

### **Schmiermittel für Getriebe**

Die vorliegende Erfindung betrifft Schmiermittel für  
5 Getriebe und Windkraftanlagen, deren Getriebe ein  
Schmiermittel mit Polyalkyl(meth)acrylaten umfasst. Darüber  
hinaus beschreibt die vorliegende Erfindung  
Polyalkyl(meth)acrylate sowie Verfahren zu deren  
Herstellung und deren Verwendung als Schmiermittel in  
10 Getrieben.

Die abnehmenden Welterdölreserven und Diskussionen, um  
einen steigenden Kohlendioxidgehalt der Erdatmosphäre,  
lassen das Interesse an alternativen Energien steigen.  
15 Insbesondere gewinnen Anlagen zur Nutzung von Windenergie  
zunehmend an Bedeutung.

Diese Anlagen umfassen neben weiteren Komponenten  
insbesondere Getriebe, die einer extremen Belastung  
20 ausgesetzt sind. So werden nicht nur extrem hohe, stark  
schwankende Drehmomente übertragen, vielmehr sind diese  
Anlagen auch starken Temperaturänderungen unterworfen.  
Weiterhin sollten diese Anlagen und somit die darin  
enthaltenen Getriebe einen geringen Wartungsaufwand  
25 aufweisen, da andernfalls deren Wirtschaftlichkeit stark  
beeinträchtigt oder nicht gegeben wäre.

Aufgrund dieses Anforderungsprofils unterscheiden sich  
Getriebe für Windkraftanlagen sehr stark von anderen  
30 Getrieben, die im Anlagen- und Fahrzeugbau eingesetzt  
werden. Diese Unterschiede zeigen sich insbesondere auch in  
den Schmiermitteln, die für diese Getriebe eingesetzt  
werden.

Während Automobile üblicherweise in - bezogen auf die Laufleistung - relativ kurze Ölwechselintervalle haben, die standardmäßig in jeder Werkstatt durchgeführt werden kann, sind Ölwechsel für Windkraftanlagen mit einem hohen Aufwand an Kosten, Zeit und Material verbunden, da das Öl vom Boden zur Gondel befördert werden muss und das Altöl die Gondel in umgekehrter Richtung verlassen muss. Zudem ist die Ölmenge groß und beträgt je nach Anlagenstärke bis zu 1500 Liter. Hinzu kommt, dass der Ölwechsel zu einer Unterbrechung der Stromgewinnung führt. Daneben ist sicherzustellen, dass ein Getriebe nicht ausfällt, da sein Wechsel in großer Höhe über dem Erdboden sehr kostenträchtig ist und oftmals ein Ersatz erst nach langen Wartezeiten oder langwieriger Reparatur zur Verfügung steht. Aus diesen Gründen werden für Windkraftanlagen bevorzugt Hochleistungsgetriebeöle verwendet, die ihre Funktion über einen langen Zeitraum beibehalten und über einen großen Temperaturbereich eingesetzt werden können. Darüber hinaus sollte die durch das Getriebeöl verursachte Verlustleistung möglichst gering sein.

Andere Industriegetriebe profitieren ebenfalls von Getriebeölen mit langer Lebensdauer, selbst in den Fällen, in denen der Ölwechsel an sich weniger aufwendig ist, oder die Belastungen üblicherweise gleichmäßiger als in Windkraftanlagen sind. Der Vorteil geringerer Ausfallzeiten und besseren Schutzes für das Getriebe wie auch der Kosten für den Ölwechsel wegen der hohen Menge des Getriebeöles trifft auch in Industriegetriebeanwendungen außerhalb der Windkraft zu.

Aus diesen Gründen werden üblicherweise zum Betreiben von Getrieben für Windkraftanlagen Schmiermittel eingesetzt, die auf speziellen Polyalphaolefinen (PAO) basieren.

Derartige Schmierstoffe werden beispielsweise in

- 5 WO 2007/145924 A1 dargelegt. Diese Schmiermittel umfassen in der Regel zwei Grundöle unterschiedlicher Viskosität.

Die bekannten Schmiermittel weisen ein brauchbares Eigenschaftsprofil auf. Allerdings stellt die

- 10 Bereitstellung eines Schmiermittels mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil eine dauerhafte Aufgabe dar.

In Anbetracht des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Schmiermittel für Getriebe

- 15 mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil zur Verfügung zu stellen.

Beispielsweise sollte das Schmiermittel eine verbesserte Dichtungsverträglichkeit, insbesondere im Vergleich zu

- 20 Polyalphaolefinen aufweisen. Darüber hinaus sollte das Schmiermittel bei tiefen Temperaturen ein verbessertes Fließverhalten zeigen. Weiterhin sollte das Schmiermittel einen gesteigerten Viskositätsindex aufweisen, ohne dass hierdurch eine Abnahme der Haltbarkeit des Schmiermittels  
25 verbunden wäre.

Insbesondere die in WO 2007/145924 A1 dargelegten

Schmiermittel umfassen relativ große Mengen an teuren und komplex herzustellenden PAO mit einer hohen Viskosität. Die

- 30 zweite Grundkomponente der beschriebenen Schmiermittel ist ein PAO-Typ mit einer niedrigeren Viskosität und wesentlich preisgünstiger. Daher stellt es eine besondere Aufgabe dar,

die Menge oder die Art der relativ teureren Komponente durch kostengünstigere Alternativen zu ersetzen.

5 Darüber hinaus sollten der Verschleiß und die Ermüdung der Getriebe durch das Schmiermittel möglichst minimiert werden. Hierbei sollte das Schmiermittel die Verlustleistung möglichst gering halten, also zu einem geringen Reibungskoeffizient führen, um den Wirkungsgrad der Anlage zu erhöhen.

10

Weiterhin sollte das Schmiermittel mit vielen Zusatzstoffen kompatibel sein, wobei zur Kompatibilitätsverbesserung nach Möglichkeit nur geringe, im Idealfall keine zusätzlichen Additive notwendig sein sollten, da diese mit weiteren

15 Kosten verbunden sind.

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 Schmiermittel für ein Getriebe mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Schmiermittel werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen abhängigen Ansprüchen unter Schutz gestellt. Bezüglich der Polyalkyl(meth)acrylate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung und der Windkraftanlagen stellen die Ansprüche 9, 20, 28 und 29 eine Lösung der Probleme dar.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Schmiermittel für ein Getriebe, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass dasselbe mindestens 30 Gew. % Polyalkyl(meth)acrylat aufweist.

Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung ein Polyalkyl(meth)acrylat zur Verwendung in Schmiermitteln bereit, umfassend

- a) 0 bis 25 Gew.-% an Wiederholungseinheiten, die von  
 5 (Meth)acrylaten der Formel (I) abgeleitet sind



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

- b) 50 bis 100 Gew.-% an Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acrylaten der Formel (II) abgeleitet sind



- 10 worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, und  
 c) 0 bis 50 Gew.-% an Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acrylaten der Formel (III) abgeleitet sind



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R<sup>3</sup> einen

- 15 Alkylrest mit 16 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Polyalkyl(meth)acrylat ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 3000 bis 25000 g/mol und  
 eine Polydispersität im Bereich von 1,1 bis 2,5 aufweist  
 20 und

die Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von linearen und verzweigten Resten darstellen, wobei 5 bis 80 % der Reste  $R^2$  verzweigt sind, bezogen auf das Gewicht der Wiederholungseinheiten der Formel (II).

5

Hierdurch gelingt es auf nicht vorhersehbare Weise ein Schmiermittel für ein Getriebe mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil bereitzustellen.

10 Beispielsweise zeigt das Schmiermittel eine verbesserte Dichtungsverträglichkeit, insbesondere im Vergleich zu Polyalphaolefinen. Darüber hinaus weist das Schmiermittel bei tiefen Temperaturen ein verbessertes Fließverhalten auf. Weiterhin zeigt das Schmiermittel einen gesteigerten

15 Viskositätsindex, ohne dass hierdurch eine Abnahme der Haltbarkeit des Schmiermittels verbunden wäre. Insbesondere ist die Scherstabilität ausgezeichnet, wobei die hervorragenden rheologischen Eigenschaften des Schmiermittels zu berücksichtigen sind.

20

Weiterhin kann das Schmiermittel relativ kostengünstig bereitgestellt werden. Hierbei kann die Menge relativ preiswerten Komponenten, insbesondere an geringviskosen Grundölen hoch gehalten werden, ohne dass die weiteren

25 Eigenschaften, insbesondere die Scherstabilität, die Tieftemperaturfließfähigkeit oder der Viskositätsindex in inakzeptabler Weise beeinträchtigt werden würden.

Ferner kann das Schmiermittel aus kostengünstigen

30 Grundstoffen in industriellem Maßstab hergestellt werden, ohne dass hiermit Investitionen in teure Anlagen oder eine Umweltgefährdung verbunden wäre.

Darüber hinaus kann der Verschleiß und die Ermüdung der Getriebe durch das Schmiermittel stark minimiert werden. Man unterscheidet üblich zwei Gruppen von Defekten an metallischen Oberflächen von Getrieben, insbesondere an

5 Verzahnungen und Wälzlagern:

1. Verschleiß (*wear*) durch kontinuierlichen oberflächlichen Materialabtrag bzw. Fressen (*scuffing*) durch plötzlichen Materialabtrag nach oberflächlichem

10 Verschweißen beider Reibpartner.

2. Ermüdung (*fatigue*), die durch Grauflecken (*grey staining, surface fatigue, micro-pitting*) bzw. Grübchen (*sub-surface fatigue, pitting*) sichtbar wird. Diese Schäden entstehen durch Abplatzen bzw. Herausbrechen von Material aufgrund von Rissen, die 20-40µm bzw. 100-500µm unterhalb der Oberfläche durch Schubspannungen im Metallgitter hervorgerufen werden.

20 Die genannten Schadensarten sind für Verzahnungen und Wälzlager allgemein bekannt und beispielsweise in den Druckschriften „Gears - Wear and Damage to Gear Teeth“, ISO DIN 10825 und „Wälzlagerschäden“, Publ.-Nr. WL 82 102/2 DA der Fa. FAG (Schaeffler KG), Schweinfurt 2004 ausführlich  
25 beschrieben.

Weiterhin kann durch den geringen Reibungskoeffizient des erfindungsgemäßen Schmiermittels die Verlustleistung des Getriebes äußerst gering gehalten werden.

30 Ferner ist das Schmiermittel mit vielen Zusatzstoffen kompatibel, wobei kaum oder keine Additive zur Kompatibilitätsverbesserung notwendig sind.

Überraschend kann ein zur Erzielung der zuvor dargelegten Eigenschaften besonders bevorzugtes Polyalkyl(meth)acrylat sehr kostengünstig hergestellt werden, wobei die Herstellung bevorzugt ohne die Verwendung besonderer

5 Lösungsmittel und innerhalb relativ kurzer Zeit erfolgen kann.

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Schmiermittel für ein Getriebe. Schmiermittel, insbesondere Schmieröle dienen

10 zur Verringerung von Reibung und Verschleiß, sowie zur Kraftübertragung, Kühlung, Schwingungsdämpfung, Dichtwirkung und dem Korrosionsschutz. Hierbei werden üblich Getriebeöle von anderen Schmierölen unterschieden, die beispielsweise zur Schmierung von Motoren dienen

15 können. Üblich zeigen sich diese Unterschiede insbesondere in den zugesetzten Additiven, wobei Getriebeöle im Vergleich zu Motorölen vielfach höhere Anteile an Verschleißschutz- und Extremdruckadditiven aufweisen.

20 Das erfindungsgemäße Schmiermittel umfasst mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 45 Gew.-% Polyalkyl(meth)acrylate.

Polyalkyl(meth)acrylate sind Polymere, durch die

25 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.

30 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 Alkyl(meth)acrylaten abgeleitet sind.

Von besonderem Interesse sind unter anderem

- 5 Polyalkyl(meth)acrylate, die vorzugsweise ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 3 000 bis 25 000 g/mol, bevorzugt 5 000 bis 20 000 g/mol, besonders bevorzugt 10 000 bis 18 000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 13 000 bis 15 000 g/mol aufweisen.

10

Das zahlengemittelte Molekulargewicht  $M_n$  kann vorzugsweise im Bereich von 2 500 bis 20 000 g/mol, besonders bevorzugt 5 000 bis 17 500 g/mol und ganz besonders bevorzugt 7 000 bis 13 000 g/mol liegen.

15

Zweckmäßig sind darüber hinaus Polyalkyl(meth)acrylate, deren Polydispersitätsindex  $M_w/M_n$  im Bereich von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt im Bereich von 1,4 bis 1,9 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 1,8 liegt.

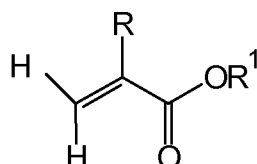
20

Das zahlengemittelte und das gewichtsgemittelte Molekulargewicht können durch bekannte Verfahren, beispielsweise die Gelpermeationschromatographie (GPC), vorzugsweise unter Verwendung eines PMMA-Standards, bestimmt werden.

25

Bevorzugte Polyalkyl(meth)acrylate umfassen

- a) 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 15 Gew. % an Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acrylaten der
- 30 Formel (I) abgeleitet sind



(I),

worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

- b) 50 bis 100 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% an

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



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, und

- c) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew. % und

10 besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% an Wiederholungseinheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten der Formel (III) abgeleitet sind



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 16 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet.

15 Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann ein erfindungsgemäßes Polyalkyl(meth)acrylat vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 0,5 Gew. % an Wiederholungseinheiten, die von

20 (Meth)acrylaten der Formel (I) abgeleitet sind.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann ein erfindungsgemäßes Polyalkyl(meth)acrylat mindestens vorzugsweise 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens

1 Gew.-% an Wiederholungseinheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten der Formel (III) abgeleitet sind

Die Polyalkyl(meth)acrylate können bevorzugt durch  
5 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.

10

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,  
15 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  
20 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,  
25 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;  
30 (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;

Beispiele für Monomere der Formel (III) sind unter anderem lineare und verzweigte (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, 2-

- 5 Methylpentadecyl(meth)acrylat, 2-Ethyltetradecyl(meth)acrylat, 2-Propyltridecyl(meth)acrylat, 2-Butyldodecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, 2-Pentyldodecyl(meth)acrylat, 2-Hexyldecyl-(meth)acrylat, 2-
- 10 Hexylundecyl(meth)acrylat, n-Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethylloctadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat,
- 15 Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetyleicosyl(meth)acrylat, Stearyleicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetratriacontyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 2,4,5-Tri-t-butyl-
- 20 3-vinylcyclohexyl(meth)acrylat, 2,3,4,5-Tetra-t-butylcyclohexyl(meth)acrylat.

Alkyl(meth)acrylate mit langkettigem Alkoholrest, insbesondere die Komponenten (II) und (III), lassen sich

- 25 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 verschiedenen langkettigen Alkoholresten entsteht. Zu diesen

- 30 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).

5

Das Gewichtsverhältnis von Alkyl(meth)acrylaten gemäß Formel (III) zu den (Meth)acrylaten gemäß Formel (II) kann in einem weiten Bereich liegen. Vorzugsweise ist das Gewichtsverhältnis von Monomeren der Formel (III), die 16  
10 bis 40 Kohlenstoffatome im Alkoholrest aufweisen, zu den Monomeren der Formel (II), die 6 bis 15 Kohlenstoffatome im Alkoholrest aufweisen, kleiner als 5:1, insbesondere kleiner als 1:1, besonders bevorzugt kleiner als 1:5 und besonders bevorzugt kleiner als 1:10. Gemäß einem  
15 besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann das Gewichtsverhältnis von Monomeren der Formel (III), die 16 bis 40 Kohlenstoffatome im Alkoholrest aufweisen, zu den Monomeren der Formel (II), die 6 bis 15 Kohlenstoffatome im Alkoholrest aufweisen kleiner als 1:100 sein, wobei in  
20 bevorzugten Ausführungsformen das Polymer keine Monomeren der Formel (III), die 16 bis 40 Kohlenstoffatome im Alkoholrest aufweisen, umfasst.

Überraschende Vorteile lassen sich insbesondere mit  
25 Polyalkyl(meth)acrylat zur Verwendung in Schmiermitteln erzielen, die ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 3000 bis 25000 g/mol und eine Polydispersität im Bereich von 1,1 bis 2,5 aufweisen. Weiterhin zeichnen sich diese Polyalkyl(meth)acrylate dadurch aus, dass die  
30 Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von linearen und verzweigten Resten darstellen, wobei 5 bis 80 %, vorzugsweise 10 bis 65 % der Reste R<sup>2</sup> verzweigt sind,

bezogen auf das Gewicht der Wiederholungseinheiten der Formel (II).

Mit besonderem Vorteil können insbesondere

- 5 Polyalkyl(meth)acrylate eingesetzt werden, deren von Wiederholungseinheiten der Formel (II) abgeleitete Einheiten eine Mischung von linearen und verzweigten Resten darstellen, wobei der Gewichtsanteil der verzweigten Reste  $R^2$  mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen höher ist als der
- 10 Gewichtsanteil der linearen Reste  $R^2$  mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen.

Von weiterem Interesse sind unter anderem

- 15 Polyalkyl(meth)acrylate, deren Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von linearen und verzweigten Resten darstellen, wobei der Gewichtsanteil der linearen Reste  $R^2$  mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen vorzugsweise höher ist als der Gewichtsanteil der verzweigten Reste  $R^2$  mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen.

20

Weiterhin können überraschende Vorteile durch

- Polyalkyl(meth)acrylate erzielt werden, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von verzweigten und linearen
- 25 Resten darstellen, wobei das Gewichtsverhältnis von verzweigten zu linearen Resten  $R^2$  im Bereich von 60:40 bis 20:80 liegt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform sind Schmiermittel mit

- 30 Polyalkyl(meth)acrylaten bevorzugt, deren Wiederholungseinheiten der Formel (II) einen hohen Anteil an verzweigten Resten  $R^2$  mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweisen. Besonders bevorzugt kann das Verhältnis von

verzweigten zu linearen Resten  $R^2$  im Bereich von 70:30 bis 50:50, vorzugsweise 60:40 bis 65:35 liegen, wobei die Wiederholungseinheiten der Formel (II) mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% an Resten  $R^2$  mit 13 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweisen, bezogen auf den Anteil an Wiederholungseinheiten der Formel (II).

Ferner sind Polyalkyl(meth)acrylate besonders bevorzugt, deren Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von Resten  $R^2$  mit einer unterschiedlichen Anzahl von Kohlenstoffatomen darstellen, wobei der Gewichtsanteil an Resten  $R^2$  mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen größer ist als der Gewichtsanteil an Resten  $R^2$  mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen.

Die Anteile an Wiederholungseinheiten der Formel (II) mit den jeweiligen Kohlenstoffanzahlen und deren Isomerie kann durch übliche Verfahren anhand der Monomeren, die zur Herstellung der Polymere eingesetzt werden, bestimmt werden. Hierzu zählt insbesondere die Gaschromatographie (GC).

Darüber hinaus können vorzugsweise Polyalkyl(meth)acrylate mit Wiederholungseinheiten der Formel (II) eingesetzt werden, wobei mindestens 50 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 90 Gew.-% der Wiederholungseinheiten der Formel (II) mit einem verzweigten Rest  $R^2$  mindestens eine Verzweigung an einer der Positionen 2 bis 5, vorzugsweise an Position 2 aufweisen, bezogen auf das Gewicht der Wiederholungseinheiten der Formel (II) mit einem verzweigten Rest  $R^2$ .

Die Alkyl(meth)acrylate der Polyalkyl(meth)acrylate der vorliegenden Erfindung können hierbei eine kurzkettige oder eine langkettige Verzweigung aufweisen. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden

- 5 bevorzugt Polyalkyl(meth)acrylate eingesetzt, deren Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von verzweigten Resten darstellen, wobei die Mischung Wiederholungseinheiten mit Methyl- Verzweigungen und mit Ethyl-Verzweigungen umfasst. Weiterhin können auch
- 10 Polyalkyl(meth)acrylate eingesetzt werden, deren Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von verzweigten Resten darstellen, wobei die Mischung Wiederholungseinheiten mit Propyl- Verzweigungen und mit längerkettigen Verzweigungen, insbesondere Butyl- oder
- 15 Pentyl- Verzweigungen umfasst. Besonders bevorzugt sind hierbei insbesondere Polyalkyl(meth)acrylate, die sowohl Methyl-, Ethyl-, Propyl-Verzweigungen als auch längerkettige Verzweigungen in den Wiederholungseinheiten der Formel (II) enthalten.

20

Die Art der Verzweigung sowie die Position der Verzweigung kann mittels NMR-Verfahren anhand der Monomeren, die zur Herstellung der Polymere eingesetzt werden, gemessen werden. Hierbei können insbesondere  $^{13}\text{C}$ - und die  $^1\text{H}$ -NMR

- 25 Messungen durchgeführt und ausgewertet werden. Wertvolle Hinweise finden sich insbesondere in „Determination of the Oligomer Distribution in Ethoxylated Linear and Branched Alkanols using  $^{13}\text{C}$ -NMR“, Li Yang et al. Eur. Polym. J. Vol. 33 (2), 143 (1997) und “Quantitative assessment of Alkyl
- 30 Chain Branching in Alcohol-Based Surfactants by Nuclear Magnetic Resonance”, J. Duynhoven, A. Leika and P. C. van der Hoeven, J. of Surfactants and Detergents Vol 8 (1) , 73 (2005). Zur Klarstellung sei darauf verwiesen, dass Butyl-

Verzweigungen von Pentyl- oder Hexylverzweigungen nicht mittels der dargelegten NMR-Methoden unterschieden werden können, so dass der Begriff längerkettige Verzweigung neben den Butyl-Verzweigungen auch Pentyl- oder Hexyl-

5 Verzweigungen umfasst.

Weiterhin kann die Monomermischung zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyalkyl(meth)acrylate Monomere umfassen, die sich mit den (Meth)acrylaten der  
10 Formeln (I), (II) und/oder (III) copolymerisieren lassen. Hierzu gehören unter anderem

Aryl(meth)acrylate, wie Benzylmethacrylat oder Phenylmethacrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein

15 können;

Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B.  $\alpha$ -Methylstyrol und

$\beta$ -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-

20 Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;

Maleinsäure und Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäuremonoester, Maleinsäurediester,

25 Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid;

Itaconsäure und Itaconsäurederivate, wie beispielsweise Itaconsäuremonoester, Itaconsäurediester und Itaconsäureanhydrid;

30 Fumarsäure und Fumarsäurederivate wie beispielsweise Fumarsäuremonoester, Fumarsäurediester und Fumarsäureanhydrid;

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.

- 5 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, 2<sup>nd</sup> ed. 1997). Zweckmäßig können insbesondere heterocyclische Vinylverbindungen und/oder ethylenisch ungesättigte, polare Ester- oder Amid-Verbindungen der Formel (IV)



- worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, X Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe der Formel -NH- oder -NR<sup>a</sup>-, worin R<sup>a</sup> für einen Alkylrest mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R<sup>4</sup> 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.
- 25 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,

5 2-Hydroxyethyl (meth)acrylat,

3-Hydroxypropyl (meth)acrylat,

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

1,10-Decandiol (meth)acrylat.

10 Carbonylhaltige (Meth)acrylate umfassen beispielsweise

2-Carboxyethyl (meth)acrylat,

Carboxymethyl (meth)acrylat,

N- (Methacryloyloxy)formamid,

Acetonyl (meth)acrylat,

15 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,

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

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

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

2-Acetoacetoxyethyl (meth)acrylat

25 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,

30 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,

5 N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat,

N,N-Diethylaminopentyl(meth)acrylat,

N,N-Dibutylaminohexadecyl(meth)acrylat.

Weiterhin können Aminoalkyl(meth)acrylamide als

10 dispergierende Monomere eingesetzt werden, wie

N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid.

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

15 eingesetzt werden, wie

2-(Dimethylphosphato)propyl(meth)acrylat,

2-(Ethylenphosphito)propyl(meth)acrylat,

Dimethylphosphinomethyl(meth)acrylat,

Dimethylphosphonoethyl(meth)acrylat,

20 Diethyl(meth)acryloylphosphonat,

Dipropyl(meth)acryloylphosphat,

2-(Dibutylphosphono)ethyl(meth)acrylat,

2,3-Butylen(meth)acryloylethylborat,

Methyldiethoxy(meth)acryloylethoxysilan,

25 Diethylphosphatoethyl(meth)acrylat.

Zu den bevorzugten heterocyclischen Vinylverbindungen

zählen unter anderem 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 4-

Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-

30 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  
5 Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole.

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

15 Der Anteil an Comonomeren kann je nach Einsatzzweck und  
Eigenschaftsprofil des Polymers variiert werden. Im  
Allgemeinen kann dieser Anteil im Bereich von 0 bis 30  
Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-% und besonders  
bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% liegen. Insbesondere der Anteil  
20 an 1-Alkenen kann vorzugsweise auf Anteile von bis zu 30  
Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% und besonders  
bevorzugt bis zu 10 begrenzt werden, wobei besonders  
bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäß einzusetzender  
Polyalkyl(meth)acrylate keine Wiederholungseinheiten  
25 aufweisen, die von 1-Alkenen abgeleitet sind.

Die zuvor genannten ethylenisch ungesättigten Monomere  
können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden. Es  
ist des Weiteren möglich, die Monomerzusammensetzung  
30 während der Polymerisation der Hauptkette zu variieren, um  
definierte Strukturen, wie beispielsweise Blockcopolymere  
oder Pfropfpolymeren, zu erhalten.

Die Herstellung der Polyalkylester aus den zuvor beschriebenen Zusammensetzungen ist an sich bekannt. So können diese Polymere insbesondere durch radikalische Polymerisation, sowie verwandte Verfahren, wie

- 5    beispielsweise ATRP (=Atom Transfer Radical Polymerisation) oder RAFT (=Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) erhalten werden.

Das ATRP-Verfahren ist an sich bekannt. Diese

- 10    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,  
15    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.

- 20    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-

- 25    Verfahren (nitroxide mediated polymerization) erhältlich, die unter anderem in US 4581429 beschrieben sind.

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

- 30    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,  
5 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  
10 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, Peroxydicarbonat, wie  
15 Diisopropylperoxydicarbonat, Perester, wie tert.  
Butylperoxy-2-ethylhexanoat, und dergleichen.

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

20 Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid,  
Dilauroylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat,  
Ketonperoxid, tert-Butylperoctoat,  
Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid,  
Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-  
25 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,  
30 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,
- 5 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)
- 10 Di-(4-methylbenzoyl)-peroxid, Dibenzoylperoxid, tert. Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert. Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert. Butylperoxy-isobutyrat sowie Mischungen der zuvor genannten Polymerisationsinitiatoren.
- 15 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 100°C, ganz besonders bevorzugt. Weiterhin sind peroxidische
- 20 Polymerisationsinitiatoren, insbesondere tert-Butylperoxoat, für die vorliegenden Zwecke ganz besonders geeignet.
- Je nach Ausführungsform können auch verschiedene
- 25 Polymerisationsinitiatoren eingesetzt werden. Werden verschiedene Initiatorspezies eingesetzt, so werden diese vorzugsweise getrennt in aufeinander folgenden Schritten zugegeben, wobei der später zugegebene Polymerisationsinitiator zweckmäßigerweise eine höhere
- 30 Halbwertszeit gegenüber dem zuvor zugegebenen Polymerisationsinitiator besitzen sollte.

Bei bevorzugten Verfahren erfolgt die Zugabe des mindestens einen Polymerisationsinitiators für die radikalische Polymerisation in mindestens zwei Schritten. Dabei kann die Zugabe des Polymerisationsinitiators in jedem Schritt in

5 unverdünnter Form oder in verdünnter Form, vorzugsweise in einem Lösungsmittel gelöst, insbesondere in Form einer 10 Gew.-% bis 50 Gew.-%igen Lösung in mindestens einem Mineralöl und/oder einem Polyalphaolefin, erfolgen.

- 10 Gemäß einer ersten Ausführungsform dieses bevorzugten Verfahrens kann der Polymerisationsinitiator im ersten Schritt vorzugsweise auf einmal zugegeben werden. Es hat sich jedoch auch als ganz besonders zweckmäßig erwiesen, den Polymerisationsinitiator im ersten Schritt,
- 15 vorzugsweise kontinuierlich, insbesondere mit einer konstanten Dosiertrate, zuzudosieren.

- Im zweiten Schritt wird der Polymerisationsinitiator gemäß einer ersten Ausführungsform dieses bevorzugten Verfahrens
- 20 vorzugsweise auf einmal zugegeben. Alternativ ist es jedoch auch bevorzugt, den Polymerisationsinitiator im zweiten Schritt, vorzugsweise kontinuierlich, insbesondere mit einer konstanten Dosiertrate, zuzudosieren. Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens
- 25 kann der Polymerisationsinitiator im ersten und im zweiten Schritt kontinuierlich, günstigerweise mit jeweils einer konstanten Dosiertrate, zudosiert werden, wobei die mittlere Dosiertrate des zweiten Schrittes vorzugsweise größer als die mittlere Dosiertrate des ersten Schrittes ist.
- 30 Vorzugsweise ist das Verhältnis der mittleren Dosiertrate des zweiten Schrittes zu der mittleren Dosiertrate des ersten Schrittes größer 1,2:1, bevorzugt im Bereich von

1,2:1 bis 10:1, besonders bevorzugt größer 1,5:1, ganz besonders bevorzugt größer 2:1, insbesondere größer 3:1. Vorzugsweise ist die im zweiten Schritt zugegebene Menge an Polymerisationsinitiator größer als die im ersten Schritt zugegebene Menge, wobei man im zweiten Schritt, bezogen auf das Gesamtgewicht des im ersten Schritts zugegebenen Polymerisationsinitiators, vorzugsweise mindestens 120 %, zweckmäßigerweise 120 % bis 1000 %, besonders bevorzugt mindestens 150 %, insbesondere 150 % bis 500 %, der im ersten Schritt zugegebenen Menge an Polymerisationsinitiator zugibt.

Man beginnt den zweiten Schritt vorzugsweise zu einem Zeitpunkt, bei welchem 0,01 bis 50,0 %, zweckmäßigerweise 10,0 bis 40,0 %, insbesondere 15,0 bis 35,0 Gew.-%, der Gesamtmenge des während dem ersten Schritt zugegebenen Polymerisationsinitiators noch nicht verbraucht sind.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung hat es sich als ganz besonders günstig erwiesen, den Polymerisationsinitiator in mindestens drei Schritten zuzugeben, wobei man im dritten Schritt mehr Initiator als im ersten und als im zweiten Schritt zugibt. Im dritten Schritt erfolgt die Polymerisationsinitiator-Zugabe zweckmäßigerweise auf einmal. Alternativ ist es auch bevorzugt, den Polymerisationsinitiator im dritten Schritt, vorzugsweise kontinuierlich, insbesondere mit einer konstanten Dosiertrate, zuzudosieren. Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Polymerisationsinitiator im ersten, im zweiten und im dritten Schritt kontinuierlich, günstigerweise mit jeweils einer konstanten Dosiertrate, zudosiert, wobei die mittlere Dosiertrate des dritten

Schrittes vorzugsweise größer als die mittlere Dosierate des zweiten Schrittes und die mittlere Dosierate des zweiten Schrittes vorzugsweise größer als die mittlere Dosierate des ersten Schrittes ist. Vorzugsweise ist das

- 5 Verhältnis der mittleren Dosierate des dritten Schrittes zu der mittleren Dosierate des zweiten Schrittes größer 1,2:1, bevorzugt im Bereich von 1,2:1 bis 10:1, besonders bevorzugt größer 1,5:1, ganz besonders bevorzugt größer 2:1, insbesondere größer 3:1.

10

Besonders bevorzugt ist die im dritten Schritt zugegebene Menge an Polymerisationsinitiator vorzugsweise größer als die im zweiten Schritt zugegebene Menge, wobei man im dritten Schritt, bezogen auf das Gesamtgewicht des im

- 15 zweiten Schritts zugegebenen Polymerisationsinitiators, vorzugsweise mindestens 120 %, zweckmäßigerweise 120 % bis 1000 %, besonders bevorzugt mindestens 150 %, insbesondere 150 % bis 500 % der im zweiten Schritt zugegebenen Menge an Polymerisationsinitiator zugibt.

20

Man beginnt den dritten Schritt vorzugsweise zu einem Zeitpunkt, bei welchem 0,01 bis 50,0 %, zweckmäßigerweise 10,0 bis 40,0 %, insbesondere 15,0 bis 35,0 Gew.-%, der Gesamtmenge des während dem zweiten Schritt zugegebenen

- 25 Polymerisationsinitiators noch nicht verbraucht sind.

Dieser Anteil an noch nicht verbrauchtem Polymerisationsinitiator kann auf an sich bekannte Weise bestimmt oder auf der Grundlage der an sich bekannten

- 30 Größen, wie beispielsweise der Zerfallskonstante des Polymerisationsinitiators, des Temperaturprofils während der Polymerisation, des Zugabeprofiles, berechnet werden. Für eine Zudosierung mit konstanter Geschwindigkeit bei

einer konstanten Temperatur gilt beispielsweise näherungsweise:

$$I_{ss}/I_{\Sigma} = 1/(k_d t_{\Sigma})$$

wobei der Quotient  $I_{ss}/I_{\Sigma}$  den Anteil des noch nicht

- 5 verbrauchten Polymerisationsinitiators bezogen auf die Gesamtmenge des während dem zweiten Schritt zugegebenen Polymerisationsinitiators bezeichnet, wobei  $k_d$  die Zerfallskonstante des Polymerisationsinitiators ist und wobei  $t_{\Sigma}$  die Dauer der Zudosierung ist.

10

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann die Polymerisationsinitiator-Zugabe in mehr als drei Schritten erfolgen, wobei man ab dem vierten Schritt bei jedem nachfolgendem Schritt mehr Polymerisationsinitiator als in

- 15 dem unmittelbar vorhergehenden Schritt zugibt und den Polymerisationsinitiator auf einmal zugibt oder kontinuierlich, vorzugsweise mit konstanter Dosiertrate zudosiert.

- 20 Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere hat es sich als ganz besonders günstig erwiesen, den Polymerisationsinitiator mit kontinuierlich ansteigender Dosiergeschwindigkeit zuzudosieren. Dies entspricht einer Zugabe kontinuierlich ansteigender
- 25 Polymerisationsinitiator-Mengen in unendlich vielen Schritten.

Das zuvor dargelegte Verfahren erlaubt eine schnelle und überaus effektive Polymerisation ethylenisch-ungesättigter

30 Verbindungen und führt zu Polymerisaten mit vergleichbar geringen Restmonomergehalten. Dennoch hat es sich gelegentlich als überaus günstig erwiesen, gegen Ende der Reaktion nachzuinitiiieren, um den Restmonomergehalt der

Reaktionsmischung noch weiter zu senken. Die Nachinitiierung erfolgt vorzugsweise zu einem Zeitpunkt, bei welchem mindestens 75,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 90,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 95,0 Gew.-%, der Gesamtmenge des während des letzten Schrittes zugegebenen Polymerisationsinitiators verbraucht sind. Es wird vorzugsweise mit 0,1 Gew.-% bis 100,0 Gew.-%, insbesondere mit 5,0 Gew.-% bis 50,0 Gew.-% Polymerisationsinitiator, bezogen auf die Gesamtmenge an zuvor zugegebenen Polymerisationsinitiator nachdosiert.

Die Gesamtmenge an Initiator liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1 besonders bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomere.

15

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

20

Zu den schwefelfreien Molekulargewichtsreglern gehören beispielsweise, ohne daß hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll, dimeres  $\alpha$ -Methylstyrol (2,4-Diphenyl-4-methyl-1-penten), Enolether aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Aldehyde, Terpene,  $\beta$ -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  $\alpha$ -Methylstyrol.

25

30

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, Diisopropyldisulfid, Di-n-  
5 butyl-disulfid, Di-n-hexyldisulfid, Diacetyldisulfid, Diethanolsulfid, Di-t-butyltrisulfid und Dimethylsulfoxid. Bevorzugt als Molekulargewichtsreglern eingesetzte Verbindungen sind Mercaptoverbindungen, Dialkylsulfide, Dialkyldisulfide und/oder Diarylsulfide. Beispiele für  
10 diese Verbindungen sind Ethylthioglykolat, 2-Ethylhexylthioglycolat, Pentaerythrittetrathioglycolat, Cystein, 2-Mercaptoethanol, 1, 3-Mercaptopropanol, 3-Mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, 3-Mercaptopropionsäure,  
15 Thioglykolsäure, Mercaptobernsteinsäure, Thioglycerin, Thioessigsäure, Thioharnstoff und Alkylmercaptane wie n-Butylmercaptan, n-Hexylmercaptan, t-Dodecylmercaptan oder n-Dodecylmercaptan. Besonders bevorzugt eingesetzte Polymerisationsregler sind Mercaptoalkohole und  
20 Mercapto-carbonsäuren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Verwendung von n-Dodecylmercaptan sowie tert-Dodecylmercaptan als Kettenüberträger ganz besonders bevorzugt.

25 Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können Mischungen von Molekulargewichtsreglern eingesetzt werden, wobei bevorzugte Mischungen insbesondere schwefelhaltige Regler wie die oben genannten Mercaptan-Derivate und schwefelfreie Regler wie Terpinolen, Terpinen  
30 und ihre Derivate, sowie geeignete Übergangsmetallkomplexe umfassen. Besonders bevorzugt können Mischungen von oben genannten n-Dodecylmercaptan, tert-Dodecylmercaptan sowie Terpinolen als Kettenüberträger eingesetzt werden.

Die Molekulargewichtsregler werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 10, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4,5 Gew.-%, bezogen auf die bei der

5 Polymerisation eingesetzten Monomeren, verwendet.

Weitere Informationen kann der Fachmann der Fachliteratur, insbesondere den Druckschriften H. Rausch-Puntigam, T.

Völker „Acryl- und Methacrylverbindungen“ Springer,

10 Heidelberg, 1967; Houben-Weyl „Methoden der organischen Chemie“ Bd. XIV/1, S. 66ff., Georg Thieme, Heidelberg, 1961 und Kirk-Othmer „Encyclopedia of Chemical Technology“ Vol. 1, S. 296ff., J. Wiley, New York, 1978, entnehmen.

15 Von besonderem Interesse sind insbesondere Verfahren, bei denen ein Großteil der Monomere vorlegt werden und die Polymerisationsinitiatoren, wie zuvor dargelegt in mehreren Schritten über die Polymerisationsdauer hinzu gegeben werden. Vorzugsweise können mindestens 50 Gew.-%, 20 insbesondere mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% der Monomere in einem Reaktor vorgelegt werden. Nachfolgend können die genannten Initiatoren bei der Polymerisationstemperatur zugegeben 25 werden. Die Regler können sowohl vorgelegt als auch mit dem Initiator zugegeben werden, wobei in bevorzugten Verfahren die Regler vorgelegt werden. Besonders bevorzugt sind hierbei Verfahren, bei denen mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% der Molekulargewichtsregler in einem Reaktor vorgelegt werden.

Die Polymerisation kann bei Normaldruck, Unter- od. Überdruck durchgeführt werden. Auch die Polymerisationstemperatur ist unkritisch. Im Allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von  $-20^{\circ}$  -  $200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $20^{\circ}$  -  $180^{\circ}\text{C}$  und besonders bevorzugt  $60^{\circ}$  -  $150^{\circ}\text{C}$ . Bei Durchführung einer freien radikalischen Polymerisation können höhere Polymerisationstemperaturen bevorzugt sein, so kann die Temperatur der Polymerisation bei einer schrittweisen Zugabe des Initiators vorzugsweise im Bereich von 20 bis  $180^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt 60 bis  $150^{\circ}\text{C}$  liegen. Hierbei sind insbesondere Verfahren besonders bevorzugt, bei denen die Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis  $30^{\circ}\text{C}$  oberhalb der Temperatur des Initiators durchgeführt wird, bei der die Halbwertszeit des Initiators 30 Minuten beträgt.

Die Polymerisation kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Der Begriff des Lösungsmittels ist hierbei weit zu verstehen. Zu den einzusetzenden Lösungsmitteln gehören Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie beispielsweise aromatische Lösungsmittel, wie Toluol, Benzol und Xylol, gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Cyclohexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Dodecan, die auch verzweigt vorliegen können. Diese Lösungsmittel können einzeln sowie als Mischung verwendet werden. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Mineralöle, natürliche Öle und synthetische Öle sowie Mischungen hiervon.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann der Anteil an Lösungsmittel gering gehalten werden, wobei sich bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch auszeichnen, dass nach Beendigung der Polymerisation kein

Lösungsmittel aus der Zusammensetzung, beispielsweise durch Destillation abgetrennt werden muss, um eine einsetzbare Polymermischung zu erhalten. Demgemäß liegt der Anteil an Lösungsmittel der insgesamt eingesetzt wird vorzugsweise im Bereich von 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 8 Gew.-%. Hierbei kann das Lösungsmittel insbesondere zum Lösen des über den Reaktionsverlauf zugegebenen Initiators dienen.

10

Durch die zuvor dargelegten Maßnahmen, insbesondere die schrittweise Zugabe des Initiators in einen Reaktor der größere Mengen der Monomeren umfasst, können überraschende Vorteile erhalten werden. Hierzu gehört insbesondere, dass die Reaktion ohne größere Mengen an Lösungsmitteln durchgeführt werden kann. Falls zur Herstellung der Polyalkyl(meth)acrylate nur eine geringe Menge an 1-Alkenen verwendet wird, kann auf eine Destillation zur Entfernung von Lösungsmitteln und/oder Restmonomeren verzichtet werden. Hierdurch kann die Reaktion sehr kostengünstig durchgeführt werden. Überraschend können insbesondere sehr enge Molekulargewichtsverteilungen mit einem geringen Polydispersitätsindex erhalten werden, ohne dass kostspielige Verfahren, wie ATRP eingesetzt werden müssen. Weiterhin kann die Reaktionsdauer sowie der Initiatorverbrauch minimiert werden.

20

Der Anteil der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyalkyl(meth)acrylate in dem Schmiermittel beträgt mindestens 30 Gew.-%, insbesondere 35 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmiermittels.

30

Neben dem obligatorisch einzusetzenden Polyalkyl(meth)acrylat können bevorzugte Schmiermittel für ein Getriebe mindestens ein weiteres Grundöl umfassen.

5

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

Mineralöle sind an sich bekannt und kommerziell erhältlich.

10

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

15

Allgemeinen liegt der Siedepunkt von Mineralöl höher als 200 °C, vorzugsweise höher als 300 °C, bei 5000 Pa. Die Herstellung durch Schwelen von Schieferöl, Verkoken von Steinkohle, Destillation unter Luftabschluss von Braunkohle sowie Hydrieren von Stein- oder Braunkohle ist ebenfalls

20

möglich. Dementsprechend weisen Mineralöle, je nach Herkunft unterschiedliche Anteile an aromatischen, cyclischen, verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffen auf.

25

Ein verbesserte Klasse an Mineralölen (reduzierter Schwefelgehalt, reduzierter Stickstoffgehalt, höherer Viskositätsindex, niedrigerer Stockpunkt) ist durch Wasserstoffbehandlung der Mineralöle gegeben (*hydro isomerization, hydro cracking, hydro treatment, hydro*

30

*finishing*). Hierbei werden in Wasserstoffpräsenz im Wesentlichen aromatische Anteile reduziert und naphthenische Anteile aufgebaut.

Synthetische Öle umfassen unter anderem organische Ester, beispielsweise Diester und Polyester, Polyalkylenglykole, Polyether, synthetische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Polyolefine, von denen Polyalphaolefine (PAO) bevorzugt  
5 sind, Silikonöle und Perfluoralkylether. Darüber können synthetische Grundöle mit Herkunft aus *gas to liquid* (GTL), *coal to liquid* (CTL) oder *biomass to liquid* (BTL) Prozessen eingesetzt werden. Sie sind meist etwas teurer als die mineralischen Öle, haben aber Vorteile hinsichtlich ihrer  
10 Leistungsfähigkeit.

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

15 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  
20 Wasserstoff-behandelt). PAOs entsprechen der Gruppe IV. Alle anderen Basisöle werden in Gruppe V zusammengefasst.

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

25

Besonders bevorzugte Schmiermittel der vorliegenden Erfindung umfassen mindestens ein Polyalphaolefin (PAO) oder ein Gruppe III-Öl mit einer bei 100°C gemessenen kinematischen Viskosität im Bereich von 3,0 bis 10,0 mm<sup>2</sup>/s, vorzugsweise im Bereich von 5,5 bis 9,0 mm<sup>2</sup>/s und besonders  
30 bevorzugt im Bereich von 7,5 bis 8,5 mm<sup>2</sup>/s (ASTM D 445). Gemäß einer weiteren Ausführungsform sind Schmiermittel bevorzugt, die ein Polyalphaolefin (PAO) oder ein Gruppe

III-Öl mit einer bei 100°C kinematischen Viskosität im Bereich von 3,0 bis 5,5 mm<sup>2</sup>/s, besonders bevorzugt 3,5 bis 5 mm<sup>2</sup>/s enthalten.

- 5 Von besonderem Interesse sind weiterhin Schmiermittel, die mindestens ein Mineralöl der Gruppe III enthalten. Überraschende Vorteile können insbesondere durch Schmiermittel erzielt werden, die mindestens einen Stockpunktverbesserer und mindestens ein Mineralöl der
- 10 Gruppe III mit einer kinematischen Viskosität KV<sub>100</sub> im Bereich von 3 bis 10 mm<sup>2</sup>/s, besonders bevorzugt 5,5 bis 9 mm<sup>2</sup>/s umfassen, gemessen bei 100°C gemäß ASTM D 445. Vorzugsweise werden Poly(alkyl)methacrylate zusammen mit einem Mineralöl der Gruppe III als Stockpunktverbesserer
- 15 eingesetzt.

- Der Anteil an weiteren Grundölen, insbesondere an Polyalphaolefinen und/oder Mineralöle der Gruppe III kann mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 35
- 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 45 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmiermittels.

- Neben den zuvor genannten Komponenten kann eine Schmierölszusammensetzung weitere Additive und Zusatzstoffe
- 25 enthalten. Zu diesen Additiven gehören unter anderem DI-Additive (Dispergiermittel, Detergentien, Entschäumer, Korrosionsinhibitoren, Antioxidationsmittel, Verschleißschutz- und Extremdruckadditive, Reibwertveränderer), Stockpunktverbesserer (besonders
- 30 bevorzugt auf Basis von Polyalkyl(meth)acrylat mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen in der Alkoholgruppe), und/oder Farbstoffe.

Darüber hinaus können die hier dargelegten Schmierölszusammensetzungen neben den erfindungsgemäßen Polymeren auch in Mischungen mit konventionellen VI-Verbesserern vorliegen. Zu diesen gehören insbesondere

5 hydrierte Styrol-Dien-Copolymere (HSD, US 4 116 917, US 3 772 196 und US 4 788 316 der Shell Oil Company), insbesondere auf Basis von Butadien und Isopren, als auch Olefinocopolymere (OCP, K. Marsden: "Literature Review of OCP Viscosity Modifiers", Lubrication Science 1 (1988), 265),

10 insbesondere vom Typ Poly(ethylen-co-propylen), welche oft auch N/O-funktionell mit Dispergierwirkung vorliegen können, oder PAMA, welche meist N-funktionell mit vorteilhaften Zusatzeigenschaften (*booster*) als Dispergiermittel, Verschleißschutzadditiv und/oder

15 Reibwertveränderer vorliegen (DE 1 520 696 der Röhm und Haas, WO 2006/007934 der RohMax Additives).

Zusammenstellungen von VI-Verbesserern und Stockpunktverbesserern für Schmieröle, insbesondere

20 Motorenöle sind beispielsweise in T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001; R.M. Mortier, S.T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London 1992; oder J. Bartz: „Additive für Schmierstoffe“,

25 Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994 dargelegt.

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

30 Funktionalitäten.

Zu den bevorzugten Detergentien (*detergent*) gehören unter anderem Metal-enthaltende 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  
5 enthalten. Diese Verbindungen können bevorzugt neutral oder überbasisch eingesetzt werden.

Von besonderem Interesse sind des Weiteren Entschäumer (defoamer), wobei diese vielfach in Silicon-haltige und  
10 Silicon-freie Entschäumer unterteilt werden. Zu den Silicon-haltigen Antischaummittel zählen unter anderem lineares Poly(dimethylsiloxan) und cyclisches Poly(dimethylsiloxan). Als Silicon-freie Entschäumer können vielfach Polyether, z.B. Poly(ethylenglycol), Polyacrylate  
15 oder Tributylphosphat eingesetzt werden.

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung können die erfindungsgemäßen Schmierölszusammensetzungen Korrosionsinhibitoren (corrosion inhibitor) umfassen. Diese  
20 werden vielfach unterteilt in Rostschutzadditive (antirust additive) und Metallpassivatoren/-desaktivatoren (metal passivator/desactivator). Als Rostschutzadditive können unter anderem Sulfonate, wie zum Beispiel Petroleumsulfonate oder (vielfach überbasische)  
25 synthetische Alkylbenzolsulfonate, z.B. Dinonylnaphthensulfonat; Carbonsäurederivate, wie zum Beispiel Lanolin (Wollfett), oxidierte Paraffine, Zinknaphthenate, akylierte Succinsäuren, 4-Nonylphenoxy-essigsäure, Amide und Imide (N-Acylsarcosin,  
30 Imidazolinderivate); Amin-neutralisierte Mono- und Dialkylphosphorsäureester; Morpholin; Dicyclohexylamin oder Diethanolamin eingesetzt werden. Zu den Metallpassivatoren/-desaktivatoren zählen unter anderem

Benzotriazol, Tolyltriazol, 2-Mercaptobenzothiazol,  
Dialkyl-2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol; N,N'-  
Disalicylidenethyldiamin, N,N'-  
Disalicylidenpropyldiamin; Zink-dialkyldithiophosphate  
5 und Dialkyldithiocarbamate.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Additiven stellen  
Antioxidationsmittel (antioxidant) dar. Zu den  
Antioxidationsmittel gehören beispielsweise Phenole, wie  
10 zum Beispiel 2,6-Di-tert-butyl-phenol (2,6-DTB),  
butyliertes Hydroxytoluol (BHT), 2,6-Di-tert-butyl-4-  
methylphenol, 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol);  
aromatische Amine, insbesondere alkylierte Diphenylamine,  
N-Phenyl-1-naphthylamin (PNA), polymeres 2,2,4-  
15 Trimethyldihydrochinon (TMQ); Verbindungen enthaltend  
Schwefel und Phosphor, wie zum Beispiel  
Metalldithiophosphate, z.B. Zinkdithiophosphate (ZnDTP),  
„OOS-Triester“ = Reaktionsprodukte von Dithiophosphorsäure  
mit aktivierten Doppelbindungen aus Olefinen,  
20 Cyclopentadien, Norbornadien,  $\alpha$ -Pinen, Polybuten,  
Acrylsäureestern, Maleinsäureestern (aschefrei bei  
Verbrennung); Organoschwefelverbindungen, wie zum Beispiel  
Dialkylsulfide, Diarylsulfide, Polysulfide, modifizierte  
Thiole, Thiophenderivate, Xanthate, Thioglycole,  
25 Thioaldehyde, schwefelenthaltende Carbonsäuren;  
heterocyclische Schwefel/Stickstoff-Verbindungen,  
insbesondere Dialkyldimercaptothiadiazole, 2-  
Mercaptobenzimidazole; Zink- und Methylen-  
bis(dialkyldithiocarbamat); Organophosphorverbindungen, wie  
30 zum Beispiel Triaryl- und Trialkylphosphite;  
Organokupferverbindungen sowie überbasische Calcium- und  
Magnesium-basierte Phenolate und Salicylate.

Zu den bevorzugten Verschleißschutz- (antiwear AW) und Extremdruckadditiven (extreme pressure EP) gehören unter anderem Phosphorverbindungen, wie zum Beispiel Trialkylphosphate, Triarylphosphate, z.B.

- 5 Tricresylphosphat, Amin-neutralisierte Mono- und Dialkylphosphorsäureester, Ethoxylierte Mono- und Dialkylphosphorsäureester, Phosphite, Phosphonate, Phosphine; Verbindungen mit Schwefel und Phosphor, wie zum Beispiel Metaldithiophosphate, z.B. Zink-C<sub>3-12</sub>dialkyl-
- 10 dithiophosphate (ZnDTP), Ammonium-, Antimon-, Molybdän-, Bleidialkyldithiophosphate, „OOS-Triester“ = Reaktionsprodukte von Dithiophosphorsäure mit aktivierten Doppelbindungen aus Olefinen, Cyclopentadien, Norbornadien,  $\alpha$ -Pinen, Polybuten, Acrylsäureestern, Maleinsäureestern,
- 15 Triphenylphosphorothionat (TPPT); Verbindungen mit Schwefel und Stickstoff, wie zum Beispiel Zink-bis(amyldithiocarbamat) oder Methylen-bis(di-n-butyldithiocarbamat); Schwefelverbindungen mit elementarem Schwefel sowie H<sub>2</sub>S geschwefelte Kohlenwasserstoffe
- 20 (Diisobutylen, Terpen); geschwefelte Glyceride und Fettsäureester; überbasische Sulfonate; Chlorverbindungen oder Feststoffe, wie Graphit oder Molybdändisulfid.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Additiven stellen

- 25 Reibwertveränderer (friction modifier) dar. Als Reibwertveränderer können unter anderem mechanisch wirksame Verbindungen, wie zum Beispiel Molybdändisulfid, Graphit (auch fluoriert), Poly(trifluorethylen), Polyamid, Polyimid; Adsorptionsschichten bildende Verbindungen, wie
- 30 zum Beispiel langkettige Carbonsäuren, Fettsäureester, Ether, Alkohole, Amine, Amide, Imide; Verbindungen, die durch tribochemische Reaktionen Schichten bilden, wie zum Beispiel gesättigte Fettsäuren, Phosphorsäure und

Thiophosphorsäureester, Xanthogenate, geschwefelte Fettsäuren; Verbindungen, die polymerartige Schichten bilden, wie zum Beispiel ethoxylierte Dicarbonsäureteilester, Dialkylphthalsäureester, 5 Methacrylate, ungesättigte Fettsäuren, geschwefelte Olefine oder organometallische Verbindungen, wie zum Beispiel Molybdänverbindungen (Molybdändithiophosphate und Molybdändithiocarbamate MoDTC) und ihre Kombinationen mit ZnDTP, Kupfer-haltige organische Verbindungen eingesetzt 10 werden.

Einige der zuvor dargestellten Verbindungen können multiple Funktionen erfüllen. ZnDTP z.B. ist primär ein Verschleißschutzadditiv und Extremdruckadditiv, hat aber 15 auch den Charakter eines Antioxidationsmittels und Korrosionsinhibitors (hier: Metallpassivator/-desaktivator).

Die zuvor dargelegten Additive sind ausführlicher unter 20 anderem in T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001; R.M. Mortier, S.T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants" dargelegt.

25 Neben einer hohen Verträglichkeit mit weiteren Additiven zeichnen sich die erfindungsgemäßen Polymere und die Schmiermittel durch eine Vielzahl an günstigen Eigenschaften aus. Daher können überraschend Schmiermittel bereitgestellt werden, die sich vorzugsweise durch einen 30 geringen Anteil an Esterölen auszeichnen. Besonders bevorzugte Schmiermittel weisen höchstens 10 Gew.-%, insbesondere höchstens 5 Gew.-% an Esterölen auf. Ganz besonders bevorzugt können die erfindungsgemäßen

Schmiermittel keine nachweisbaren Mengen an Esterölen aufweisen. Esteröle sind in der Fachwelt bekannt und zeichnen sich durch ein Molekulargewicht von höchstens 800 g/mol aus.

5

Bevorzugte Schmiermittel weisen eine gemäß ASTM D 445 bei 40°C gemessene Viskosität im Bereich von 200 bis 2000 mm<sup>2</sup>/s, insbesondere 250 bis 1000 mm<sup>2</sup>/s, besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 800 mm<sup>2</sup>/s auf. Die bei 100°C gemäß

10

ASTM D 445 gemessene kinematische Viskosität KV<sub>100</sub> beträgt vorzugsweise mindestens 30 mm<sup>2</sup>/s, besonders bevorzugt mindestens 35 mm<sup>2</sup>/s und ganz besonders bevorzugt mindestens 37 mm<sup>2</sup>/s. Dementsprechend entsprechen bevorzugte

15

Schmiermittel den ISO Viskositätsgraden (ISO VISCOSITY GRADE; ISO VG) ISO 220, ISO 320, ISO 460, ISO 680 und ISO 1000.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Polymere ist jedoch nicht auf die zuvor dargelegten bevorzugten Schmiermittel

20

begrenzt, sondern kann auch in anderen Anwendungen, insbesondere anderen Schmiermitteln Verwendung finden.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugte Schmierölszusammensetzung einen gemäß ASTM

25

D 2270 bestimmten Viskositätsindex im Bereich von 100 bis 400, besonders bevorzugt im Bereich 130 bis 350 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 160 bis 275 auf.

Die vorliegenden Schmieröle weisen eine sehr hohe

30

Scherstabilität auf, wobei diese unter anderem durch den so genannten Kegelrollenversuch (KRL) gemäß CEC L45-T-93 bestimmt werden kann. So zeigen bevorzugte Schmiermittel nach 20 Stunden bei 5000N Last, einer Öltemperatur von 60°C

und einer Geschwindigkeit  $1475/\text{min}^{-1}$  eine Abnahme der Viskosität von höchstens 8%.

- Gemäß einer zweckmäßigen Abwandlung kann der permanente
- 5 Scherstabilitäts-Index (PSSI) nach ASTM D2603 Ref. B (12.5minütige Ultraschallbehandlung) kleiner oder gleich 35, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 20 sein. Vorteilhaft können weiterhin Schmierölzusammensetzungen erhalten werden, die einen permanenten Scherstabilitäts-
- 10 Index (PSSI) nach DIN 51381 (30 Zyklen Bosch-Pumpe) von höchstens 5, bevorzugt höchstens 2 und ganz besonders bevorzugt höchstens 1 aufweisen.

- Überraschend hoch ist weiterhin die
- 15 Dichtungsverträglichkeit der vorliegenden Schmiermittel. So beträgt die Änderung des Volumens vorzugsweise höchstens 0 bis +10%, gemessen nach 168 h und 1000 h bei einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  mit einem SRE NBR 28/SX Elastomer gemäß DIN ISO 1817. Bei Verwendung eines 72 NBR 902 oder 75
- 20 FKM 585 Elastomers zeigt sich vorzugsweise eine Änderung des Prüfkörpervolumens von höchstens -2 bis +5 %, gemessen nach 168 h und 1000 h bei einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  gemäß DIN ISO 1817. Bei Verwendung eines 75 FKM 170055 Elastomers zeigt sich vorzugsweise ebenfalls eine Änderung des
- 25 Prüfkörpervolumens von höchstens -2 bis +5%, gemessen nach 168 h und 1000 h bei einer Temperatur von  $130^{\circ}\text{C}$  gemäß DIN ISO 1817.

- Die Änderung der Shore-Härte bei Verwendung des
- 30 erfindungsgemäßen Schmiermittels ist vorzugsweise ebenfalls sehr gering. Bevorzugt liegt die Änderung der Shore-Härte A zwischen -10 und +5 Punkten Shore A, gemessen nach 168 h und 1000 h bei einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  mit einem SRE NBR

28/SX Elastomer gemäß DIN ISO 1817. Bei Verwendung eines 72 NBR 902 oder 75 FKM 585 Elastomers zeigt sich vorzugsweise eine Änderung der Shore-Härte A kleiner oder gleich  $\pm 5$  Punkten Shore A, gemessen nach 168 h und 1000 h bei einer Temperatur von 100 °C gemäß DIN ISO 1817. Bei Verwendung eines 75 FKM 170055 Elastomers zeigt sich vorzugsweise ebenfalls eine Änderung der Shore-Härte A kleiner oder gleich  $\pm 5$  Punkten Shore A, gemessen nach 168 h und 1000 h bei einer Temperatur von 130°C gemäß DIN ISO 1817.

10

Weiterhin zeigen die Elastomere nach einer Einwirkung des erfindungsgemäßen Schmiermittels vorzugsweise ein relativ konstantes Zug-Dehnungsverhalten. So nimmt die Zugfestigkeit gemessen gemäß DIN 53504 nach einer 168 h und 1000 h Einwirkung des Schmiermittels bei 100°C (DIN ISO 1817) vorzugsweise um höchstens 30 % ab, wobei dieser Wert insbesondere für das Elastomer SRE NBR 28/SX gilt. Bei Verwendung eines 72 NBR 902 oder 75 FKM 585 Elastomers nimmt die Zugfestigkeit gemessen gemäß DIN 53504 nach einer 168 h und 1000 h Einwirkung des Schmiermittels bei 100°C (DIN ISO 1817) vorzugsweise um höchstens 50 % ab. Bei Verwendung eines 75 FKM 170055 Elastomers nimmt vorzugsweise ebenfalls die Zugfestigkeit gemessen gemäß DIN 53504 nach einer 168 h und 1000 h Einwirkung des Schmiermittels bei 130°C (DIN ISO 1817) um höchstens 50 % ab.

30

Weiterhin nimmt die gemäß DIN 53504 gemessene Reißdehnung nach einer 168 h und 1000 h Einwirkung des Schmiermittels bei 100°C (DIN ISO 1817) vorzugsweise um höchstens 40 % ab, wobei dieser Wert insbesondere für das Elastomer SRE NBR 28/SX gilt. Bei Verwendung eines 72 NBR 902 oder 75 FKM 585 Elastomers nimmt die Reißdehnung gemessen gemäß DIN

53504 nach einer 168 h und 1000 h Einwirkung des Schmiermittels bei 100°C (DIN ISO 1817) vorzugsweise um höchstens 60 % ab. Bei Verwendung eines 75 FKM 170055 Elastomers nimmt vorzugsweise ebenfalls die Zugfestigkeit  
5 gemessen gemäß DIN 53504 nach einer 168 h und 1000 h Einwirkung des Schmiermittels bei 130°C (DIN ISO 1817) um höchstens 60 % ab.

Ferner zeigen die vorliegenden Schmiermittel ausgezeichnete  
10 Fließfähigkeiten bei tiefen Temperaturen. So kann beispielsweise die gemäß ASTM D2983 bei -26°C gemessene Viskosität vorzugsweise höchstens 150 000 mPas, bevorzugt höchstens 100 000 mPas und besonders bevorzugt höchstens 70 000 mPas betragen.

15 Weiterhin kann der Pourpoint (PP) nach ASTM D97 bevorzugter Schmiermittel Werte kleiner oder gleich -30°C, vorzugsweise kleiner oder gleich -35°C und besonders bevorzugt kleiner oder gleich -45°C annehmen.

20 Die vorliegenden Schmiermittel wirken einer Materialermüdung und einem Verschleiß überraschend stark entgegen, so dass die Lebensdauer von Getrieben erhöht werden kann. Dieser Befund kann durch verschiedene

25 Verfahren festgestellt werden.

So zeigen insbesondere SRV-Versuche einen überraschend geringen Abriebfaktor (wear factor) gemessen gemäß DIN 51834-4 (Last: 300N, Hublänge: 1200 µm, Frequenz: 50 Hz,  
30 Dauer: 3h). So erreichen bevorzugte Schmiermittel bei einer temperatur von 60°C einen Abriebfaktor von vorzugsweise höchstens 1200 mm<sup>3</sup>/10<sup>6</sup>, insbesondere höchstens 1100 mm<sup>3</sup>/10<sup>6</sup> und besonders bevorzugt 1000 mm<sup>3</sup>/10<sup>6</sup>. Bei 110°C erreichen

bevorzugte Schmiermittel einen Abriebfaktor von vorzugsweise höchstens  $650 \text{ mm}^3/10^6$ , insbesondere höchstens 550 und besonders bevorzugt  $500 \text{ mm}^3/10^6$ .

- 5 Weiterhin weisen die vorliegenden Schmiermittel überraschende Vorteile gemäß den in US 2009-0093384 A1, eingereicht am 03.10.2007 beim Amerikanischen Patentamt (USPTO) mit der Anmeldenummer 11/866,696, beschriebenen Micropitting-Versuchen auf. Bevorzugte Schmiermittel zeigen
- 10 kein Versagen im Hinblick auf Micropitting bei einer Laststufe von mindestens 8, insbesondere mindestens 9 und besonders bevorzugt mindestens 10, gemessen gemäß dem in FVA Information Sheet "Micropitting," No. 54 / I-IV, veröffentlicht von der Forschungsvereinigung
- 15 Antriebstechnik e.V., Lyoner Strasse 18, D-60528 Frankfurt/Main, dargelegten Verfahren.

- Die vorliegenden Schmiermittel können insbesondere als Getriebeöl eingesetzt werden. Hierbei eignen sich die
- 20 Schmiermittel insbesondere für Getriebe, die in Windkraftanlagen, Achsgetriebe und Fahrzeug-Getriebe, insbesondere Schiffsgetriebe eingesetzt werden. Getriebe für Windkraftanlagen können vorzugsweise Stirnrad- und/oder Planetengetriebe enthalten, wobei insbesondere
- 25 Stirnradgetriebe mit 2 bis 3 Stirnradstufen, Planetengetriebe mit 1 Planetenstufe und 2 Stirnradgetrieben und Planetengetriebe mit 2 Planetenstufen und 1 Stirnradgetriebe bevorzugt sind, um die hohen Kräfte, die auf den Getrieben ruhen, zu übertragen. Diese
- 30 Windkraftanlagen können vorzugsweise eine Leistung von mindestens 50 kW, insbesondere mindestens 300 kW und ganz besonders bevorzugt mindestens 2300 kW aufweisen, wobei das Rotordrehmoment vorzugsweise mindestens 8000 Nm,

insbesondere mindestens 100 000 Nm und besonders bevorzugt mindestens 1 300 000 Nm betragen kann.

- Nachfolgend soll die vorliegende Erfindung anhand von
- 5 Beispielen und Vergleichsbeispielen erläutert werden, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Beispiele und Vergleichsbeispiele

- 10 *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Polymere*
- In einem 1 Liter 4-Halsrundkolben ausgestattet mit einem KPG-Rührer (Säbelform) und KPG- Rührhülse aus Glas (betrieben mit 150 Umdrehungen pro Minute), Thermometer und Rückflusskühler wurden 760,0 g einer Monomermischung deren
- 15 Zusammensetzung in Tabelle 1 dargelegt ist, beispielsweise bestehend aus C12-C15-Alkylmethacrylaten für Beispiel 2, zusammen mit 14,06 g Dodecylmercaptan und 14,06 g tert.-Dodecylmercaptan und 32,4 g des Mineralöls Nexbase 3020 als Lösungsmittel vorgelegt. Die Temperatur wurde auf 110 °C
- 20 eingestellt. Danach wurden 1,9 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat gelöst in 7,60 g Nexbase 3020 (20%ige Lsg.) in drei Stunden zudosiert, wobei innerhalb der ersten Stunde 5%, innerhalb der zweiten Stunde 25% und innerhalb der dritten Stunde 70% der angegebenen Menge zugegeben
- 25 werden. 120 Minuten und 180 Minuten danach werden nochmals jeweils 1,52 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben. Die Gesamtreaktionszeit beträgt 6 Stunden.

- Das Gewichtsgemittelte Molekulargewicht  $M_w$  sowie der
- 30 Polydispersitätsindex PDI der Polymeren wurden per GPC bestimmt. Die Messungen erfolgten in Tetrahydrofuran bei 35°C gegen eine Polymethylmethacrylat-Eichkurve aus einem Satz von  $\geq 25$  Standards (Polymer Standards Service bzw.

- Polymer Laboratories), deren  $M_{\text{peak}}$  logarhythmisch gleichmäßig über den Bereich von  $5 \cdot 10^6$  bis  $2 \cdot 10^2$  g/mol verteilt lag. Es wurde eine Kombination aus sechs Säulen (Polymer Standards Service SDV 100Å / 2× SDV LXL / 2×
- 5 SDV 100Å / Shodex KF-800D) verwendet. Zur Signalaufnahme wurde ein RI-Detektor (Agilent 1100 Series) eingesetzt.

Tabelle 1: Eigenschaften der eingesetzten Polymere

| Polymer    | Monomierzusammensetzung<br>(Gewichtsverhältnis)       | Mw<br>[g/mol] | PDI<br>(Mw/Mn) |
|------------|-------------------------------------------------------|---------------|----------------|
| Beispiel 1 | LIMA<br>100                                           | 13400         | 1,66           |
| Beispiel 2 | LIMA -LMA<br>20 - 80                                  | 14400         | 1,68           |
| Beispiel 3 | LIMA -LMA<br>40 - 60                                  | 14200         | 1,68           |
| Beispiel 4 | IDMA - LMA<br>20 - 80                                 | 14500         | 1,70           |
| Beispiel 5 | iC <sub>13</sub> MA - LMA<br>20 - 80                  | 14300         | 1,69           |
| Beispiel 6 | IDMA - C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> MA<br>20 - 80 | 13700         | 1,68           |

- 10 LMA: Alkylmethacrylat, das 12 bis 14 C-Atome im Alkylrest aufweist, wobei der Alkylrest eine Mischung mit vorwiegend linearen Resten darstellt (Anteil an linearen Resten ca. 98 Gew.-%; Anteil C<sub>12</sub> ca. 73 Gew.-%; Anteil C<sub>14</sub> ca. 25 Gew.-%)

- 5 IDMA: Alkylmethacrylat, das etwa 10 C-Atome im Alkylrest aufweist, wobei der Alkylrest eine Mischung mit vorwiegend verzweigten Resten darstellt (Anteil an verzweigten Resten ca. 98 Gew.-%; Anteil C<sub>10</sub> ca. 89,9 Gew.-%; Anteil C<sub>11</sub> ca. 4,6 Gew.-%)
- 10 LIMA: Alkylmethacrylat, das 12 bis 15 C-Atome im Alkylrest aufweist, wobei der Alkylrest eine Mischung mit verzweigten und linearen Resten ist (Anteil C<sub>12</sub> verzweigt: ca. 12 Gew.-% und C<sub>12</sub> linear: ca. 11,3 Gew.-%; Anteil C<sub>13</sub> verzweigt: ca. 17,3 Gew.-% und C<sub>13</sub> linear: ca. 13,5 Gew.-%; Anteil C<sub>14</sub> verzweigt: ca. 15,7 Gew.-% und C<sub>14</sub> linear: ca. 11,9 Gew.-%; Anteil C<sub>15</sub> verzweigt: ca. 9,8 Gew.-% und C<sub>15</sub> linear: ca. 6,2 Gew.-%; Anteil Methyl-Verzweigung ca. 14 %, Anteil Ethyl-Verzweigung ca. 10 %, Anteil Propyl-Verzweigung ca. 10 %, Anteil an längerkettigen Verzweigungen, insbesondere Butyl und höher, ca. 17 %, bezogen auf die Summe an linearen und verzweigten Resten)
- 20 iC<sub>13</sub>MA Alkylmethacrylat, das etwa 13 C-Atome im Alkylrest aufweist, wobei der Alkylrest vorwiegend verzweigt ist (Anteil C<sub>13</sub> verzweigt: ca. 99 Gew.-%)
- 25 C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>MA Alkylmethacrylat, das 13 bis 15 C-Atome im Alkylrest aufweist, wobei der Alkylrest eine Mischung mit verzweigten und linearen Resten ist (Anteil C<sub>13</sub> verzweigt: ca. 35,6 Gew.-% und C<sub>13</sub> linear: ca. 30,7 Gew.-%; Anteil C<sub>15</sub> verzweigt: ca. 16,9 Gew.-% und C<sub>15</sub> linear: ca. 13,9 Gew.-%)
- 30

Die Anteile an linearen und verzweigten Resten wurde mittel GC und  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR bestimmt. Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden bei  $30^\circ\text{C}$  unter Verwendung von Standard-Pulssequenzen zur

5 quantitativen Bestimmung von  $^{13}\text{C}$ -Signalen durchgeführt, wobei insbesondere eine Relaxationszeit von 10s gewählt wurde und eine Breitbandentkopplung zur Unterdrückung von Nuclear-Overhauser-Effekten eingesetzt wurde. Zur

Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses (S/N-

10 Verhältnis) wurden mindestens 1000 Aufnahmen (Scans) vorgenommen.

Die erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten wurden mit mathematischen Methoden verarbeitet, um das S/N-Verhältnis zu optimieren

15 (Linienverbreiterung von 3 Hz). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale wurden mit 2D-NMR Experimenten unter Berücksichtigung der Einflüsse der inkrementellen chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Signale zugeordnet. Die Integrale der folgenden  $^{13}\text{C}$ -Signalflächen wurden verwendet, um die Isomerenverteilung

20 zu berechnen:

| Substruktur             | chemisch Verschiebung des $^{13}\text{C}$ -<br>Signals                               |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| unverzweigter n-Alkanol | 62.93 ppm (C1)                                                                       |
| 2-Methyl-1-alkanol:     | 69.30 ppm (C1), 16.68 ppm (C1,<br>Seitenkette)                                       |
| 2-Ethyl-1-alkanol       | 65.23 ppm (C1), 42.12 ppm (C2)                                                       |
| 2-Propyl-1-alkanol      | 20.10 ppm (C2, Seitenkette),<br>40.43 ppm (C2)                                       |
| 2-Butyl+* -1-alkanol    | 65.61 ppm (C1) umfasst 2-<br>Propyl (C1),<br>*Butyl und Ketten >C4<br>40.64 ppm (C2) |

Die Signalflächen wurden auf 100% normiert, um die Isomerenverteilung der Alkohole in Prozent zu erhalten.

5

Die Ergebnisse wurden mittels  $^1\text{H}$ -NMR überprüft:

| Substruktur                         | chemisch Verschiebung des $^1\text{H}$ -<br>Signals |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| unverzweigter n-Alkanol             | 3.61 ppm (2H, t)                                    |
| 2-Methyl-1-alkanol                  | 3.37 ppm (1H, B-Teil des ABX-<br>Systems)           |
| Alle anderen verzweigte<br>Alkanole | 3.50 ppm (2H, d)                                    |

Darüber hinaus wurde der Verzweigungsgrad über durch Auswertung der Signalflächen der  $\square$ -Methylgruppen (0.88 ppm) und der  $\square$ -CH<sub>2</sub> -Gruppen (3.3-3.7 ppm) überprüft.

## 5

### Anwendungsuntersuchungen

Die Eigenschaften der erhaltenen Polymere wurden anhand von Schmiermittelzusammensetzungen geprüft, die 2,65 Gew.-% Additivzusatz (Hitec® 307) und ein Polyalphaolefin (PAO 8) umfassten. Die Menge an PAO und an Polymer ergänzten sich zu 97,35 Gew.-%. In Tabelle 1 ist nur der Anteil an Polymer angegeben, wobei die Schmiermittel auf eine kinematische Viskosität von 320 mm<sup>2</sup>/s bei 40 °C (KV<sub>40</sub>) eingestellt wurden. Die bei 40°C und 100°C gemessenen kinematischen Viskositäten KV<sub>40</sub> bzw. KV<sub>100</sub> wurden gemäß ASTM D 445 bestimmt. Der Viskositätsindex VI ergab sich gemäß ASTM D 2270. Der Pour Point wurde gemäß ASTM D97 gemessen. Die Tieftemperaturfließfähigkeit bei -26°C wurde gemäß ASTM D2983 bestimmt (Brookfield; BF). Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargelegt. Die Brookfield-Viskosität wurde anhand von zwei Messwerten ermittelt, wobei der arithmetische Mittelwert angegeben ist.

Tabelle 2

| Anwendung | Polymer           | KV <sub>40</sub>     | KV <sub>100</sub>    | VI  | Pour<br>point<br>[°C] | BF -<br>26°C<br>[mPas] |
|-----------|-------------------|----------------------|----------------------|-----|-----------------------|------------------------|
|           | Menge<br>[Gew.-%] | [mm <sup>2</sup> /s] | [mm <sup>2</sup> /s] |     |                       |                        |
| 1         | Beispiel<br>1     | 321,1                | 36,90                | 163 | -39                   | 62000                  |
|           | 48,1              |                      |                      |     |                       |                        |
| 2         | Beispiel<br>2     | 319,1                | 37,08                | 165 | -33                   | 62000                  |
|           | 48,2              |                      |                      |     |                       |                        |
| 3         | Beispiel<br>3     | 316,2                | 36,87                | 165 | -36                   | 57500                  |
|           | 48,2              |                      |                      |     |                       |                        |
| 4         | Beispiel<br>4     | 319,4                | 36,38                | 162 | -39                   | 67000                  |
|           | 46,0              |                      |                      |     |                       |                        |
| 5         | Beispiel<br>5     | 320,7                | 36,53                | 162 | -39                   | 65000                  |
|           | 47,1              |                      |                      |     |                       |                        |
| 6         | Beispiel<br>6     | 321,0                | 36,06                | 159 | -42                   | 70000                  |
|           | 46,2              |                      |                      |     |                       |                        |

Weiterhin wurden Versuche durchgeführt, die den Einfluss des zweiten Basisöls aufzeigen. Hierzu wurden verschiedene

Schmiermittel hergestellt, wobei deren Zusammensetzung und deren Eigenschaften in Tabelle 3 beschrieben sind. Die Messmethoden wurden zuvor dargelegt, wobei sich alle Anteile auf Gew.-% beziehen.

## 5

Tabelle 3

| Schmiermittel          | 7     | 8     | 9     | 10    |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Bestandteile           |       |       |       |       |
| Polymer gemäß          |       |       |       |       |
| Beispiel 1             | 61,0  | 51,0  |       |       |
| Polymer gemäß          |       |       |       |       |
| Beispiel 2             |       |       | 57,0  | 47,0  |
| Hitec 307              | 2,65  | 2,65  | 2,65  | 2,65  |
| PAO 4                  | 36,35 |       | 40,35 |       |
| PAO 8                  |       | 46,35 |       | 50,35 |
| Messergebnisse         |       |       |       |       |
| KV <sub>40</sub> [°C]  | 318,2 | 315,4 | 316,3 | 323,9 |
| KV <sub>100</sub> [°C] | 38,44 | 36,78 | 37,45 | 36,27 |
| VI                     | 172   | 165   | 168   | 159   |
| Pour Point             |       |       |       |       |
| [°C]                   | -45   | -45   | -33   | -39   |
| BF -26°C               |       |       |       |       |
| [mPas]                 | 60000 | 62000 | 57000 | 71000 |

Zur Untersuchung der Dichtungsverträglichkeit wurde die in Anwendung 8 dargelegte Schmiermittelzusammensetzung mit etwa 51 Gew.-% Polymer gemäß Beispiel 1 und 46,35 Gew.-% PAO 8 verwendet. Die Messdaten wurden gemäß DIN 53521 bzw.

5 DIN 53505 erhalten. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 4 dargelegt.

Tabelle 4: Dichtungsverträglichkeit des in Anwendung 8 dargelegten Schmiermittels

| Zeit<br>[h] | Temp.<br>[°C] | Elastome<br>r    | Zugfesti<br>gkeit<br>[%] | Dehnun<br>g<br>[%] | Härte<br>[points<br>Shore<br>A] | Volumen<br>änderung<br>[%] |
|-------------|---------------|------------------|--------------------------|--------------------|---------------------------------|----------------------------|
| 168         | 100           | SRE NBR<br>28/SX | -3,6                     | -21                | -2                              | +3,6                       |
| 168         | 100           | 72 NBR<br>902    | +0,8                     | +1,6               | +1                              | -1,5                       |
| 168         | 100           | 75 FKM<br>585    | -6,9                     | +5,3               | 0                               | +0,3                       |
| 168         | 130           | 75 FKM<br>170055 | -12                      | +5,3               | 0                               | +1,5                       |
| 1000        | 100           | SRE NBR<br>28/SX | -23                      | -67                | +6                              | +8,3                       |
| 1000        | 100           | 72 NBR<br>902    | -13                      | -57                | +4                              | +5,8                       |
| 1000        | 100           | 75 FKM<br>585    | -10                      | -0,9               | 0                               | +0,7                       |
| 1000        | 130           | 75 FKM<br>170055 | -13                      | +3,2               | 0                               | +3,3                       |

- 5 Weiterhin wurde die Verbesserung des Abriebs durch eine erfindungsgemäße Zusammensetzung untersucht. Hierzu wurde ein Schmiermittel mit etwa 51,2 Gew.-% Polymer gemäß

- Beispiel 1, 2,65 Gew.-% Hitec 307 und 46,15 Gew.-% PAO 8 hergestellt und einem SVR-Test gemäß DIN 51834-4 unterzogen. Das Schmiermittel wies bei einer Messung bei 60°C einen Abriebfaktor (wear factor) von 987 bei einem
- 5 Abriebsdurchmesser (wear diameter) von 608 µm auf (60°C, 300N, 1200µ, 50Hz, 3h). Bei einer Messung bei 110 °C betrug der Abriebfaktor (wear factor) von 472 bei einem
- Abriebsdurchmesser (wear diameter) von 655 µm (110°C 300N 1200µ, 50Hz, 3h). Der Reibungskoeffizient betrug 0.072.
- 10
- Darüber hinaus wurde ein Versuch zur Graufleckenbildung mit einem Instrument von PCS Instruments (PCS Micropitting rig) durchgeführt. Hierbei werden drei Walzen gegeneinander mit unterschiedlichen Belastungen unter Verwendung eines
- 15 Schmiermittels betrieben. Die Geschwindigkeit auf den Lauflächen beträgt ca. 3,5 m/s, wobei üblicherweise drei Belastungsstufen gewählt werden. So werden die Walzen zunächst eine Stunde bei 1,1 GPa, anschließend eine Stunde, bei 1,4 GPa und schließlich zwei Stunden bei 1,7 GPa
- 20 gefahren. Der durch die Belastung bedingte Abrieb der Walzen wird nach jeder Stufe bestimmt. Der Versuch wurde bei 60°C und 90 °C mit dem zuvor in Anwendung 4 dargelegten Schmiermittel (46,0 Gew.-% Polymer gemäß Beispiel 4, 51,35 PAO 8) durchgeführt. Als Vergleichsbeispiel wurde eine
- 25 übliche Formulierung aus unterschiedlichen PAO gewählt, die in Windkraftanlagen eingesetzt werden.

Tabelle 5: Ergebnisse des Micropitting-Test

|                     | <b>Gewichtsverlust der Walzen [mg]</b> |     |     |
|---------------------|----------------------------------------|-----|-----|
|                     | <b>bei 90°C</b>                        |     |     |
| Zeit [h]            | 1                                      | 2   | 4   |
| Vergleichs-         |                                        |     |     |
| schmiermittel 1     | 0,5                                    | 5,7 | 6   |
| Schmiermittel gemäß |                                        |     |     |
| Anwendung 4         | 0,6                                    | 1,1 | 2,1 |

|                     | <b>Gewichtsverlust der Walzen [mg]</b> |     |     |
|---------------------|----------------------------------------|-----|-----|
|                     | <b>bei 60°C</b>                        |     |     |
| Zeit [h]            | 1                                      | 2   | 4   |
| Vergleichs-         |                                        |     |     |
| schmiermittel 1     | 0,2                                    | 1,4 | 1,4 |
| Schmiermittel gemäß |                                        |     |     |
| Anwendung 4         | 0,1                                    | 0,2 | 0,6 |

## Patentansprüche

1. Schmiermittel für ein Getriebe, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmiermittel mindestens 30 Gew.-%  
5 Polyalkyl(meth)acrylat aufweist.
2. Schmiermittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmiermittel ein Polyalphaolefin (PAO) mit einer kinematischen Viskosität KV<sub>100</sub> im Bereich  
10 von 3 bis 10 mm<sup>2</sup>/s umfasst, gemessen bei 100°C gemäß ASTM D 445.
3. Schmiermittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmiermittel mindestens einen  
15 Stockpunktverbesserer und mindestens ein Mineralöl der Gruppe III mit einer kinematischen Viskosität KV<sub>100</sub> im Bereich von 3 bis 10 mm<sup>2</sup>/s umfasst, gemessen bei 100°C gemäß ASTM D 445.
- 20 4. Schmiermittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyalkyl(meth)acrylat ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 3000 bis 25000 g/mol aufweist.  
25
5. Schmiermittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmiermittel eine kinematischen Viskosität KV<sub>100</sub> von mindestens 30 mm<sup>2</sup>/s aufweist, gemessen bei 100°C gemäß ASTM  
30 D 445.

6. Schmiermittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyalkyl(meth)acrylat

- a) 0 bis 25 Gew.-% an Wiederholungseinheiten umfasst, die  
5 von (Meth)acrylaten der Formel (I) abgeleitet sind



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

- b) 50 bis 100 Gew.-% an Wiederholungseinheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten der Formel (II) abgeleitet sind



- 10 worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, und  
c) 0 bis 50 Gew.-% an Wiederholungseinheiten umfasst, die von (Meth)acrylaten der Formel (III) abgeleitet sind



- 15 worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 16 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet.

7. Schmiermittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acrylaten der Formel (II) abgeleitet sind  
20 mindestens 70 Gew.-% beträgt.

8. Schmiermittel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyalkyl(meth)acrylat Wiederholungseinheiten aufweist, die von dispergierenden Monomeren abgeleitet sind.

5

9. Polyalkyl(meth)acrylat zur Verwendung in Schmiermitteln, umfassend
- a) 0 bis 25 Gew.-% an Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acrylaten der Formel (I) abgeleitet sind



- 10 worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,
- b) 50 bis 100 Gew.-% an Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acrylaten der Formel (II) abgeleitet sind



- 15 worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, und
- c) 0 bis 50 Gew.-% an Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acrylaten der Formel (III) abgeleitet sind



- 20 worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R<sup>3</sup> einen Alkylrest mit 16 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyalkyl(meth)acrylat

ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 3000 bis 25000 g/mol und eine Polydispersität im Bereich von 1,1 bis 2,5 aufweist und

- 5 die Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von linearen und verzweigten Resten darstellen, wobei 5 bis 80 % der Reste  $R^2$  verzweigt sind, bezogen auf das Gewicht der Wiederholungseinheiten der Formel (II).

10

10. Polyalkyl(meth)acrylat gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von linearen und verzweigten Resten darstellen, wobei 10 bis 65 % der Reste  $R^2$  verzweigt sind, bezogen auf das Gewicht der Wiederholungseinheiten der Formel (II).

15

11. Polyalkyl(meth)acrylat gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyalkyl(meth)acrylat ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 5000 bis 15000 g/mol aufweist.

20

12. Polyalkyl(meth)acrylat gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyalkyl(meth)acrylat eine Polydispersität im Bereich von 1,4 bis 1,9 aufweist.

25

13. Polyalkyl(meth)acrylat gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von linearen und verzweigten Resten darstellen, wobei der Gewichtsanteil der verzweigten Reste  $R^2$  mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen höher ist als der Gewichtsanteil der linearen Reste  $R^2$  mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen.
14. Polyalkyl(meth)acrylat gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von linearen und verzweigten Resten darstellen, wobei der Gewichtsanteil der linearen Reste  $R^2$  mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen höher ist als der Gewichtsanteil der verzweigten Reste  $R^2$  mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen.
15. Polyalkyl(meth)acrylat gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von verzweigten und linearen Resten darstellen, wobei das Gewichtsverhältnis von verzweigten zu linearen Resten  $R^2$  im Bereich von 60:40 bis 20:80 liegt.
16. Polyalkyl(meth)acrylat gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von Resten  $R^2$  mit einer unterschiedlichen Anzahl von Kohlenstoffatomen darstellen, wobei der Gewichtsanteil an Resten  $R^2$  mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen größer ist als der Gewichtsanteil an Resten  $R^2$  mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen.

17. Polyalkyl(meth)acrylat gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von linearen und verzweigten Resten darstellen, wobei  
5 mindestens 50 Gew.-% der Wiederholungseinheiten der Formel (II) mit einem verzweigten Rest  $R^2$  eine Verzweigung an 2-Position aufweisen.
18. Polyalkyl(meth)acrylat gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die  
10 Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von verzweigten Resten darstellen, wobei die Mischung Wiederholungseinheiten mit Methyl- Verzweigungen und mit Ethyl-Verzweigungen umfasst.
19. Polyalkyl(meth)acrylat gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederholungseinheiten der Formel (II) eine Mischung von verzweigten Resten darstellen, wobei die Mischung  
20 Wiederholungseinheiten mit Propyl- Verzweigungen und mit längerkettigen Verzweigungen umfasst.
20. Verfahren zur Herstellung von Polyalkyl(meth)acrylaten gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung umfassend  
25 mindestens ein (Meth)acrylate der Formel (II) radikalisch polymerisiert wird.
21. Verfahren gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation unter Verwendung von mindestens  
30 einem Kettenüberträger erfolgt.

22. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation unter Verwendung von mindestens zwei Kettenüberträgern erfolgt.
- 5 23. Verfahren gemäß Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbare Zusammensetzung 2 bis 4,5 Gew.-% Kettenüberträger umfasst, bezogen auf das Gewicht der Monomere.
- 10 24. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 60 Gew.-% der Monomere vorgelegt werden.
- 15 25. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Initiator in mindestens zwei Schritten zugegeben wird, wobei im ersten Schritt weniger Initiator zugegeben wird als in den nachfolgenden Schritten.
- 20 26. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Lösungsmittel während der Polymerisation im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-% liegt.
- 25 27. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 30°C oberhalb der Temperatur des Initiators durchgeführt wird, bei der die Halbwertszeit des Initiators 30 Minuten beträgt.

28. Verwendung von Polyalkyl(meth)acrylaten als  
Schmiermittel in Getrieben, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polyalkyl(meth)acrylat ein Gewichtsmittel des  
5 Molekulargewichts im Bereich von 3000 bis 25000 g/mol  
aufweist.
29. Windkraftanlage umfassend mindestens ein Getriebe,  
welches ein Schmiermittel mit einem  
10 Polyalkyl(meth)acrylat umfasst, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Schmiermittel mindestens 30 Gew.-%  
Polyalkyl(meth)acrylat umfasst.