrylat.

Zu den bevorzugten heterocyclischen Vinylverbindungen zählen unter anderem 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, N-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole.

Zu den besonders bevorzugten dispergierenden Monomeren gehören insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die mindestens ein Stickstoffatom umfassen, wobei diese besonders bevorzugt aus den zuvor dargelegten heterocyclischen Vinylverbindungen und/oder Aminoalkyl(meth)acrylaten, Aminoalkyl(meth)acrylamiden und/oder heterocyclischen (Meth)acrylaten ausgewählt sind.

Die zuvor genannten ethylenisch ungesättigten Monomere können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden. Es ist des Weiteren möglich, die

Monomerzusammensetzung während der Polymerisation der Hauptkette zu variieren, um definierte Strukturen, wie beispielsweise Pfropfpolymere, zu erhalten.

Überraschende Vorteile zeigen insbesondere Pfropfcopolymere, wobei die Pfropfgrundlage Wiederholungseinheiten, die von Olefinen abgeleitet sind, umfasst, und die Pfropfauflage Wiederholungseinheiten umfasst, die von Amin- Derivaten eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind.

Überraschende Vorteile zeigen ferner Pfropfcopolymere, wobei die Pfropfgrundlage Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acrylaten mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest abgeleitet sind, umfasst, und die Pfropfauflage Wiederholungseinheiten umfasst, die von Amin- Derivaten eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind.

Mit Vorteil kann das Gewichtsverhältnis von Pfropfauflage zu Pfropfgrundlage im Bereich von 1 zu 2000 bis 1 zu 5, besonders bevorzugt 1 zu 1000 bis 1 zu 10 und besonders bevorzugt 1 zu 100 bis 1 zu 20 liegen.

Gemäß einer bevorzugten Abwandlung kann die Pfropfauflage sehr kurzkettig sein, wobei diese Eigenschaft durch Vergleichsversuche bestimmt werden kann, bei denen die Pfropfpolymerisation ohne Pfropfgrundlage durchgeführt wird. Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann der zahlengemittelte Polymerisationsgrad der Pfropfauflage höchstens 10, besonders bevorzugt höchstens 5 und besonders bevorzugt höchstens 3 Wiederholungseinheiten betragen.

Von besonderem Interesse sind unter anderem Polyalkyl(meth)acrylate, die vorzugsweise ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht M_w im Bereich von 5000 bis 10000000 g/mol, bevorzugt 10000 bis 1000000 g/mol, besonders bevorzugt 10000 bis 750000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 20000bis 500000 g/mol aufweisen.

Das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n kann vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 500000 g/mol, besonders bevorzugt 2500 bis 500000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 5000 bis 250000 g/mol liegen.

Zweckmäßig sind darüber hinaus Polyalkyl(meth)acrylate, deren Polydispersitätsindex M_w/M_n im Bereich von 1.1 bis 5.0 besonders bevorzugt im Bereich von 1.4 bis 4.5 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1.6 bis 3.0 liegt. Das zahlengemittelte und das gewichtsgemittelte Molekulargewicht können durch bekannte Verfahren, beispielsweise die Gelpermeationschromatographie (GPC), vorzugsweise unter Verwendung eines PMMA-Standards, bestimmt werden. Vorzugsweise kann das Molekulargewicht des Polymers vor der Derivatisierung desselben mit einem Amin durchgeführt werden.

Die Herstellung der Polyalkyl(meth)acrylate aus den zuvor beschriebenen Zusammensetzungen ist an sich bekannt. So können diese Polymere insbesondere durch radikalische Polymerisation, sowie verwandte Verfahren, wie beispielsweise ATRP (=Atom Transfer Radical Polymerisation) oder RAFT (=Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) erhalten werden.

Das ATRP-Verfahren ist an sich bekannt. 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 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, worauf für Zwecke der Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Polymere durch NMP-Verfahren (nitroxide mediated polymerization) erhältlich, die unter anderem in US 4,581,429 beschrieben sind.

Umfassend, insbesondere mit weiteren Referenzen sind diese Methoden unter anderem in K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization,

Wiley Interscience, Hoboken 2002 dargestellt, worauf für Zwecke der Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die radikalische Polymerisation der ethylenisch-ungesättigten Verbindungen kann auf an sich bekannte Weise erfolgen. Die übliche freie radikalische Polymerisation ist u.a. in Ullmanns's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition dargelegt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Polymerisation unter Verwendung mindestens einen Polymerisationsinitiators für die radikalische Polymerisation gestartet. Hierzu gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) und 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, organische Peroxide, wie Dicumylperoxid, Diacylperoxide, wie Dilauroylperoxid, Peroxydicarbonate, wie Diisopropylperoxydicarbonat, Perester, wie tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, und dergleichen.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ganz besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren umfassen insbesondere die folgenden Verbindungen:

Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, tert.-Butylperoctoat, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis-(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan, 1,1-Bis-(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis-(4-tert.-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat, 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, Diisopropylperoxydicarbonat, tert.-Amylperoxypivalat, Di-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxid, tert.-Butylperoxypivalat, 2,2'-Azobis-(2-amidinopropane)-dihydrochlorid, Di-(3,5,5-trimethyl-hexanoyl)-peroxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylenisobutyramidin) Di-(2-methylbenzoyl)-peroxid, Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, 2,2'Azobis-(2-methylbutyronitril), 2,5-Dimethyl-2,5-di-(2-ethylhexanoylperoxy)-hexan, 4,4'-Azobis-

(cyanopentansäure) Di-(4-methylbenzoyl)-peroxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-isobutyrat sowie Mischungen der zuvor genannten Polymerisationsinitiatoren.

Erfindungsgemäß werden Polymerisationsinitiatoren mit einer Halbwertszeit von 1 Stunde bei einer Temperatur im Bereich von 25°C bis 200°C, vorzugsweise im Bereich von 50°C bis 150°C, insbesondere im Bereich von 50°C bis 120°C, ganz besonders bevorzugt. Weiterhin sind peroxidische Polymerisationsinitiatoren, insbesondere tert.-Butylperoctoat, für die vorliegenden Zwecke ganz besonders geeignet.

Das Verfahren kann entweder in An- oder Abwesenheit eines Kettenüberträgers durchgeführt werden. Als Kettenüberträger, auch Molekulargewichtsregler genannt können typische, für radikalische Polymerisationen beschriebene Spezies eingesetzt werden, wie sie dem Fachmann bekannt sind.

Zu den schwefelfreien Molekulargewichtsreglern gehören beispielsweise, ohne dass hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll, dimeres α-Methylstyrol (2,4 Diphenyl-4-methyl-1-penten), Enolether aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Aldehyde, Terpene, β-Terpinen, Terpinolen, 1,4-Cyclohexadien, 1,4-Dihydronaphthalin, 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin, 2,5-Dihydrofuran, 2,5-Dimethylfuran und/oder 3,6-Dihydro-2H-pyran, bevorzugt ist dimeres α-Methylstyrol.

Als schwefelhaltige Molekulargewichtsregler können vorzugsweise Mercaptoverbindungen, Dialkylsulfide, Dialkyldisulfide und/oder Diarylsulfide eingesetzt werden. Folgende Polymerisationsregler werden beispielhaft genannt: Di-n-butylsulfid, Di-n-octylsulfid, Diphenylsulfid, Thiodiglykol, Ethylthioethanol, Di-isopropyldisulfid, Di-n-butyl-disulfid, Di-n-hexyldisulfid, Diacetyldisulfid, Diethanolsulfid, Di-tert.-butyltrisulfid und Dimethylsulfoxid. Bevorzugt als Molekulargewichtsreglern eingesetzte Verbindungen sind Mercaptoverbindungen, Dialkylsulfide, Dialkyldisulfide und/oder Diarylsulfide. Beispiele für diese Verbindungen sind Ethylthioglykolat, 2-Ethylhexylthioglycolat, Pentaerythrittetrathioglycolat, Cystein, 2-Mercaptoethanol, 1, 3-Mercaptopropanol,

3-Mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, 3-Mercaptopropionsäure, Thioglykolsäure, Mercaptobernsteinsäure, Thioglycerin, Thioessigsäure, Thioharnstoff und Alkylmercaptane wie n-Butylmercaptan, n-Hexylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan oder n-Dodecylmercaptan. Besonders bevorzugt eingesetzte Polymerisationsregler sind Mercaptoalkohole und Mercaptocarbonsäuren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Verwendung von n-Dodecylmercaptan sowie tert.-Dodecylmercaptan als Kettenüberträger ganz besonders bevorzugt.

Vorzugsweise werden die Wiederholungseinheiten, die von Amin-Derivaten eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, im Polyalkyl(meth)acrylat durch eine polymeranaloge Umsetzung nach der zuvor dargelegten Herstellung eines Polyalkyl(meth)acrylats erzeugt. Dementsprechend kann bevorzugt zunächst ein Polymer mit reaktiven polaren Einheiten hergestellt werden, wobei die reaktiven Einheiten mit einem Amin der zuvor dargelegten Art umgesetzt werden. Zu den reaktiven polaren Einheiten zählen insbesondere Anhydrid- oder Epoxid-Einheiten.

Die Umsetzung der im Polymeren enthaltenen reaktiven polaren Einheiten, vorzugsweise der Anhydrid- oder Epoxid-Gruppen mit Aminen kann üblicherweise zwischen 40°C und 180°C, bevorzugt zwischen 80°C und 180°C und besonders bevorzugt zwischen 100°C und 160°C erfolgen. Das Amin kann vorzugsweise in äquimolarer Menge zu den reaktiven polaren Gruppen, vorzugsweise der Anhydrid- oder Epoxid-Gruppen zugesetzt werden. Falls überschüssige Mengen an Amin zugegeben wird, kann dieses nachfolgend aus der Mischung abgetrennt werden. Bei zu geringen Anteilen verbleiben reaktive Gruppen zurück, die gegebenenfalls durch Zugabe von geringen Mengen Wasser in weniger reaktive Gruppen überführt werden können.

Das Amin kann in reiner Form zugegeben oder in einem geeigneten Lösemittel der Reaktionsmischung beigefügt werden. Bevorzugt sind polare Lösungsmittel, insbesondere Ester, z.B. Butylacetat oder Diisononyladipat (Plastomoll DNA).

Je nach Art der umgesetzten reaktiven Eduktgruppe kann Wasser entstehen. So wird beispielsweise bei Verwendung von Anhydrid-Gruppen Wasser freigesetzt, welches gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung möglichst vollständig aus der Reaktionsmischung entfernt werden kann, wobei Wasser beispielsweise durch trockenen Stickstoff ausgetrieben werden kann. Ferner können Trocknungsmittel eingesetzt werden. Leicht flüchtige Lösemittel wie Butylacetat, sofern solche verwendet werden, können nach der Umsetzung vorzugsweise im Vakuum abdestilliert werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere werden vorzugsweise zur Verbesserung von Schmieröleigenschaften eingesetzt. Zu den Schmierölen gehören insbesondere Mineralöle, synthetische Öle und natürliche Öle.

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

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.

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

Basisöle für Schmierölformulierungen werden in Gruppen nach API (American Petroleum Institute) eingeteilt. Mineralöle werden unterteilt in Gruppe I (nicht Wasserstoff-behandelt) und, abhängig von Sättigungsgrad, Schwefelgehalt und Viskositätsindex, in die Gruppen II und III (beide Wasserstoff-behandelt). PAOs entsprechen der Gruppe IV. Alle anderen Basisöle werden in Gruppe V zusammengefasst.

Diese Schmieröle können auch als Mischungen eingesetzt werden und sind vielfach kommerziell erhältlich.

Die Konzentration des erfindungsgemäßen Polyalkyl(meth)acrylats in der Schmierölzusammensetzung liegt vorzugsweise im Bereich von 0.01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0.1 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0.5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Neben den erfindungsgemäß einzusetzenden Estergruppen-umfassenden Polymeren können die hier dargelegten Schmierölzusammensetzungen auch weitere Additive und Zusatzstoffe enthalten. Zu diesen Additiven gehören unter anderem VI-Verbesserer, Stockpunktverbesserer und DI-Additive (Dispergiermittel, Detergentien, Entschäumer, Korrosionsinhibitoren, Antioxidationsmittel, Verschleißschutz- und Extremdruckadditive, Reibwertveränderer).

Bevorzugte Schmierölzusammensetzungen weisen eine gemäß ASTM D 445 bei 40°C gemessenen Viskosität im Bereich von 10 bis 120 mm^2/s, besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 100 mm^2/s auf. Die bei 100°C gemessene kinematische Viskosität KV_{100} beträgt vorzugsweise mindestens 2.0 mm^2/s, besonders bevorzugt mindestens 3.5 mm^2/s und ganz besonders bevorzugt mindestens 4.0 mm^2/s.

Des Weiteren kann das erfindungsgemäße Polymer sich durch einen segmentartigen Aufbau auszeichnen, wobei die polaren, ölunlöslichen Segmente die Wiederholungseinheiten umfasst, die von Amin-Derivaten eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, enthalten und die unpolaren, löslichen Segmente aus Wiederholungseinheiten bestehen, die eine gute Öllöslichkeit des gesamten Polymeren gewährleisten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Polymer mehr unpolare als polare Segmente.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Beispiele und Vergleichsbeispiele:

Polymersynthese:

Beispiel 1 (erfindungsgemäßes Polymer):

Aus 224 g LMA (Alkylmethacrylat, das 12 bis 14 C-Atome im Alkylrest aufweist), 0.5 g SMA (Alkylmethacrylat, das 16 bis 18 C-Atome im Alkylrest aufweist), 0.5 g DPMA (Alkylmethacrylat, das 12 bis 15 C-Atome im Alkylrest aufweist), 25 g MMA (Methylmethacrylat) und 0.75 g DDM (n-Dodecylmercaptan) wurde eine Reaktionsmischung angesetzt. 97.2 g KPE 100N-Öl wurde im Reaktionskolben, der mit Innentemperaturregelung, Rührer, Stickstoffeinleitung und Kühler ausgestattet war, vorgelegt und 10.8 g der oben genannten Reaktionsmischung zugesetzt. Anschließend wurde unter Rühren und Einleitung von Stickstoff auf 105°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde mit 0.99 g tBPO (tert.-Butylperbenzoat) angefüttert und der Monomerzulauf gestartet. Der Monomerzulauf bestand aus der restlichen Reaktionsmischung, der 8.6 g tBPO zugesetzt wurden. Der Zulauf erfolgte gleichmäßig über 3.5 Stunden. 2 Stunden nach Zulaufende wurde nochmals mit 0.5 g tBPO bei 95°C nachgefüttert. Der Ansatz wurde weitere 2 Stunden bei 105°C gehalten. Anschließend wurde auf 130°C aufgeheizt, 7.7 g MSA (Maleinsäureanhydrid) zugesetzt und die Pfropfreaktion mit 0.64 g tBPB gestartet. 1 und 2 Stunden nach Beginn der Pfropfreaktion wurde nochmals mit 0.32 g tBPB nachgefüttert. Nach der letzten Initiatorzugabe wurde noch 3 Stunden bei 130°C nachgerührt.

Amin-Derivatisierung:

Die Umsetzung des im Polymeren enthaltenen Anhydrids erfolgte in einer polymeranalogen Umsetzung mit N-Phenyl-1,4-phenylendiamin (DPA) bei 140°C. 14.5 g DPA wurde in 58.1 g Diisononyladipat gelöst und die Lösung wurde gleichmäßig innerhalb von 1.5 h zugegeben. Entstehendes Wasser wurde durch Einblasen von trockenem Stickstoff ausgetrieben. Die erfindungsgemäßen, fertig umgesetzten Polymere wurden nach Reaktionsende zur Beseitigung von

Verunreinigungen über eine Tiefenfilterschicht (SEITZ T1000) druckfiltriert. Der Polymergehalt des Endproduktes betrug 62%.

Beispiel 2 (erfindungsgemäßes Polymer):

100 Gramm Ethylen-Propylen-Copolymer (EPM), die 0.9 Gew% Succinimidanhydridgruppen (EPSA) enthalten, wurden in 400 Gramm Mineralöl (SNO-100) unter Stickstoffatmosphäre durch Rühren bei 155°C für 3 Stunden gelöst.

2.4 Gramm N-phenyl-p-phenylen (NPPDA), die in 29 Gramm Surfonic L24-7 (oberflächenaktives Agens, ethoxylierter linearer Alkohol) gelöst waren, wurden anschließend zugegeben. Die Reaktion wurde unter Stickstoffatmosphäre für weitere 4 Stunden bei 165°C gerührt.

Anschließend wurde das neutrale Öl (SNO-100) als Lösungsmittel zugegeben, woraus eine Polymerlösung mit einem Gehalt von 13 Gew% Polymer resultierte.

Vergleichsbeispiele 1-3:

Die Synthese der Blockpolymere, die als Vergleichsbeispiele herangezogen werden, erfolgte wie in WO 2004/087850 bzw. WO 2006/105926 beschrieben. Die Zusammensetzung der Polymere ist wie folgt:

Vergleichsbeispiel CompEx1:

p[LMA-co-SMA-DPMA]-b-MOEMA= 92.1 – 0.2 – 0.2 – 7.5 Gew%

Vergleichsbeispiel CompEx2:

p[LIMA-co-Sty]-b-EUMA = 88.9 – 3.7 – 7.4 Gew%

Vergleichsbeispiel CompEx3:

p[LIMA-co-Sty]-b-AcAcOEMA = 89.4 – 3.7 – 6.9 Gew%

Bestimmung der Reibungsmindernden Wirkung:

Alle getesteten Polymere wurden in einem API Gruppe III Öl, Nexbase 3030, auf eine KV100 von 6.50 mm²/s eingestellt. Als Referenzöl für alle Messungen diente Nexbase 3030, das mit Viscoplex 0-050 auf KV100=6.50 mm²/s eingestellt wurde. Die Messung des Reibwertkoeffizienten bei 120°C erfolgte wie in WO 2004/087850 beschrieben, jedoch wurden anstelle der üblichen Prüfkörper aus Stahl, DLC-beschichtete Scheiben und Kugeln verwendet. Die 2-3 µm dicke DLC-Schicht entsprach dem Typ a-C:H, sp^2 – einem DLC-Typ bei dessen Herstellung dem Plasma größere Mengen Wasserstoff zugesetzt wurden, was verstärkt zum Ausbilden einer graphitartigen Struktur (sp^2-Hybrid) des Kohlenstoffes an der Oberfläche führt. Nähere Einzelheiten über diesen Typ kann z.B. in folgenden Referenzen nachgelesen werden: A. Grill *et al*, Diamond-like carbon: state of the art, Diamond and Related Materials (1998) oder Bericht VDI2840, Verband Deutscher Ingenieure (2006).

Die graphische Auswertung der Reibwertmessungen ist in Abbildung 1 dargestellt. Ein quantifizierbares Ergebnis, bei dem die Reibungsminderung in einer Zahl ausgedrückt werden kann, erhält man wie folgt:

Integration der Reibwertkurven im Bereich 0.005 – 2.5 m/s Gleitgeschwindigkeit. Der Flächeninhalt entspricht der "Gesamt-Reibung" im gesamten untersuchten Geschwindigkeitsbereich. Je kleiner der Flächeninhalt, desto größer ist die reibungsmindernde Wirkung des untersuchten Polymeren.

Die ermittelten Flächeninhalte und die daraus errechneten prozentualen Reibminderungen in Bezug auf das Referenzöl sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Quantitative Auswertung der Reibungsminderung

	Referenz	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich 1	Vergleich 2	Vergleich 3
Flächeninhalt in mm/s	56.837	45.331	43.316	51.546	52.165	50.733
%-Reibungsminderung zur Referenz	0.0%	20.2%	23.8%	9.3%	8.2%	10.7%

Die Daten in Abb1 und Tabelle 1 zeigen deutlich, dass die erfindungsgemäßen Polymere eine deutlich bessere Wirkung hinsichtlich der Reibungsminderung aufweisen, als die entsprechenden Vergleichspolymere des Standes der Technik. Im Mittel ist die reibungsmindernde Wirkung der erfindungsgemäßen Polymere doppelt so gut wie die des Standes der Technik.

Da bei der Verwendung der erfindungsgemäß einzusetzenden Schmiermittelzusammensetzungen in Kombination mit den erfindungsgemäß einzusetzenden Bauteilen insbesondere die niedrigen Geschwindigkeiten von besonderem wirtschaftlichem Interesse sind, sind in Tabelle 2 die Integrationsdaten der Reibwertkurven im Gleitgeschwindigkeitsbereich von 0.01 bis 0.1 m/s dargestellt.

Die ermittelten Flächeninhalte und die daraus errechneten prozentualen Reibminderungen in Bezug auf das Referenzöl sind in analoger Weise zu Tabelle 1 in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Quantitative Auswertung der Reibungsminderung bei geringer Frequenz

	Referenz	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich 1	Vergleich 2	Vergleich 3
Flächeninhalt in mm/s	6.260	4.030	3.160	5.366	5.127	5.176
%-Reibungsminderung zur Referenz	0.0%	35.6%	49.5%	14.3%	18.1%	17.3%

Die Daten in Tabelle 2 zeigen deutlich, dass die erfindungsgemäßen Polymere eine nochmals deutlich bessere Wirkung hinsichtlich der Reibungsminderung aufweisen, als die entsprechenden Vergleichspolymere des Standes der Technik.

Im Vergleich zu den Ergebnissen in der Tabelle 1 zeigt es sich, dass die reibungsverbessernde Wirkung der erfindungsgemäß einzusetzenden Schmiermittelzusammensetzung in Kombination mit dem entsprechenden Bauteil sich gerade im Bereich der geringen Gleitgeschwindigkeiten sehr deutlich ausprägt. Die reibungsmindernde Wirkung der erfindungsgemäßen Polymere kann beispielsweise mehr als dreimal so gut sein wie die des Standes der Technik (Beispiel 2 im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1).

Das erfindungsgemäße Bauteil und die erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzung sind durch die kennzeichnenden Merkmale der beigefügten Ansprüche definiert.

Patentansprüche

1. Bauteil umfassend mindestens zwei in Bezug zueinander bewegliche Komponenten, zwischen deren Oberflächen ein durch eine Schmierölzusammensetzung gebildeter Film vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche mindestens einer der beweglichen Komponenten zumindest teilweise durch eine Diamond-Like-Carbon Schicht (DLC-Schicht) gebildet ist und die Schmierölzusammensetzung mindestens ein Polymer enthält, welches Wiederholungseinheiten umfasst, die von Amin-Derivaten mindestens eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomers abgeleitet sind, wobei das Amin-Derivat von einem primären Amin abgeleitet ist.

2. Bauteil gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die DLC-Schicht Kohlenstoff umfasst, der in einer Graphitstruktur vorliegt (sp^2-Hybridisierung), wobei der Anteil des Kohlenstoffs, der in einer Graphitstruktur vorliegt, bezogen auf den Gesamtkohlenstoff, im Bereich von 30 bis 70 Mol-% liegt.

3. Bauteil gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die DLC-Schicht Kohlenstoff umfasst, der in einer Diamantstruktur vorliegt (sp^3-Hybridisierung), wobei der Anteil des Kohlenstoffs, der in einer Diamantstruktur vorliegt, bezogen auf den Gesamtkohlenstoff, im Bereich von 30 bis 70 Mol-% liegt.

4. Bauteil gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der DLC-Schicht im Bereich von 1 bis 20 µm liegt.

5. Bauteil gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein Pfropfcopolymer ist, wobei die Pfropfauflage Wiederholungseinheiten umfasst, die von Amin-Derivaten eines

polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, wobei das Amin-Derivat von einem primären Amin abgeleitet ist.

6. Bauteil gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das polare ethylenisch ungesättigte Monomer, von welchem das Amin-Derivat abgeleitet ist, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder ein Maleinsäurederivat ist.

7. Bauteil gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das polare ethylenisch ungesättigte Monomer, von welchem das Amin-Derivat abgeleitet ist, ein (Meth)acrylat mit einer Epoxidgruppe ist.

8. Bauteil gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin- Derivat eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren von einem Amin abgeleitet ist, welches mindestens zwei Aminogruppen umfasst, wobei eine Aminogruppe eine primäre Aminogruppe und mindestens eine Aminogruppe eine sekundäre Aminogruppe ist.

9. Bauteil gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer 0.1 bis 10 Gew.-% an Wiederholungseinheiten, die von Amin-Derivaten eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, umfasst.

10. Bauteil gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer, welches Wiederholungseinheiten umfasst, die von Amin-Derivaten eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, ein Polyolefin ist.

11. Bauteil gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer, welches Wiederholungseinheiten umfasst, die von Amin-Derivaten eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, ein Polyalkyl(meth)acrylat ist.

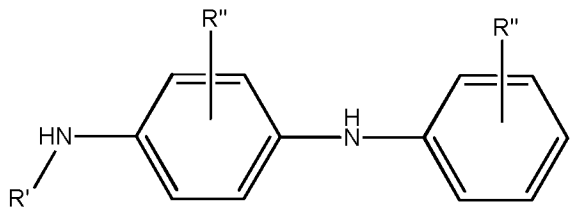
12. Bauteil gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauteil ein Motor ist.

13. Bauteil gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der in Bezug zueinander bewegliche Komponenten eine Nockenwelle oder Ventil eines Motor ist.

14. Bauteil gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin-Derivat eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren von der Formel R^5-NH-R^6-NH_2 abgeleitet ist, worin R^5 ein Rest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R^6 ein Rest mit 2 bis 18, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt.

15. Bauteil gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste R^5 oder R^6 eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt.

16. Bauteil gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin-Derivat eines polaren ethylenisch ungesättigten Monomeren von der allgemeinen Formel (IIIa)



, (IIIa)

worin R' und R'' unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus der Gruppe bestehend aus H oder einem Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, abgeleitet ist.