



(19)  
 Bundesrepublik Deutschland  
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 041 528 A1** 2007.03.01

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 041 528.8**

(22) Anmeldetag: **31.08.2005**

(43) Offenlegungstag: **01.03.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 220/10** (2006.01)

**C08F 20/10** (2006.01)

**C08F 120/10** (2006.01)

(71) Anmelder:

**RohMax Additives GmbH, 64293 Darmstadt, DE**

(72) Erfinder:

**Stöhr, Torsten, Dr., 60326 Frankfurt, DE; Müller, Michael, Dr., 64625 Bensheim, DE; Eisenberg, Boris, 64646 Heppenheim, DE; Becker, Harald, 95447 Bayreuth, DE; Müller, Axel, Prof., 65193 Wiesbaden, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

**DE 100 15 537 A1**

**DE 699 17 093 T2**

**DE 699 09 235 T2**

**DE 696 07 688 T2**

**DE 693 13 424 T2**

**DE 691 11 697 T2**

**WO 03/0 95 512 A1**

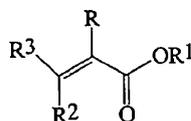
**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Öllösliche Polymere**

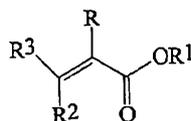
(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polymer umfassend 50-100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, Wiederholungseinheiten, die von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)

giermittel und/oder Reibveränderer eingesetzt werden.



(I),

worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, abgeleitet sind, wobei das Polymer ein Sternpolymer mit 3 bis 21 Armen ist und mindestens 3 der Arme mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Arme, Wiederholungseinheiten umfassen, die von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (1)



(I),

worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, abgeleitet sind. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung Ölformulierungen umfassend die erfindungsgemäßen Polymere. Die erfindungsgemäßen Polymere von hoher Verdickungswirkung können insbesondere als Viskositätsveränderer, Stockpunktverbesserer, Disper-

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Anmeldung betrifft öllösliche Polymere, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

## Stand der Technik

**[0002]** Polyalkyl(meth)acrylate (PA(M)A) – im allgemeinen synthetisiert durch konventionelle radikalische Copolymerisation eines Gemisches verschiedener Alkyl(meth)acrylate (A(M)A) – bewirken als Öladditive in Abhängigkeit von Molekulargewicht und Zusammensetzung eine Anhebung des Viskositätsindex (viscosity index VI) gepaart mit im Vergleich zu anderen Viskositätsindexverbessern (viscosity Index improver VII) hervorragenden Tieftemperatureigenschaften (R.M. Mortier, S.T. Orszulik eds., Chemistry and Technology of Lubricants, Blackie Academic & Professional, 1 st ed., London 1993, 124–159 & 165–167). Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit als Öladditive ist trivialerweise die Öllöslichkeit des Polymeren, die im Falle der PA(M)A auf der Anwesenheit einer ausreichend großen Anzahl an Alkylseitenketten mit typischerweise 7–30 Kohlenstoffatomen beruht.

**[0003]** Zur weiteren Anhebung des VI von PA(M)A geht man häufig dazu über, kurzkettige Alkyl(meth)acrylate zu copolymerisieren, wie z.B. Methyl(meth)acrylat oder Butyl(meth)acrylat (EP 0 637 332, The Lubrizol Corporation). Die mit derartigen PA(M)A erreichbaren VI liegen abhängig von Konzentration, permanentem Scherstabilitäts-Index (PSSI) und Grundöltyp meist im Bereich zwischen 150 und 250.

**[0004]** Zusätzliche Funktionalität bezüglich der Dispergierwirkung von Ruß und Schmutzpartikeln wird durch die Copolymerisation von Stickstoff- und/oder Sauerstoff-haltigen Monomeren wie dem Dimethylaminoethyl(meth)acrylat (US 2,737,496, E.I. du Pont de Nemours and Company) oder dem Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid (US 4,021,357, Texaco Inc.) erreicht.

**[0005]** Die Viskositäten von Polymerlösungen in Mineralölen oder synthetischen Ölen sind in hohem Maße vom Molekulargewicht abhängig. Dies hat auch zur Folge, dass mit steigendem Molekulargewicht die Temperaturabhängigkeit der Viskosität abnimmt bzw. der VI zunimmt (J. Bartz, Additive für Schmierstoffe, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994, 197–252). Im Zusammenhang mit der Temperaturerhöhung wird auch von einer Entknäuelung des kollabierten Knäuel zum ausgedehnten wurmartigen Molekül gesprochen.

**[0006]** Parallel mit dem Molekulargewicht nimmt die Scherstabilität durch Kettenbruch unter hohem Schergefälle jedoch ab. Als Folge dieses gegenläufigen Effektes sind scherstabile VII wie sie für manuelle Getriebe-, Automatikgetriebe-, Hydraulik- oder Motorenöle gefragt sind, auf Basis konventioneller Polymertypen wie den PA(M)A nur mit hohen Zusatzmengen realisierbar. VII mit niedrigem Viskositätsbeitrag bei tiefen Temperaturen, normaler Verdickung im VI-Bereich von 40 bis 100°C, hohem Viskositätsbeitrag oberhalb von 100°C und gleichzeitig gewährleisteter guter Öllöslichkeit im gesamten Temperaturbereich sind somit von besonderem Interesse.

**[0007]** Eine weitere Klasse der kommerziellen VII ist mit hydrierten Styrol-Dien-Copolymeren gegeben. Eine besondere Ausführung dieser Copolymere ist ein Sternpolymer aus hydrierten Polyisoprenarmen und einem Divinylbenzolvernetzten Polystyrolkern (US 4,116,917, Shell Oil Company). Es hat sich gezeigt, dass sternförmige Polymere sich vorteilhaft auf die Relationen der voneinander abhängigen Größen Verdickungswirkung, VI und Scherstabilität auswirken (SAE Technical Paper Series 982638, 14–30).

**[0008]** Es gibt verschiedenste Ansätze, Sternpolymere auf Basis von PA(M)A herzustellen. So kann das zur Molekulargewichtskontrolle einer konventionellen radikalischen Polymerisation genutzte Mercaptan z.B. in Form eines Pentaerithritol-Derivats eingesetzt werden, welches über vier Thiofunktionalitäten verfügt. In den Beispielen der WO 00/29495 (Ineos Acrylics UK Ltd.) ist nach eben diesem Verfahren die Synthese von Poly(isobutylmethacrylat)-Sternen dergestalt. Bei derartigen Sternpolymeren sind die Arme jedoch über Thioetherbrücken gebunden, welche bekanntermaßen äußerst oxidationsinstabil sind und daher in Anwendungen z.B. als Öladditiv keine Verwendung finden können. Auch erlaubt die hierbei genutzte konventionelle radikalische Polymerisation nicht die Herstellung von Sternpolymeren mit Blockstrukturen.

**[0009]** Die meisten Ansätze zur Herstellung von PAMA-Sternpolymeren nutzen „kontrollierte Polymerisationen“. Kontrollierte Polymerisationsverfahren zeichnen sich durch die Möglichkeit aus, das gewünschte Molekulargewicht unter enger Molekulargewichtsverteilung gezielt einzustellen und erlauben durch Wechsel der Monomerquelle während der Polymerisation die Herstellung von Blockcopolymeren.

**[0010]** Ein Ansatz besteht somit in der Synthese über GTP (group transfer polymerization), einem Verfahren zur kontrollierten Polymerisation. So beschreiben die Beispiele der US 4,794,144 (E.I. du Pont de Nemours and Company) die Synthese von Sternpolymeren auf Basis von Poly(methylmethacrylat) und Poly(2-ethylhexylmethacrylat). Hierbei werden gleichermaßen sowohl Synthesewege, bei denen zuerst die Arme ausgehend von monofunktionellen Silylketenacetalen synthetisiert und selbige dann mit difunktionellen Monomeren in situ vernetzt werden (arm first), als auch Synthesewege mit umgekehrter Reihenfolge genutzt (core first). In beiden Fällen entsteht ein Stern aus einem vernetzten Kern mit einer undefinierten Zahl an Armen.

**[0011]** Auch die anionische Polymerisation ist ein Verfahren zur kontrollierten Polymerisation und kann zur Herstellung von Sternen genutzt werden. Hierbei werden – ähnlich wie bei der GTP – zu Beginn zunächst die Arme ausgehend von monofunktionellen Lithiumorganen polymerisiert (arm First) und anschließend die Arme mit difunktionellen Monomeren zu einem Kern vernetzt. So lehrt die WO 96/23012 (Texaco Development Corporation) die Synthese von C1-C18-PA(M)A-Sternen, wohingegen die EP 0 936 225 (Ethyl Corporation) einen kontinuierlichen Prozess zur Herstellung ebendieser C1-C18-PA(M)A-Sterne nutzt. Auch hier entsteht eine undefinierte Zahl an Armen. In beiden Anmeldungen finden die PA(M)A-Sterne Anwendung als Additive für Schmierölformulierungen.

**[0012]** Seit der Mitte bis Ende der 1990er Jahre sind die Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation wie der ATRP (atom transfer radical polymerization, Basisanmeldung WO 96/30421, Carnegie-Mellon University), RAFT (reversible addition fragmentation chain transfer polymerization, Basisanmeldung WO 98/01478, E.I. du Pont de Nemours and Company) oder NMP (nitroxide mediated polymerization, Basisanmeldung US 4581429, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) bekannt. Einen ausgezeichneten Überblick zu diesen Methoden gibt: K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken 2002. Derartige Methoden der kontrollierten Radikalik erlauben nun über core first Synthesewege die Herstellung von Sternpolymeren mit einer definierten Armzahl, da – im Gegensatz zur GTP oder Anionik – hier auf einfachen Synthesewegen multifunktionelle Initiatoren dargestellt werden können und diese – im Gegensatz zur GTP und Anionik – nicht in einem wasserfreien System polymerisiert werden müssen. Der Umweg über künstliche Kerne aus vernetzten difunktionellen Monomeren ist nicht vonnöten.

**[0013]** Insbesondere die ATRP erlaubt es, nach Initiierung durch leicht zugängliche multifunktionelle Alkylhalogenide Sternpolymere auf Basis von vinylischen Monomeren mit definierter Armzahl im Bereich 3 bis 21 zu erzeugen. Für derartige ATRP-Synthesen wurden bereits tris(Bromomethyl)mesitylen, tetrakis(Bromomethyl)benzol, hexakis(Bromomethyl)benzol, Phenol-, Cyclotetrasiloxan-, Cyclophosphazen-, Calixaren- und Cyclodextrinderivate als geeignete Initiatoren beschrieben (K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken 2002, 820–825).

**[0014]** Auch ATRP-Sterne über Zucker-basierte Initiatoren, z.B. auf Basis von Glucose und Saccharose, wurden bereits beschrieben (M. N. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, V. Chen, A. Fane, Macromolecules 34 (2001), 5433).

**[0015]** Weiterhin beschreibt die EP 1 244 716 (RohMax Additives GmbH) ATRP-Verfahren zur Herstellung von engverteiltem PA(M)A, welches optional mit Stickstoff- oder Sauerstoff-funktionellen Monomeren, copolymerisiert ist, in Gegenwart von Mineralöl zur Verwendung als Schmieröladditiv.

**[0016]** Die WO 01/40339 (RohMax Additives GmbH) beansprucht gezielt Blockcopolymere über ATRP bestehend aus PA(M)A und z.B. Stickstoff- oder Sauerstoff-funktionellen Monomeren zur Verwendung als Schmieröladditiv. Noch spezieller beschreibt die WO 04/087850 (RohMax Additives GmbH) Schmierölformulierungen von ausgezeichneten Reibeigenschaften, welche z.B. durch ATRP hergestellte PA(M)A-Blockcopolymere mit Stickstoff- oder Sauerstoff-funktionellen Comonomeren als Reibveränderer (friction modifier) beinhalten.

**[0017]** Im Besonderen lehrt die WO 03/095512 (Ciba Specialty Chemicals Holding) Copolymere über ATRP bestehend u.a. aus PA(M)A und Stickstoff- oder Sauerstoff-funktionellen Monomeren sowie einer endständigen Antioxidanz-, Metalldesaktivator-, Antiverschleiß-, Extremdruck- oder Korrosioninhibitor-Funktionalität zur Verwendung als Schmieröladditiv.

**[0018]** Letztlich sei angemerkt, dass in einem gänzlich anderen Gebiet der polymeren Additive kosmetische Formulierungen auf Basis von Wasser und Öl, welche ATRP-Sternpolymere auf Basis von PA(M)A enthalten, in den EP 1 043 343 bis 1 043 347 (L'Oréal) geschützt werden.

## Aufgabenstellung

**[0019]** Die zuvor dargelegten Polymere werden vielfach kommerziell eingesetzt. Dementsprechend zeigen die meisten dieser Polymere ein befriedigendes Eigenschaftsprofil. Allerdings besteht ein dauerhaftes Bestreben, die Relationen von Verdickungswirkung, Scherstabilität und VI zu verbessern, um bei möglichst geringem Einsatz an Additiv in Schmierölen – unter Vermeidung von vorzeitigem Scherabbau der Polymere – über einen weiten Temperaturbereich eine gewünschte Viskosität zu erzielen.

**[0020]** Des weiteren sollten die Polymere einfach und kostengünstig hergestellt werden können, wobei insbesondere kommerziell erhältliche Komponenten eingesetzt werden sollten. Hierbei sollte die Produktion großtechnisch erfolgen können, ohne dass hierzu neue oder konstruktiv aufwendige Anlagen benötigt werden.

**[0021]** Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannten Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch Polymere mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Polymere werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung von Polymeren liefert Anspruch 20 eine Lösung der zugrunde liegenden Aufgabe, während Anspruch 23 eine Ölformulierung umfassend die Polymere der vorliegenden Erfindung schützt.

**[0022]** Dadurch, dass ein Sternpolymer 3 bis 21 Arme aufweist und mindestens 3 der Arme mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Arme, Einheiten umfassen, die von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, abgeleitet sind, gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise Polymer umfassend 50–100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, Wiederholungseinheiten, die von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, abgeleitet sind, zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Verdickungswirkung bei einer geringen Scherempfindlichkeit aufweisen.

**[0023]** Zugleich lassen sich durch die erfindungsgemäßen Polymere eine Reihe weiterer Vorteile erzielen. Hierzu gehören unter anderem:

- Die Polymere der vorliegenden Erfindung können hervorragende Wirkung zur Verbesserung der Tieftemperatureigenschaften, beispielsweise des Stockpunkts und der Brookfield-Viskositäten bei –26°C oder –40°C, aufweisen.
- Polymere gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können eine ausgezeichnete Wirkung als Reibverbesserer aufweisen.
- Weiterhin zeigen bevorzugte Polymere eine hervorragende Dispergierwirkung.
- Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Polymere eine hervorragende Filtrierbarkeit auf.
- Der Viskositätsindex der vorliegenden Polymere kann bedarfsgerecht über einen sehr weiten Bereich eingestellt werden. So können gemäß einem Aspekt die erfindungsgemäßen Polymere einen überraschend hohen Viskositätsindex aufweisen, wohingegen bevorzugte Polymere gemäß einem weiteren Aspekt einen besonders geringen Viskositätsindex zeigen.
- Bevorzugte Polymere der vorliegenden Erfindung weisen eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit auf.

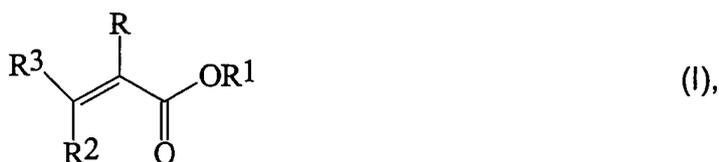
– Die Polymere der vorliegenden Erfindung können besonders leicht und einfach hergestellt werden. Hierbei können übliche, großtechnische Anlagen eingesetzt werden.

**[0024]** Die erfindungsgemäßen Polymere stellen Sternpolymere dar. Der hierin verwendete Begriff Sternpolymere ist an sich bekannt, wobei diese Polymere ein Zentrum aufweisen, von dem 3 und mehr Ketten ausgehen, die nachfolgend Arme genannt werden. Das Zentrum kann ein einzelnes Atom oder eine Atomgruppe sein.

**[0025]** Die erfindungsgemäßen Sternpolymere weisen 3 bis 21, vorzugsweise 5 bis 15 und besonders bevorzugt 7 bis 12 Arme auf. Die Polymerketten bzw. Arme gehen hierbei von einem Zentrum aus, welches eine Atomgruppe darstellen kann. Die das Zentrum bildende Atomgruppe weist vorzugsweise höchstens 100 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt höchstens 50 Kohlenstoffatome und ganz besonders bevorzugt höchstens 25 Kohlenstoffatome auf.

**[0026]** Die Anzahl der Arme sowie die Anzahl der Kohlenstoffatome des Zentrums ergeben sich vorzugsweise aus dem verwendeten Initiator, wobei die Anzahl der Arme von der Anzahl der Zentren abhängig ist, die der Initiator aufweist, und die Anzahl der Kohlenstoffatome von der Art und des Aufbaus des Initiators abhängig ist. Die Art des Initiators ist von dem Polymerisationsverfahren abhängig.

**[0027]** Mindestens 3, bevorzugt mindestens 5 und ganz besonders bevorzugt mindestens 8 der Arme des erfindungsgemäßen Sternpolymer umfassen mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Arme, Einheiten, die von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet.

**[0028]** Der Begriff Wiederholungseinheit ist in der Fachwelt weithin bekannt. Die vorliegenden Sternpolymere können ausgehend von multifunktionellen core first Initiatoren vorzugsweise über „kontrollierte Polymerisation“ erhalten werden, wozu die kontrolliert-radikalischen ATRP-, RAFT- und NMP-Verfahren sowie die anionische und kationische Polymerisation und die GTP zählen, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Hierbei werden Doppelbindungen unter Bildung von kovalenten Bindungen geöffnet. Dementsprechend ergibt sich die Wiederholungseinheit aus den eingesetzten Monomeren.

**[0029]** Die vorliegende Erfindung beschreibt Polymere, die vorzugsweise eine hohe Öllöslichkeit aufweisen. Der Begriff öllöslich bedeutet, dass eine Mischung von einem Grundöl und einem erfindungsgemäßen Polymer ohne makroskopische Phasenbildung herstellbar ist, die mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% der erfindungsgemäßen Polymere aufweist. In dieser Mischung kann das Polymere dispergiert und/oder gelöst vorliegen. Die Öllöslichkeit hängt insbesondere von den Anteilen der lipophilen und lipophoben Monomeren sowie vom Grundöl ab. Diese Eigenschaft ist dem Fachmann bekannt und kann für das jeweilige Grundöl leicht über den Anteil an lipophilen und lipophoben Monomeren eingestellt werden.

**[0030]** Der Begriff „lipophiles Monomer“ bezeichnet ethylenisch ungesättigte Verbindungen, deren Homopolymere mit einem Molekulargewicht von 100000 g/mol eine Öllöslichkeit von mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-% bei 0°C in einem paraffinbasierten Mineralöl aufweisen.

**[0031]** Der Begriff „lipophobes Monomer“ bezeichnet ethylenisch ungesättigte Verbindungen, deren Homopolymere mit einem Molekulargewicht von 100000 g/mol eine Öllöslichkeit von höchstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,05 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt höchstens 0,01 Gew.-% bei 0°C in einem paraffinbasierten Mineralöl aufweisen.

**[0032]** Die erfindungsgemäßen Polymere umfassen 50–100 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, Wiederholungseinheiten, die von einer oder mehreren ethylenisch unge-

sättigten Esterverbindungen der Formel (I)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, abgeleitet sind.

**[0033]** Zu den ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I) gehören unter anderem (Meth)acrylate, Fumarate und Maleate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, 2-tert.-Butylheptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylheptyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, 5-Methyltridecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethylloctadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetylcicosyl(meth)acrylat, Stearylcicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetracontyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 2,4,5-Tri-*t*-butyl-3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, 2,3,4,5-Tetra-*t*-butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z.B. Oleyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat; sowie die entsprechenden Fumarate und Maleate.

**[0034]** Der Ausdruck (Meth)acrylate umfaßt Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden. Diese Monomere sind weithin bekannt. Hierbei kann der Alkylrest linear, cyclisch oder verzweigt sein.

**[0035]** Die Esterverbindungen mit langkettigem Alkoholrest, lassen sich beispielsweise durch Umsetzen von kurzkettigen (Meth)acrylaten, Fumaraten, Maleaten und/oder den entsprechenden Säuren mit langkettigen Fettalkoholen erhalten, wobei im allgemeinen eine Mischung von Estern, wie beispielsweise (Meth)acrylaten mit verschiedenen langkettigen Alkoholresten entsteht.

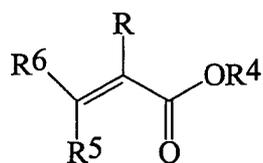
**[0036]** Zu diesen Fettalkoholen gehören unter anderem Oxo Alcohol<sup>®</sup> 7911 und Oxo Alcohol<sup>®</sup> 7900, Oxo Alcohol<sup>®</sup> 1100; Alfo<sup>®</sup> 610, Alfo<sup>®</sup> 810, Lial<sup>®</sup> 125 und Nafol<sup>®</sup>-Typen (Sasol Olefins & Surfactant GmbH); Alphanol<sup>®</sup> 79 (ICI); Epal<sup>®</sup> 610 und Epal<sup>®</sup> 810 (Ethyl Corporation); Linevol<sup>®</sup> 79, Linevol<sup>®</sup> 911 und Nedo<sup>®</sup> 25E (Shell AG); Dehydad<sup>®</sup>, Hydrenol<sup>®</sup>- und Lorol<sup>®</sup>-Typen (Cognis); Acropol<sup>®</sup> 35 und Exxal<sup>®</sup> 10 (Exxon Chemicals GmbH); Kalc<sup>®</sup> 2465 (Kao Chemicals).

**[0037]** Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise Mischungen von langkettigen Alkyl(meth)acrylaten gemäß der Formel (I) eingesetzt. Vorzugsweise liegt der Anteil der (Meth)acrylate mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung der Sternpolymere. Der Anteil der (Meth)acrylate mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung der Sternpolymere.

**[0038]** Des Weiteren kann das Polymer Wiederholungseinheiten aufweisen, die von weiteren Monomeren abgeleitet sind.

**[0039]** Hierzu gehören insbesondere (Meth)acrylate, Fumarate und Maleate mit einem C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub> Alkylrest.

**[0040]** Beispielsweise kann das Polymer 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% Wiederholungseinheiten aufweisen, die von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II)



(II),

worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R<sub>4</sub> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR" darstellen, worin R" Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, abgeleitet sind.

**[0041]** Beispiele für ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II) sind unter anderem (Meth)acrylate, Fumarate und Maleate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat und Hexyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat und Vinyl(meth)acrylat.

**[0042]** Von den ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen sind die (Meth)acrylate gegenüber den Maleaten und Fumaraten besonders bevorzugt, d.h. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> der Formeln (I) und (II) stellen in besonders bevorzugten Ausführungsformen Wasserstoff dar. Im allgemeinen sind die Methacrylate den Acrylaten bevorzugt.

**[0043]** Optional kann das erfindungsgemäße Polymer bis 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, noch bevorzugter bis zu 10 Gew.-% an Wiederholungseinheiten aufweisen, die von dispergierenden sauerstoff- und/oder stickstofffunktionalisierten Monomeren (III) abgeleitet sind.

**[0044]** Gemäß einem besonderen Aspekt kann das dispergierende sauerstoff- und/oder stickstoff-funktionalisierte Monomer ein dispergierendes (Meth)acrylat oder (Meth)acrylamid sein, welches aus einem Alkohol R<sup>7</sup>-OH oder Amin R<sup>7</sup>-NR<sup>8</sup>-H dargestellt wurde, wobei R<sup>7</sup> unabhängig eine 2 bis 200 Kohlenstoffatome, speziell eine 2 bis 20 Kohlenstoffatome, noch spezieller eine 2 bis 10 Kohlenstoffatome umfassende Gruppe mit mindestens einem Heteroatom und worin R<sup>8</sup> unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen.

**[0045]** R<sup>7</sup> umfasst Heteroatom-haltige aromatische Gruppen sowie Heteroatom-haltige aliphatische Alkyl- und Cycloalkylgruppen sowie Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkanoyl-, Alkoxy-carbonylgruppen.

**[0046]** Erfindungsgemäß bezeichnen aromatische Gruppen Reste ein- oder mehrkerniger aromatischer Verbindungen mit vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte aromatische Gruppen leiten sich ab von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Furan, Pyrrol, Oxazol, Imidazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzopyrazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Carbazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrazol, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder Chinolizin, 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen, Benzopyrrol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren.

**[0047]** Zu den bevorzugten Alkylgruppen gehören die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl-, tert.-Butylrest, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl-, 1-Decyl-, 2-Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Pentadecyl- und die Eicosyl-Gruppe.

**[0048]** Zu den bevorzugten Cycloalkylgruppen gehören die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und die Cyclooctyl-Gruppe.

**[0049]** Zu den bevorzugten Alkoxygruppen gehören Alkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Alkylgruppen ist.

- [0050]** Zu den bevorzugten Cycloalkoxygruppen gehören Cycloalkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Cycloalkylgruppen ist.
- [0051]** Zu den bevorzugten Alkanoylgruppen gehören die Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, 2-Methylpropionyl-, Butyryl-, Valeroyl-, Pivaloyl-, Hexanoyl-, Decanoyl- und die Dodecanoyl-Gruppe.
- [0052]** Zu den bevorzugten Alkoxy-carbonylgruppen gehören die Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl-, Butoxycarbonyl-, tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe, Hexyloxycarbonyl-, 2-Methylhexyloxycarbonyl-, Decyloxycarbonyl- oder Dodecyloxycarbonyl-Gruppe.
- [0053]** Die genannten Gruppen  $R^7$  können weitere Substituenten aufweisen wie lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, 2-Methylbutyl oder Hexyl;  
Cycloalkylgruppen, wie beispielsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl; oder auch Halogenide.
- [0054]** Zu den bevorzugten Heteroatomen in der Gruppe  $R^7$  gehören neben Sauerstoff und Stickstoff auch Schwefel, Bor, Silicium und Phosphor. Das Heteroatom kann bevorzugt in Form einer Alkohol-, Ether-, Ester, Amino- oder Amidgruppe vorliegen.
- [0055]** Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der Rest  $R^7$  mindestens eine Gruppe der Formel  $-OR^8$  oder  $-NR^8R^8$  auf, worin  $R^8$  unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen umfasst.
- [0056]** Das Zahlenverhältnis von Heteroatomen zu Kohlenstoffatomen im Rest  $R^7$  kann in weiten Bereichen liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 1:1 bis 1:10, insbesondere 1:1 bis 1:5 und besonders bevorzugt 1:2 bis 1:4.
- [0057]** Zu den Wiederholungseinheiten, die von dispergierenden sauerstoff- und/oder stickstoff-funktionalisierten Monomeren (III) abgeleitet sind, gehören insbesondere Wiederholungseinheiten, die von Aminoalkyl(meth)acrylaten abgeleitet sind, wie  
N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat (DMAE(M)A),  
N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat,  
N,N-Diethylaminopentyl(meth)acrylat,  
N,N-Dibutylaminohexadecyl(meth)acrylat.
- [0058]** Dazu gehören auch insbesondere Wiederholungseinheiten, die von Aminoalkyl(meth)acrylamiden abgeleitet sind, wie N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid (DMAP(M)AAm).
- [0059]** Dazu gehören auch insbesondere Wiederholungseinheiten, die von Hydroxylalkyl(meth)acrylaten abgeleitet sind, wie  
3-Hydroxypropyl(meth)acrylat,  
3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat,  
2-Hydroxyethyl(meth)acrylat (HE(M)A),  
2-Hydroxypropyl(meth)acrylat,  
2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat,  
1,10-Decandiol(meth)acrylat.
- [0060]** Dazu gehören auch insbesondere Wiederholungseinheiten, die von heterocyclischen (Meth)acrylaten abgeleitet sind, wie  
2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat  
2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat  
1-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon,  
N-Methacryloylmorpholin,  
N-Methacryloyl-2-pyrrolidinon,  
N-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon,  
N-(3-Methacryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon.
- [0061]** Dazu gehören auch insbesondere Wiederholungseinheiten, die von Nitrilen der (Meth)acrylsäure und anderen stickstoffhaltigen Methacrylaten abgeleitet sind, wie  
N-(Methacryloyloxyethyl)diisobutylketimin,

N-(Methacryloyloxyethyl)dihexadecylketimin,  
Methacryloylamidoacetonitril,  
2-Methacryloyloxyethylmethylcyanamid,  
Cyanomethylmethacrylat.

**[0062]** Zu den Wiederholungseinheiten, die von dispergierenden sauerstoff- und/oder stickstoff-funktionalisierten Monomeren (III) abgeleitet sind, gehören auch Wiederholungseinheiten, die von heterocyclischen Vinylverbindungen abgeleitet sind wie 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaptoprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole.

**[0063]** Darüber hinaus kann das Polymer Wiederholungseinheiten von weiteren Comonomeren (IV) aufweisen, die nicht zu den Gruppen (I), (II) oder (III) gehören, insbesondere

- von Styrolmonomeren wie Styrol; substituierten Styrolen mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette wie  $\alpha$ -Methylstyrol und  $\alpha$ -Ethylstyrol; substituierten Styrolen mit einem Alkylsubstituenten am Ring wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol; halogenierten Styrolen wie beispielsweise Monochlorstyrol, Dichlorstyrol, Tribromstyrol und Tetrabromstyrol,
- von Vinylestern wie Vinylacetat und Vinylpropionat, oder
- von Vinylhalogeniden wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid.

**[0064]** Alle zuvor genannten ethylenisch ungesättigten Monomere können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden. Es ist des Weiteren möglich, die Monomerzusammensetzung während der Polymerisation der Arme der Polymere zu variieren, um definierte Strukturen, wie beispielsweise Blockcopolymere oder Gradientcopolymere, zu erhalten.

**[0065]** Das Sternpolymer der vorliegenden Erfindung weist vorzugsweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  im Bereich von 10000 g/mol bis 450000 g/mol, besonders bevorzugt 25000 g/mol bis 150000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 30000 g/mol bis 90000 g/mol auf.

**[0066]** Die erfindungsgemäßen Sternpolymere zeigen vorzugsweise eine enge Molekulargewichtsverteilung, die besonders bevorzugt monomodal ist. Bevorzugt liegt eine Polydispersität  $M_w/M_n$  im Bereich von 1,0 bis 2, besonders bevorzugt 1,0 bis 1,3.

**[0067]** Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  sowie das Zahlenmittel des Molekulargewichts  $M_n$  kann durch GPC bestimmt werden, wobei sich die Polydispersität  $M_w/M_n$  als Quotient dieser Werte ergibt. Hierbei handelt es sich um apparente Werte, deren Bestimmung allgemein bekannt ist.

**[0068]** Beispielsweise kann die Messung in Tetrahydrofuran bei 35°C gegen eine Polymethylmethacrylat-Eichkurve aus einem Satz von  $\geq 25$  Standards (Polymer Standards Service bzw. Polymer Laboratories), deren  $M_{peak}$  logarithmisch gleichmäßig über den Bereich von  $5 \cdot 10^6$  bis  $2 \cdot 10^2$  g/mol verteilt liegt, erfolgen. Hierbei können Kombinationen von sechs Säulen (Polymer Standards Service SDV 100Å/2×SDV LXL/2×SDV 100Å/Shodex KF-800D) verwendet werden.

**[0069]** Bevorzugte Polymere der vorliegenden Erfindung zeigen eine hervorragende Filtrierbarkeit.

**[0070]** Vorzugsweise weisen die Polymere eine Filtrierbarkeit von mindestens 80%, besonders bevorzugt mindestens 90% und ganz besonders bevorzugt mindestens 95%, bezogen auf eine projizierte Filtrierbarkeit unter Stufe 1 der ISO 13357-2 (5 µm-Filter) auf.

**[0071]** Bevorzugte Polymere können eine Filtrierbarkeit von mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 70% und ganz besonders bevorzugt mindestens 80%, bezogen auf den gesamten Verlauf der Filtration unter Stufe 2 der ISO 13357-2 (5 µm-Filter) auf.

**[0072]** Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können die Wiederholungseinheiten in Form von Blöcken und Segmenten vorliegen.

**[0073]** Vorzugsweise kann das Sternpolymer mindestens zwei Blöcke in mindestens einem, vorzugsweise in mehreren und ganz besonders bevorzugt in allen Armen aufweisen. Blöcke weisen eine konstante Zusammensetzung aus einem oder mehreren Monomerbausteinen auf.

**[0074]** Die Monomere der Gruppe (I) stellen die ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I) dar. Die Monomere der Gruppe (II) stellen die ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II) dar. Die Monomere der Gruppe (III) entsprechen den zuvor dargelegten dispergierenden sauerstoff- und/oder stickstoff-funktionalisierten Monomeren. Die Monomere der Gruppe (IV) entsprechen den zuvor dargelegten weiteren Comonomeren.

**[0075]** Monomere der Gruppe (I) sind vorzugsweise lipophil. Monomere der Gruppen (I), (II) und (III) sind vorzugsweise lipophob.

**[0076]** Vorzugsweise weist das Sternpolymer mindestens einen lipophilen Block, umfassend einen hohen Anteil an Wiederholungseinheiten abgeleitet von Monomeren der Formel (I), und mindestens einen lipophoben Block auf, umfassend einen hohen Anteil an Wiederholungseinheiten abgeleitet von Monomeren der Gruppen (II), (III) und/oder (IV) auf.

**[0077]** Gemäß einem besonderen Aspekt kann ein Block, der reich an lipophoben Monomeren der Gruppen (II), (III) und/oder (IV) ist, mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Blocks, an Wiederholungseinheiten aufweisen, die von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Gruppen (II), (III) und/oder (IV) abgeleitet sind.

**[0078]** Ist der zuvor dargelegte Block mit einem hohen Anteil an lipophoben Wiederholungseinheiten, die von einer oder mehreren Monomeren der Gruppe (II), (III) und/oder (IV) abgeleitet sind, vorzugsweise in der Nähe des Zentrums des Sternpolymeren angeordnet, so bringt diese Architektur eine Viskositätsindex-erhöhende Wirkung mit sich. Hierbei bedeutet der Ausdruck „in der Nähe des Zentrums“, dass der Block vorzugsweise in der ersten Hälfte, besonders bevorzugt im ersten Drittel des entsprechenden Arms angeordnet ist, wobei das Zentrum den Anfang darstellt.

**[0079]** Ist der zuvor dargelegte Block mit einem hohen Anteil an lipophoben Wiederholungseinheiten, die von einer oder mehreren Monomeren der Gruppe (II) (III) und/oder (IV) abgeleitet sind, vorzugsweise in der Nähe des Endes des Arms des Sternpolymeren angeordnet, so bringt diese Architektur eine Viskositätsindex-erniedrigende Wirkung mit sich. Hierbei bedeutet der Ausdruck „in der Nähe des Endes eines Arms“, dass der Block vorzugsweise in der zweiten Hälfte, besonders bevorzugt im letzten Drittel des entsprechenden Arms angeordnet ist, wobei das Zentrum den Anfang darstellt.

**[0080]** Polymere, die einen hohen Anteil an dispergierenden Monomeren der Gruppe (III) am Ende mindestens eines Armes aufweisen, können vielfach eine überraschend hohe Wirkung als Reibverbesserer aufweisen.

**[0081]** Gemäß einem besonderen Aspekt können daher Polymere in der Nähe des Zentrums einen Block, der einen hohen Anteil an einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II) und/oder weiteren Comonomeren gemäß Gruppe (IV) umfasst, und einen Block, der von dispergierenden Monomeren (III) abgeleitet ist, in der Nähe des Endes des Armes aufweisen.

**[0082]** Die Länge der rein lipophoben Segmente beträgt mindestens 3, vorzugsweise mindestens 5 und besonders bevorzugt mindestens 10 Monomereinheiten. Vorzugsweise weisen die lipophoben Segmente einen über das Gewicht gemittelten Polymerisationsgrad im Bereich von 10 bis 100 auf.

**[0083]** Die erfindungsgemäßen Polymere können auf verschiedene Weise hergestellt werden.

**[0084]** So können diese Polymere ausgehend von einem multifunktionellen core first Initiator insbesondere durch Verfahren der kontrollierten radikalischen Polymerisation, wie beispielsweise ATRP, RAFT oder NMP hergestellt werden.

**[0085]** Das ATRP-Verfahren ist an sich bekannt. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um eine „lebende“ radikalische Polymerisation handelt, ohne dass durch die Beschreibung des Mechanismus eine Beschränkung erfolgen soll. In diesen Verfahren wird eine Übergangsmetallverbindung mit einer Verbindung umgesetzt, welche eine übertragbare Atomgruppe aufweist. Hierbei wird die übertragbare Atomgruppe auf die Übergangsmetallverbindung transferiert, wodurch das Metall oxidiert wird. Bei dieser Reaktion bildet sich ein Radikal, das an ethylenische Gruppen addiert. Die Übertragung der Atomgruppe auf die Übergangsmetallverbindung ist jedoch reversibel, so dass die Atomgruppe auf die wachsende Polymerkette rückübertragen wird, wodurch ein kontrolliertes Polymerisationssystem gebildet wird. Dementsprechend kann der Aufbau des Polymeren, das

Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung gesteuert werden. Darüber hinaus offenbaren die Patentanmeldungen WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 und WO 99/10387 Varianten der zuvor erläuterten ATRF.

**[0086]** Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Polymere beispielsweise auch über RAFT-Methoden erhalten werden. Dieses Verfahren ist beispielsweise in WO 98/01478 und WO 2004/083169 ausführlich dargestellt, worauf für Zwecke der Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird.

**[0087]** Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Polymere durch NMP-Verfahren erhältlich, die unter anderem in US 4581429 beschrieben sind.

**[0088]** Umfassend, insbesondere mit weiteren Referenzen sind diese Methoden unter anderem in K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken 2002 dargestellt, worauf für Zwecke der Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird.

**[0089]** Auch können die erfindungsgemäßen Sternpolymeren ausgehend von einem multifunktionellen core first Initiator über andere bekannte „kontrollierte“ Polymerisationsverfahren, wie über anionische Polymerisation, kationische Polymerisation oder GTP hergestellt werden. Die letztgenannten Verfahren sind an sich bekannt und z.B. beschrieben in G. Odian, Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, 4th ed., New York 2004.

**[0090]** Um die erfindungsgemäßen Sternpolymere zu erhalten, werden hierbei vorzugsweise Initiatoren eingesetzt, die 3 bis 21, besonders bevorzugt 5 bis 15 und ganz besonders bevorzugt 7 bis 12 übertragbare Gruppen aufweisen. Diese Initiatoren sind vielfach an sich bekannt und in der zuvor dargelegten Literatur beschrieben.

**[0091]** Hierzu gehören unter anderem tris(Bromomethyl)mesitylen, tetrakis(Bromomethyl)benzol, hexakis(Bromomethyl)benzol sowie Phenol-, Cyclotetrasiloxan-, Cyclophosphazen-, Calixaren- und Cyclodextrinderivate.

**[0092]** Des Weiteren umfassen geeignete Initiatoren, die auf Zucker basieren, z.B. auf Basis von Glucose und Saccharose. Hierzu gehören unter anderem auch die ATRP-Initiatoren Penta( $\alpha$ -bromoisobutyryl)glucose und Octa( $\alpha$ -bromoisobutyryl)saccharose.

**[0093]** Die kontrollierte radikalische Polymerisation kann bei Normaldruck, Unter- od. Überdruck durchgeführt werden. Auch die Polymerisationstemperatur ist unkritisch. Im Allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von  $-20^{\circ}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $0^{\circ}$  bis  $150^{\circ}\text{C}$  und besonders bevorzugt  $50^{\circ}$  bis  $120^{\circ}\text{C}$ .

**[0094]** Die kontrollierte radikalische Polymerisation kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Der Begriff des Lösungsmittels ist hierbei weit zu verstehen. Die Auswahl des Lösungsmittels erfolgt nach der Polarität der eingesetzten Monomeren, wobei bevorzugt 100N-Öl, leichteres Gasöl und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol oder Xylol eingesetzt werden können.

**[0095]** Vorzugsweise kann das erfindungsgemäße Sternpolymer in Ölformulierungen, insbesondere in Schmierölformulierungen und kosmetischen Formulierungen eingesetzt werden.

**[0096]** Vorzugsweise umfasst eine Schmierölformulierung Basisöle der API Gruppe I, II, III, IV und/oder Gruppe V. Eine Schmierölformulierung umfasst mindestens ein Schmieröl.

**[0097]** Zu den Schmierölen gehören insbesondere Mineralöle, synthetische Öle und natürliche Öle.

**[0098]** Mineralöle sind an sich bekannt und kommerziell erhältlich. Sie werden im Allgemeinen aus Erdöl oder Rohöl durch Destillation und/oder Raffination und gegebenenfalls weitere Reinigungs- und Veredelungsverfahren gewonnen, wobei unter den Begriff Mineralöl insbesondere die höhersiedenden Anteile des Roh- oder Erdöls fallen. Im Allgemeinen liegt der Siedepunkt von Mineralöl höher als  $200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise höher als  $300^{\circ}\text{C}$ , bei 5000 Pa. Die Herstellung durch Schwelen von Schieferöl, Verkoken von Steinkohle, Destillation unter Luftabschluss von Braunkohle sowie Hydrieren von Stein- oder Braunkohle ist ebenfalls möglich. Zu einem geringen Anteil werden Mineralöle auch aus Rohstoffen pflanzlichen (z.B. aus Jojoba, Raps) od. tierischen (z.B. Klauenöl) Ursprungs hergestellt. Dementsprechend weisen Mineralöle, je nach Herkunft unterschiedliche Anteile an aromatischen, cyclischen, verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffen auf.

**[0099]** Im Allgemeinen unterscheidet man paraffinbasierte, naphthenische und aromatische Anteile in Rohölen bzw. Mineralölen, wobei die Begriffe paraffinbasierte Anteil für längerkettig bzw. stark verzweigte iso-Alkane und naphthenischer Anteil für Cycloalkane stehen. Darüber hinaus weisen Mineralöle, je nach Herkunft und Veredelung unterschiedliche Anteile an n-Alkanen, iso-Alkanen mit einem geringen Verzweigungsgrad, sogenannte monomethylverzweigten Paraffine, und Verbindungen mit Heteroatomen, insbesondere O, N und/oder S auf, denen bedingt polare Eigenschaften zugesprochen werden. Die Zuordnung ist jedoch schwierig, da einzelne Alkanmoleküle sowohl langkettig verzweigte Gruppen als auch Cycloalkanreste und aromatische Anteile aufweisen können. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann die Zuordnung beispielsweise gemäß DIN 51378 erfolgen. Polare Anteile können auch gemäß ASTM D 2007 bestimmt werden.

**[0100]** Der Anteil der n-Alkane beträgt in bevorzugten Mineralölen weniger als 3 Gew.-%, der Anteil der O, N und/oder S-haltigen Verbindungen weniger als 6 Gew.-%. Der Anteil der Aromaten und der monomethylverzweigten Paraffine liegt im Allgemeinen jeweils im Bereich von 0 bis 40 Gew.-%. Gemäß einem interessanten Aspekt umfaßt Mineralöl hauptsächlich naphthenische und paraffinbasierte Alkane, die im allgemeinen mehr als 13, bevorzugt mehr als 18 und ganz besonders bevorzugt mehr als 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Der Anteil dieser Verbindungen ist im Allgemeinen  $\geq 60$  Gew.-%, vorzugsweise  $\geq 80$  Gew.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Ein bevorzugtes Mineralöl enthält 0,5 bis 30 Gew.-% aromatische Anteile, 15 bis 40 Gew.-% naphthenische Anteile, 35 bis 80 Gew.-% paraffinbasierte Anteile, bis zu 3 Gew.-% n-Alkane und 0,05 bis 5 Gew.-% polare Verbindungen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mineralöls.

**[0101]** Eine Analyse von besonders bevorzugten Mineralölen, die mittels herkömmlicher Verfahren, wie Harnstofftrennung und Flüssigkeitschromatographie an Kieselgel, erfolgte, zeigt beispielsweise folgende Bestandteile, wobei sich die Prozentangaben auf das Gesamtgewicht des jeweils eingesetzten Mineralöls beziehen:

n-Alkane mit ca. 18 bis 31 C-Atome:

0,7–1,0%,

gering verzweigte Alkane mit 18 bis 31 C-Atome:

1,0–8,0%,

Aromaten mit 14 bis 32 C-Atomen:

0,4–10,7%,

Iso- und Cyclo-Alkane mit 20 bis 32 C-Atomen:

60,7–82,4%,

polare Verbindungen:

0,1–0,8%,

Verlust:

6,9–19,4%.

**[0102]** Wertvolle Hinweise hinsichtlich der Analyse von Mineralölen sowie eine Aufzählung von Mineralölen, die eine abweichende Zusammensetzung aufweisen, findet sich beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition on CD-ROM, 1997, Stichwort "lubricants and related products".

**[0103]** Synthetische Öle umfassen unter anderem organische Ester, beispielsweise Diester und Polyester, Polyalkylenglykole, Polyether, synthetische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Polyolefine, von denen Polyalphaolefine (PAO) bevorzugt sind, Silikonöle und Perfluoralkylether. Sie sind meist etwas teurer als die mineralischen Öle, haben aber Vorteile hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit.

**[0104]** Natürliche Öle sind tierische oder pflanzliche Öle, wie beispielsweise Klauenöle oder Jojobaöle.

**[0105]** Diese Öle können auch als Mischungen eingesetzt werden und sind vielfach kommerziell erhältlich.

**[0106]** Die Konzentration des Sternpolymeren in der Ölformulierung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

**[0107]** Bevorzugte Ölformulierungen weisen eine gemäß ASTM D 445 bei 40°C gemessenen Viskosität im Bereich von 10 bis 120 mm<sup>2</sup>/s, besonders bevorzugt im Bereich von 22 bis 100 mm<sup>2</sup>/s auf.

**[0108]** Die Ölformulierungen der vorliegenden Erfindung weisen im Allgemeinen eine hohe Scherstabilität auf, die insbesondere als permanenter Scherstabilitäts-Index (PSSI) angegeben werden kann. Vorzugsweise beträgt der PSSI nach ASTM D5621 (40 min Ultraschall) höchstens 30, besonders bevorzugt höchstens 25 und ganz besonders bevorzugt höchstens 20. Der gemäß DIN 51350, Teil 6 (20h Kegelrollenlager) gemessene

PSSI beträgt vorzugsweise höchstens 70, besonders bevorzugt höchstens 50 und ganz besonders bevorzugt höchstens 30.

**[0109]** Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugte Ölformulierungen einen gemäß ASTM D 2270 bestimmten gezielt einstellbaren Viskositätsindex im Bereich von 0 bis 300 auf. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können hierbei die Polymere einen Viskositätsindex von mindestens 150, bevorzugt mindestens 200 und ganz besonders bevorzugt mindestens 250 aufweisen. Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können die Polymere einen Viskositätsindex von höchstens 100, besonders bevorzugt höchstens 50 aufweisen.

**[0110]** Hohe Viskositätsindizes beinhalten, dass optional vorhandene lipohobe Wiederholungseinheiten in der Nähe des Zentrums des Sternpolymeren angeordnet sind. Zu den lipohoben Wiederholungseinheiten gehören insbesondere Methyl(meth)acrylat und Ethyl(meth)acrylat.

**[0111]** Für andere Anwendungen können assoziierende Eigenschaften wünschenswert sein, beispielsweise als Kosmetikzusatzstoff, um eine Gelierung zu ermöglichen. Derartige Polymere können daher insbesondere als Geliermittel eingesetzt werden. Bei derartigen assoziierenden Polymeren von niedrigem Viskositätsindex befindet sich mindestens ein Block, der hohe Anteile an lipohoben, assoziierenden Wiederholungseinheiten umfasst, in der Nähe des Endes eines Arms des Sternpolymeren.

**[0112]** Neben den zuvor genannten Sternpolymeren kann ein Ölformulierung im besondern Fall der Schmierölformulierung weitere Additive und Zusatzstoffe enthalten.

**[0113]** Zu diesen Additiven gehören unter anderem Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel, Anti-Wear-Komponenten, Farbstoffe, Farbstabilisatoren, Detergentien und/oder DI-Additive.

**[0114]** Des Weiteren umfassen diese zusätzlichen Additive Viskositätsindexverbesserer, Stockpunktverbesserer, Dispergiermittel und/oder Reibveränderer, die besonders bevorzugt auf einem linearen Polyalkyl(meth)acrylat mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen in der Alkoholgruppe basieren können. Diese linearen Polyalkyl(meth)acrylate sind insbesondere im einleitend diskutierten Stand der Technik beschrieben, wobei diese Polymere dispergierende Monomere aufweisen können.

**[0115]** Die erfindungsgemäßen Sternpolymere werden bevorzugt als Viskositätsveränderer (viscosity modifier), Stockpunktverbesserer, Dispergiermittel und/oder Reibveränderer verwendet werden. Als Viskositätsveränderer sind gemäß obiger Darstellung sowohl Viskositätsindex-Verbesserer als auch Gelierungsmittel zu verstehen.

#### Ausführungsbeispiel

**[0116]** Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

#### A) Herstellung der Polymere

##### 1. Herstellung der multifunktionellen Initiatoren

**[0117]** Die Synthesen des 5-Arm-Initiators Penta( $\alpha$ -bromoisobutryl)glucose und des 8-Arm-Initiators Octa( $\alpha$ -bromoisobutryl)saccharose erfolgten nach einer literaturbeschriebenen Methode (M. N. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, V. Chen, A. Fane, *Macromolecules* 34 (2001), 5433) mit 73% bzw. 72% Ausbeute. Der Struktur-Nachweis erfolgte jeweils über  $^1\text{H-NMR}$ , welche sich mit den Literatur-Daten (M. H. Stenzel-Rosenbaum et al) deckten.

**[0118]** Weiterhin wurden beide Initiatoren über MALDI-ToF-MS charakterisiert. Dazu wurde das Bruker Daltonics Reflex 3 mit 337 nm- $\text{N}_2$ -Laser bei 20kV Beschleunigungsspannung verwendet. Die Proben wurden jeweils im Massenverhältnis 2,5-Dihydroxybenzoesäure/LiCl/Initiator = 10/1/1 gemischt. Im Falle der Penta( $\alpha$ -bromoisobutryl)glucose wurden 100mol% mit 5fach-Funktionalisierung ( $M + M_{\text{Li}^+} = 931$  g/mol) und im Falle der Octa( $\alpha$ -bromoisobutryl)saccharose wurden 87mol% mit 8fach-Funktionalisierung ( $M + M_{\text{Li}^+} = 1541$  g/mol) sowie 13mol% mit 7fach-Funktionalisierung ( $M + M_{\text{Li}^+} = 1393$  g/mol) identifiziert.

## 2. Herstellung der erfindungsgemäßen Sternpolymere

**[0119]** Es wurde eine Apparatur bestehend aus 2L-Reaktionskolben mit Tropftrichter, Säbelrührer, Kühler, Thermometer und N<sub>2</sub>-Zuleitung genutzt. Zunächst wurden 500g Monomere gemäß Tabelle 1 zusammen mit 500 g i-Octan im Reaktionskolben vorgelegt. Anschließend wurden 0.6 g CuCl, 0.01 g CuBr<sub>2</sub> und Initiator (25 g bis 2,5 g Penta(α-bromoisobutyryl)glucose bzw. Octa(α-bromoisobutyryl)saccharose je nach gewünschter Armzahl und gewünschtem Molekulargewicht) zugegeben. Nach Inertisierung durch N<sub>2</sub>-Durchleitung und Erwärmen auf 60°C wurden 1.1 g Pentamethylen-diethylentriamin hinzugegeben, um die Reaktion zu starten, wobei eine heterogene Mischung gegeben war, da der komplexierte Katalysator nur unvollständig gelöst vorlag. Nach erkennbarer Exothermie lies man 6 h bei 60° reagieren, dann 6h bei 70°C, dann 6 h bei 80° und weitere 40 h bei 90°C [im Falle der Stern(block)-PAMA wurde bei 90°C das Blockcomonomer innerhalb von 5 min zutropft und weitere 40h bei 90°C reagieren gelassen]. Der Abbruch erfolgte durch Zugabe von 5 ml einer Lösung aus 10 g/L CuBr<sub>2</sub>, 10 g/L Pentamethylen-diethylentriamin und 5 g/L Irganox®1010 in i-Octan. Die Reaktionslösung wurde über eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule zur Entfernung der Kupfersalze warm druckfiltriert. Das Produkt wurde mehrfach mit dem 3fachen Volumen an Methanol digeriert und das Methanol abdekantiert. Schließlich wurde das Methanol abgezogen. Man erhielt ein lösungsmittelfreies 100%iges viskoses bis gummiartiges Polymer.

## 3. Herstellung von engverteilten linearen Polymeren

**[0120]** Alle engverteilten linearen (Block)-PAMA bis auf Vergleichsbeispiel 7 wurden per ATRP hergestellt. Vergleichsbeispiel 7, welches das Kupfer-komplexierende Monomere DMAPMAAm enthält, wurde per RAFT hergestellt.

## 3.1. Herstellung der Vergleichsbeispiele 1 bis 6 (ATRP)

**[0121]** Es wurde eine Apparatur bestehend aus 2L-Reaktionskolben mit Tropftrichter, Säbelrührer, Kühler, Thermometer und N<sub>2</sub>-Zuleitung genutzt. Zunächst wurden 600 g Monomere gemäß Tabelle 1 [564 g C12/13/14/15MA im Falle des linearen Block-PAMA Vergleichsbeispiel 6] zusammen mit 400 g 100N-Öl im Reaktionskolben vorgelegt und durch Trockeneiszugabe und Überleiten von N<sub>2</sub> inertisiert. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren auf 95°C erwärmt.

**[0122]** Während des Aufwärmvorgangs bei etwa 70°C wurden 1.1g CuBr und 1.4g Pentamethylen-diethylentriamin zugegeben, wobei eine heterogene Mischung erhalten wurde, da der komplexierte Katalysator nur unvollständig gelöst vorlag. Nach Erreichen der vorgegebenen Temperatur von 95°C wurde Ethylbromoisobutyrat (7.5 g bis 1.5 g je nach gewünschtem Molekulargewicht) zugesetzt, um die Reaktion zu starten. Man lies 6h bei 95°C reagieren [im Falle von Vergleichsbeispiel 6 lies man 2h bei 95°C reagieren, tropfte 36 g DMAEMA innerhalb von 5 min zu und lies weitere 4h bei 95°C reagieren]. Anschließend wurde die Mischung zur Entfernung der Kupfersalze warm druckfiltriert (Seitz T1000 10 µm Tiefenfilter). Man erhielt eine 60%ige viskose Lösung.

## 3.2. Herstellung des Vergleichsbeispiels 7 (RAFT)

**[0123]** Vergleichsbeispiel 7 wurde per RAFT in einem 2L-Reaktionskolben einer Apparatur mit Tropftrichter, Säbelrührer, Kühler, Thermometer und N<sub>2</sub>-Zuleitung hergestellt. Dazu wurden 540 g C12/13/14/15MA zusammen mit 2.71 g Cumyldithiobenzoat, 1.14 g tert-Butylperoctoat und 400 g 100N-Öl im Reaktionskolben vorgelegt und durch Trockeneiszugabe und Überleiten von N<sub>2</sub> inertisiert. Anschließend wurde die Mischung auf 85°C erwärmt. Nach 5 h wurden 60g DMAPMAAm zutropft. Nach weiteren 2.5 h wurden 0.60g tert-Butylperoctoat zugesetzt und die Reaktionsmischung über Nacht bei 85°C gerührt. Man erhielt eine 60%ige rötliche viskose Lösung.

## 4. Herstellung von konventionellen linearen Polymeren (Vergleichsbeispiele 8 bis 13)

**[0124]** 600g Monomere nach Tabelle 1 und n-Dodecylmercaptan (20 g bis 2 g je nach gewünschtem Molekulargewicht) werden gemischt. 44.4 g dieser Monomer/Regler-Mischung werden zusammen mit 400 g 100N-Öl in den 2L-Reaktionskolben einer Apparatur mit Säbelrührer, Kühler, Thermometer, Zulaufpumpe und N<sub>2</sub>-Zuleitung gefüllt. Die Apparatur wird inertisiert und mithilfe eines Ölbad auf 100°C aufgeheizt. Das verbleibende Gros von 555.6 g Monomer/Regler-Mischung wird mit 1.4 g tert-Butylperoctoat versetzt. Hat das Gemisch im Reaktionskolben eine Temperatur von 100°C erreicht, werden 0.258 tert-Butylperoctoat zugegeben, gleichzeitig der Zulauf des Monomer/Regler/Initiator-Gemischs mittels Pumpe gestartet. Die Zugabe erfolgt gleichmäßig über einen Zeitraum von 210 min bei 100°C. 2 h nach Zulaufende werden nochmals 1.2 g tert-Butylperoctoat

zugegeben und weitere 2 h bei 100°C gerührt. Man erhielt eine 60%ige klare Lösung.

### B) Bestimmung der Molekulargewichte

**[0125]** Die massengemittelten Molekulargewichte  $M_w$  sowie der Polydispersitätsindex PDI der Polymeren wurde per GPC bestimmt (Tabelle 1). Die Messungen erfolgten in Tetrahydrofuran bei 35°C gegen eine Polymethylmethacrylat-Eichkurve aus einem Satz von  $\geq 25$  Standards (Polymer Standards Service bzw.

**[0126]** Polymer Laboratories), deren  $M_{peak}$  logarithmisch 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×SDV 100Å/Shodex KF-800D) verwendet. Zur Signalaufnahme wurde ein RI-Detektor (Agilent 1100 Series) eingesetzt.

**[0127]** Bei den Molekulargewichten  $M_w$  der Sternblock)-PAMA handelt es sich aufgrund einer Sternstruktur-bedingt veränderten Beziehung hydrodynamischem Volumen und Molekulargewicht  $M_w$  nur um apparente Werte. Typischerweise liegen die für Sternpolymere gemessenen Werte etwas höher als die der konventionellen oder engverteilten linearen PAMA von ähnlichem PSSI.

**[0128]** Alle Molekulargewichtsverteilungen der per ATRP hergestellten Sternpolymere waren streng monomodal mit keinerlei Hinweisen auf radikalische Stern-Sternkopplungen, die falls vorhanden etwa bei doppeltem zahlengemitteltem  $M_n$  erkennbar wären, oder auf Vernetzungen, die an Ausläufern zu höheren Molekulargewichten erkennbar wären.

Tabelle 1: Verwendete Polymere.

	Zusammensetzung	$M_w$ [g/mol]	PDI
Beispiel 1	(C12/13/14/15MA) <sub>8</sub>	29,390	1.2
Beispiel 2	(C12/14MA) <sub>8</sub>	35,700	1.1
Beispiel 3	(C12/14MA) <sub>5</sub>	89,800	1.2
Beispiel 4	(C12/14MA) <sub>8</sub>	117,100	1.1
Beispiel 5	(C12/14MA) <sub>5</sub>	407,200	1.9
Beispiel 6	(C12/14MA-block-DMAEMA 94-6) <sub>8</sub>	46,660	1.2
Beispiel 7	(C12/14MA-block-MMA 94-6) <sub>8</sub>	110,300	1.1
Beispiel 8	(C12/14MA-block-MMA 96-4) <sub>8</sub>	112,800	1.1
Vergleichsbeispiel 1	C12/13/14/15MA	16,160	1.3
Vergleichsbeispiel 2	C12/13/14/15MA	23,450	1.3
Vergleichsbeispiel 3	C12/13/14/15/16/18MA-co-MMA 90-10	70,510	1.2
Vergleichsbeispiel 4	C12/13/14/15/16/18MA-co-MMA 90-10	80,000	1.5
Vergleichsbeispiel 5	C12/13/14/15MA-co-MMA 90-10	79,800	1.5
Vergleichsbeispiel 6	C12/13/14/15MA-block-DMAEMA 94-6	70,000	1.6
Vergleichsbeispiel 7	C12/13/14/15MA-block-DMAPMAAm 90-10	111,000	1.6
Vergleichsbeispiel 8	C12/13/14/15MA	14,740	1.6
Vergleichsbeispiel 9	C12/13/14/15MA	23,170	2.0

	Zusammensetzung	M <sub>w</sub> [g/mol]	PDI
Vergleichsbeispiel 10	C12/13/14/15MA-co-MMA 88-12	22,400	1.9
Vergleichsbeispiel 11	C12/13/14/15MA-co-MMA 82-18	71,000	2.2
Vergleichsbeispiel 12	C12/13/14/15/16/18MA-co-MMA 87-13	375,000	2.7
Vergleichsbeispiel 13	C12/13/14/15/16/18MA-co-MMA 86-14	64,000	2.1

**[0129]** Es stehen C12/14MA, C12/13/14/15MA, C12/13/14/15/16/18MA für ein Methacrylatgemisch, das von dem entsprechenden Alkoholgemisch abgeleitet wurde, MMA für Methylmethacrylat, DMAEMA für Dimethylaminoethylmethacrylat und DMAPMAAm für Dimethylaminopropylmethacrylamid. Die Zahlenangaben bezüglich der Copolymere beziehen sich auf den Gewichtsanteil der Monomeren. Die Indizes stehen für die Anzahl der Arme, die sich aus den eingesetzten Initiatoren ergibt.

### C) Evaluierung der Polymere

**[0130]** Im Falle der konventionellen linearen PAMA und der engverteilten linearen (Block)-PAMA, welche nur als Lösung in 100N-Trägeröl vorlagen, wurde beim Formulieren das 100N-Trägeröl vernachlässigt und jeweils der Formulieröl-Einwaage zugeschlagen.

#### 1. Verdickungswirkung der Polymere in Bezug auf PSSI und VI

**[0131]** Tabelle 2 belegt, dass bei ähnlichem PSSI – sei es nach DIN 51350 (Teil 6, 20 h Kegelrollerlager), nach ASTM D5621 (40min Ultraschall) oder nach DIN 51382 (30 Zyklen Bosch-Pumpe) – und ähnlichem VI (ASTM D2270) im Falle der erfindungsgemäßen PAMA-Sterne im Vergleich zu konventionell hergestelltem linearem PAMA ( $1.6 \leq \text{PDI} \leq 2.7$ ) und engverteiltem linearem PAMA ( $1.3 \leq \text{PDI} \leq 1.5$ ) die für eine kinematische Viskosität bei 100°C  $\text{KV}100 = 14.0 \text{ mm}^2/\text{s}$  (ASTM D445) nötige Polymerkonzentration in einem 150N-Öl erheblich reduziert ist.

**[0132]** Das 150N-Öl hatte  $\text{KV}100 = 5.42 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $\text{KV}40 = 31.68 \text{ mm}^2/\text{s}$  und  $\text{VI} = 105$  als viskosimetrische Daten. Es wurden jeweils 0.6% Chevron-Oronite Oloa 4992 Verschleißschutzadditiv zugesetzt.

Tabelle 2: Polymergehalte bei ähnlichem PSSI und VI.

		Polymer- gehalt [%]	PSSI	VI
DIN 51350, Teil 6 20h Kegelrollenlager	Beispiel 1	18.0	11	157
	Vergleichsbeispiel 1	24.1	10	156
	Vergleichsbeispiel 8	28.6	8	153
	Beispiel 2	16.7	16	165
	Vergleichsbeispiel 2	20.6	17	163
	Vergleichsbeispiel 10	22.0	19	155
	Beispiel 3	8.6	60	177
	Vergleichsbeispiel 3	12.2	59	180
	ASTM D5621 40min Ultraschall	Beispiel 2	16.7	3
Vergleichsbeispiel 2	20.6	2	163	
Vergleichsbeispiel 9	23.8	4	159	
	Beispiel 4	7.8	28	179
	Vergleichsbeispiel 4	10.2	27	185
30 Zyklen Bosch-Pumpe DIN 51382	Beispiel 5	2.7	52	187
	Vergleichsbeispiel 12	3.6	50	202

**[0133]** Tabelle 3 zeigt weiterhin, dass bei deutlich besserem Langzeit-PSSI (DIN 51350, Teil 6, 192 h Kegelrollenlager) und ähnlichem VI im Falle des erfindungsgemäßen PAMA-Sterns Beispiel 1 in Vergleich zu konventionell hergestelltem linearem PAMA Vergleichsbeispiel 9 die für  $KV_{100} = 13.15 \text{ mm}^2/\text{s}$  nötige Polymerkonzentration in einer VII-freien, PPD- und D/I-Paket-haltigen API-Gruppe-III GO-Formulierung erheblich reduziert ist. Dabei ist insbesondere bemerkenswert, dass der PAMA-Stern Beispiel 1 auch ähnliche Tieftemperatureigenschaften (dynamische mit Brookfield-Viskosimetern gemessene Viskosität bei  $-40^\circ\text{C}$  BF-40 nach DIN 51398, kinematische Viskosität bei  $-10^\circ\text{C}$  KV-10 nach ASTM D445, Stockpunkt (pour point) PP nach ASTM D97) wie das konventionell hergestellte lineare PAMA Vergleichsbeispiel 9 mit sich bringt.

**[0134]** Die VII-freie, PPD-haltige (pour point depressant) und D/I-Paket-haltige (dispersant & inhibitor) API-Gruppe-III GO-Formulierung (gear oil basierend auf Hydrocracköl und Polyalphaolefin hatte  $KV_{100} = 5.15 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $KV_{40} = 25.30 \text{ mm}^2/\text{s}$  und  $V = 137$  als viskosimetrische Daten mit  $PP = -45^\circ\text{C}$ ).

Tabelle 3: Polymergehalt bei besserem Langzeit-PSSI, vergleichbarem VI und vergleichbaren Tieftemperatureigenschaften.

	Polymergehalt [%]	Langzeit- PSSI	VI	BF-40 [mPas]	KV-10 [mm <sup>2</sup> /s]	PP [°C]
Beispiel 1	18.4	34	179	40250	1372	-45
Vergleichsbeispiel 9	22.1	45	176	41500	1448	-45

## 2. Evaluierung der Reibeigenschaften

**[0135]** Auch die Eigenschaften der erfindungsgemäßen PAMA-Blocksterne als Reibveränderer wurden untersucht (Tabelle 4). Dazu wurden die Polymere mit einem 150N-Grundöl (BP Enerpar 11) auf  $KV120 = 9.2 \text{ mm}^2/\text{s}$  eingestellt. Die Formulierungen wurden anschließend mithilfe eines Tribometers (Mini Traction Machine 3, PCS Instruments) Reibungsmessungen mit Geschwindigkeiten im Bereich von 0.005 bis 2.5 m/s unterworfen. Dabei lag die Temperatur konstant bei  $120^\circ\text{C}$  mit einer Last von 30 N (entspricht 0.93 GPa max. Hertz'schem Anpressdruck) und einem Gleit/Roll-Verhältnis von 50%. Die Scheibe bestand aus Stahl vom Typ AISI 52100 (Durchmesser 40.0 mm, Rauigkeit rms (root mean square) 25 bis 30 nm, Rockwell-C-Härte 63, elastischer Modul 207 GPa), ebenso wie der Ball (Durchmesser 19.0 mm, Rauigkeit rms 10 bis 13 nm, Rockwell-C-Härte 58 bis 65, elastischer Modul 207 GPa). Als Ergebnis eines Reibexperiments wurde eine Stribeck-Kurve erhalten, aus der die Reibungskoeffizienten  $f$  bei 10 mm/s ermittelt wurden.

**[0136]** Es zeigt sich, dass der erfindungsgemäße PAMA-Blockstern Beispiel 6 mit nach außen gewandten DMAEMA-Blöcken trotz geringstem Feststoffgehalt einen erheblich besseren Reibungskoeffizienten  $f$  ergibt, als die über ATRP hergestellten linearen PAMA-Blockcopolymere Vergleichsbeispiel 6 und Vergleichsbeispiel 7.

Tabelle 4: Reibungseigenschaften.

	Polymergehalt [%]	f
Beispiel 6	5.6	0.022
Vergleichsbeispiel 6	9.6	0.043
Vergleichsbeispiel 7	6.7	0.026

## 3. Evaluierung der Filtrierbarkeit

**[0137]** Zur Überprüfung der Anwendbarkeit der PAMA-Sterne z.B. in partikelfreien Hydraulikformulierungen wurde die wasserfreie Filtrierbarkeit bei 1 bar Druck durch  $5 \mu\text{m}$ -Filter nach ISO 13357-2 untersucht (Tabelle 6). Bei diesem Test gibt Stufe 1 eine projizierte Filtrierbarkeit  $F_1 \leq 100\%$  aus frühen Daten der Filtration und Stufe 2 eine Filtrierbarkeit  $F_2 \leq 100\%$  über gesamten Verlauf der Filtration an.

**[0138]** Dabei wurde der PAMA-Stern Beispiel 2 in 150N-Öl gegen konventionell hergestelltes lineares Vergleichsbeispiel 13 verglichen. Es zeigen sich für Beispiel 2 überraschende Vorteile im Hinblick auf die Filtrierbarkeit, obwohl der Polymergehalt in der verwendeten Formulierung höher ist, sodass die Fließfähigkeiten KV40 und KV100 geringer sind.

Tabelle 6: Filtrierbarkeit.

	Polymer- gehalt [%]	KV40 [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]	KV100 [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]	$F_1$ [%]	$F_2$ [%]
Beispiel 2	15.0	78.0	12.6	97	90
Vergleichsbeispiel 13	5.0	45.4	8.1	88	66

## 4. Evaluierung der Oxidationsstabilität

**[0139]** Zur Überprüfung der Oxidationsstabilität (Tabelle 7) wurden Oxidationstests gemäß CEC L-48-A-00 (B) ( $160^\circ\text{C}$ , 192 h, 5 L/h Luftdurchfluss) mit einer Lösung von 5.3% Polymer in einer VII-freien, PPD- und D/I-Paket-haltigen API-Gruppe-I GO-Formulierung durchgeführt und die relative Veränderung  $\Delta KV100_{\text{rel}}$  bestimmt. Zusätzlich wurden nach erfolgter Oxidation die n-Hexan-unlöslichen Bestandteile  $I_s$  (insolubles) aus

der Suspension gravimetrisch bestimmt. Ein Vergleich mit konventionell hergestelltem linearem PAMA (Vergleichsbeispiel 11) zeigte überraschende Vorteile für den PAMA-Stern Beispiel 2.

**[0140]** Die genannte API-Gruppe-I GO-Formulierung basierte auf paraffinischem Mineralöl und hatte KV40 = 21.96 mm<sup>2</sup>/s, KV100 = 4.33 mm<sup>2</sup>/s und VI = 107 als viskosimetrische Daten.

Tabelle 7: Oxidationstabilität.

	KV100 [mm <sup>2</sup> /s]	$\Delta$ KV100 <sub>rel</sub> [%]	I <sub>s</sub> [%]
Beispiel 2	5.9	10.4	0.62
Vergleichsbeispiel 11	7.3	19.2	0.92

#### D) Anwendung als Geliermittel

**[0141]** Tabelle 8 belegt erneut, dass für Polymerproben von ähnlichem PSSI – sei es nach DIN 51350 (Teil 6, 20h Kegelrollenlager) oder nach ASTM D5621 (40min Ultraschall) – z.B. im Falle der erfindungsgemäßen PAMA-Blocksterne Beispiel 8 und Beispiel 9 im Vergleich zu über ATRP hergestelltem linearem PAMA Vergleichsbeispiel 3 und Vergleichsbeispiel 5 die für KV100 = 14.0 mm<sup>2</sup>/s nötige Polymerkonzentration in einem 150N-Öl erheblich reduziert ist. Dabei ist zusätzlich insbesondere bemerkenswert, dass die blockartige Struktur der PAMA-Blocksterne mit nach außen gewandten MMA-Blöcken dafür sorgt, die Viskosität über reversible Assoziativverdickung bei reduzierter Temperatur (40°C) außergewöhnlich hoch ansteigen zu lassen (Tabelle 8). Dies spiegelt sich in gezielt geringem VI im Falle von Beispiel 7 und Beispiel 8 verglichen mit Vergleichsbeispiel 3 und Vergleichsbeispiel 5 wider. Scherung zerstört den bei 40°C gegebenen Assoziativeffekt jedoch wieder, erkennbar an der Beobachtung, dass PSSI<sub>40°C</sub> > PSSI<sub>100°C</sub> ≡ PSSI. Typischerweise gilt für lineare PAMA jedoch PSSI<sub>40°C</sub> = PSSI<sub>100°C</sub> bis PSSI<sub>40°C</sub> ≤ PSSI<sub>100°C</sub>.

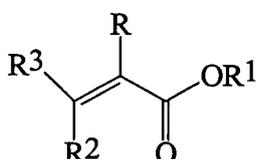
**[0142]** Das 150N-Öl hatte KV100 = 5.42 mm<sup>2</sup>/s, KV40 = 31.68 mm<sup>2</sup>/s und VI = 105 als viskosimetrische Daten. Es wurden jeweils 0.6% Chevron-Oronite Oloa 4992 Verschleißschutzadditiv zugesetzt.

Tabelle 8: Eigenschaften als Assoziativverdicker.

		Polymer- gehalt [%]	PSSI	VI	PSSI <sub>40°C</sub>
DIN 51350, Teil 6 20h Kegelrollenlager	Beispiel 7	6.4	70	27	91
	Beispiel 8	9.0	67	110	79
	Vergleichsbeispiel 3	12.2	59	180	58
ASTM D5621 40min Ultraschall	Beispiel 7	6.4	26	27	60
	Beispiel 8	9.0	23	110	28
	Vergleichsbeispiel 5	10.2	26	185	25

#### Patentansprüche

1. Polymer umfassend 50–100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, Wiederholungseinheiten, die von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)



(I),

worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 7 bis 30 Kohlen-

stoffatomen bedeutet,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $-COOR'$  darstellen, worin  $R'$  Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, abgeleitet sind, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Polymer ein Sternpolymer mit 3 bis 21 Armen ist und mindestens 3 der Arme mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Arme, Wiederholungseinheiten umfassen, die von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt,  $R^1$  einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $-COOR'$  darstellen, worin  $R'$  Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, abgeleitet sind.

2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer eine Filtrierbarkeit von mindestens 90%, bezogen auf eine projizierte Filtrierbarkeit (Stufe 1) nach ISO 13357-2 aufweist.

3. Polymer gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer eine Filtrierbarkeit von mindestens 70%, bezogen auf den gesamten Verlauf der Filtration (Stufe 2) nach ISO 13357-2 aufweist.

4. Polymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Zentrum des Sternpolymeren höchstens 50 Kohlenstoffatome aufweist.

5. Polymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Sternpolymer 5 bis 12 Arme aufweist.

6. Polymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Sternpolymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  im Bereich von 25000 bis 150000 g/mol aufweist.

7. Polymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Sternpolymer eine Polydispersität  $M_w/M_n$  im Bereich von 1,0 bis 1,3 aufweist.

8. Polymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Polymer 0,1 bis 40 Gew.-% Wiederholungseinheiten aufweist, die von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt,  $R^4$  einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $-COOR''$  darstellen, worin  $R''$  Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, abgeleitet sind.

9. Polymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer bis 30 Gew.-% Wiederholungseinheiten aufweist, die von dispergierenden Monomeren (III) abgeleitet sind.

10. Polymer gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das dispergierende Monomer ein dispergierendes (Meth)acrylat auf Basis eines Alkohol  $R^7-OH$  oder ein (Meth)acrylamid auf Basis eines Amin  $R^7-NR^8-H$  darstellt, dass  $R^7$  unabhängig eine 2 bis 200 Kohlenstoffatome umfassende Gruppe mit mindestens einem Heteroatom darstellt und dass mit  $R^8$  unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen gegeben ist.

11. Polymer gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest  $R^7$  mindestens eine Gruppe der Formel  $-OR^8$  oder  $-NR^8R^8$  umfasst, worin die Reste  $R^8$  unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen.

12. Polymer gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest  $R^7$  höchstens 10 Kohlenstoffatome umfasst.
13. Polymer gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Sternpolymer mindestens zwei Blöcke aufweist.
14. Polymer gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Sternpolymer mindestens einen lipophilen und einen lipophoben Block aufweist.
15. Polymer gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein lipophober Block mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Blocks, an Wiederholungseinheiten aufweist, die von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II), dispergierenden Monomeren (III) und/oder weiteren Comonomeren gemäß Gruppe (IV) abgeleitet sind.
16. Polymer gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer innerhalb eines lipophoben Blocks lipophoben Segmente mit einer ganzzahligen Segmentlänge größer oder gleich 3 ausweist.
17. Polymer gemäß mindestens einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der lipophobe Block in der Nähe des Zentrums eines Viskositätsindex-erhöhenden Sternpolymeren angeordnet ist.
18. Polymer gemäß mindestens einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der lipophobe Block in der Nähe des Endes des Arms eines Viskositätsindex-erniedrigenden Sternpolymeren angeordnet ist.
19. Polymer gemäß Anspruch 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer in der Nähe des Zentrums einen lipophoben Block, umfassend einen hohen Anteil an einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II) und/oder weiteren Comonomeren gemäß Gruppe (IV), und einen lipophoben Block, der von dispergierenden Monomeren (III) abgeleitet ist, in der Nähe des Endes des Armes aufweist.
20. Verfahren zur Herstellung von Polymeren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer durch kontrollierte Polymerisation ausgehend von einem multifunktionellen Initiator hergestellt wird.
21. Verfahren zur Herstellung von Polymeren gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass Polymer durch kontrollierte radikalische Polymerisation ausgehend von einem multifunktionellen Initiator hergestellt wird.
22. Verfahren gemäß Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart eines Öles und/oder unpolaren Lösungsmittels durchgeführt wird.
23. Ölformulierung enthaltend Sternpolymere gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 19.
24. Ölformulierung gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölformulierung 1 bis 25 Gew.% Sternpolymere gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 19 umfasst.
25. Ölformulierung gemäß den Ansprüchen 23 und 24, dadurch gekennzeichnet, dass der PSSI nach ASTM D5621 (40 min Ultraschall) kleiner oder gleich 25 ist.
26. Ölformulierung gemäß den Ansprüchen 23 und 24, dadurch gekennzeichnet, dass der PSSI nach DIN 51350, Teil 6 (20 h Kegellager) kleiner oder gleich 50 ist.
27. Ölformulierung gemäß mindestens einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass der Viskositätsindex im Bereich von 0 bis 300 gezielt einstellbar ist.
28. Ölformulierung gemäß mindestens einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölformulierung eine Schmierölformulierung ist.
29. Schmierölformulierung gemäß Anspruch 28, welche Basisöle der API Gruppe I, II, III, IV und/oder

Gruppe V umfasst.

30. Schmierölformulierung gemäß Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmierölformulierung mindestens ein zusätzliches Additiv umfasst, das keine Sternpolymer gemäß den Ansprüchen 1 bis 19 darstellt.

31. Schmierölformulierung gemäß Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Additiv ein Viskositätsindexverbesserer, Stockpunktverbesserer, Dispergiermittel und/oder Reibveränderer darstellt.

32. Schmierölformulierung gemäß Anspruch 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv auf einem linearen Polyalkyl(meth)acrylat mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen in der Alkoholgruppe basiert.

33. Verwendung von Sternpolymeren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 19 als Viskositätsveränderer, Stockpunktverbesserer, Dispergiermittel und/oder Reibveränderer.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen