

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 009 746
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79103593.4

(51) Int. Cl.³: C 07 C 69/675

C 10 M 1/26, C 10 M 3/20

(22) Anmeldetag: 24.09.79

(30) Priorität: 05.10.78 DE 2843473

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.04.80 Patentblatt 80/8(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL(71) Anmelder: BAYER Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1(DE)(72) Erfinder: Dhein, Rolf, Dr.
Deswatinestrasse 30
D-4150 Krefeld(DE)(72) Erfinder: Hentschel, Karl-Heinz, Dr.
Bodelschwinghstrasse 12
D-4150 Krefeld(DE)(72) Erfinder: Nützel, Karl, Dr.
Kornstrasse 23
D-6831 Neulussheim(DE)(72) Erfinder: Morche, Klaus, Dr.
Viktoriastrasse 12
D-6800 Mannheim(DE)(72) Erfinder: Schüle, Wolfgang
Egerlandweg 5
D-6834 Ketsch(DE)

(54) Lactonmodifizierte Esteröle und diese enthaltende Schmiermittel-Zusammensetzung.

(57) Veresterungsprodukte aus Monoalkoholen und Dicarbonsäuren bzw. mehrfachen Alkoholen und Monocarbonsäuren mit einem Gehalt an Hydroxycarbonsäureeinheiten von 5 bis 45 Gew.-% und einem Verhältnis von Kohlenstoff- zu Sauerstoffatomen größer als 4,1 werden erhalten aus a) aliphatischen C₁-C₁₄-Alkoholen, b) aliphatischen C₄-C₁₈-Carbonsäuren und gegebenenfalls cycloaliphatischen C₆-C₁₂- und aromatischen C₇-C₁₂-Carbonsäuren und c) Lactonen aliphatischer C₅-C₁₂-Hydroxycarbonsäuren. Sie eignen sich zur Herstellung von Schmiermitteln und Schmiermittelkompositionen.

EP 0 009 746 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Kb/W

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Lactonmodifizierte Esteröle

Die vorliegende Anmeldung betrifft Esteröle aus ein- bzw. mehrwertigen Alkoholen, Di- bzw. Monocarbonsäuren und Lactonen sowie diese Esteröle enthaltende Schmiermittel und Schmiermittel-Kombinationen.

- 5 Die zur Herstellung von z.B. Motorenölen benötigten Erdölfraktionen enthalten einerseits sehr flüchtige Bestandteile, die das motorische Verhalten bei hohen Arbeitstemperaturen beeinträchtigen, andererseits Stoffe, die in der Kälte sehr früh zäh oder gar fest werden. Das durch
- 10 Abtrennen der flüchtigen und auskristallisierenden Anteile durch Destillation und Behandlung mit Harnstoff erhaltene verbesserte Grundöl hat allerdings eine höhere Viskosität als vorher, woraus sich als Folge der erhöhten Tieftemperatur-Viskositäten ein schlechteres Kälteverhalten ergibt. Daher verzichtet man häufig auf diese Nach-
- 15 behandlung (Solventraffination) der Grundöle.

- 2 -

In jüngster Zeit wurde zwar die Solventraffination der Erdölfraktionen weitgehend durch die preisgünstigere Hydro-raffination verdrängt, doch auch die Hydorraffinate weisen, wenn auch in geringerem Ausmaß, die oben erwähnten Nach-
5 teile der Solventraffinate, wie z.B. unbefriedigende Tief-temperatureigenschaften, auf.

In letzter Zeit haben sich immer stärker sog. Mehrbereichs-öle durchgesetzt, die sowohl bei winterlichen als auch bei sommerlichen Umgebungstemperaturen ein gutes motorisches
10 Verhalten besitzen. Diese Öle weisen ein solch gutes Viskositäts-Temperatur-Verhalten auf, z.B. geringe Viskositäts-änderungen mit den Temperaturen und einen hohen "Viskositätsindex" (V.I.), wie es vom Grundöl allein nicht erreicht wird. Dem Grundöl zugemischte Polymere, sogenannte "V.I.-
15 Verbesserer", heben die Grundviskosität und den Viskositätsindex der Schmierölmischung entscheidend an, werden jedoch bei längerem Gebrauch im Motor durch die auf den Schmierfilm einwirkenden hohen Scherkräfte allmählich zerstört bzw. durch Oxidationsprozesse verändert, so daß die V.I.-erhöhende
20 Wirkung dieser Zusätze mit der Zeit verlorenght.

Bei den synthetischen Schmierstoffen erwies sich die Gruppe der Esteröle als besonders nützlich und wertvoll. Esteröle sind entweder Dicarbonsäureester geradkettiger, bevorzugt aber verzweigter Monoalkohole, Monocarbonsäure-
25 ester von Polyalkoholen oder neutrale Oligokondensate aus Monocarbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren und/oder Polyalkoholen ("komplexe Esteröle").

Esteröle übertreffen im allgemeinen Mineralöle ähnlicher

Viskositäten durch einen tieferen Stockpunkt, einen höheren Flammpunkt, geringere Flüchtigkeit und eine geringere Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur (hoher Viskositätsindex, V.I.).

- 5 Häufig werden diese synthetischen Esteröle, z.B. Ester der Trimethyladipinsäure mit aliphatischen C_6-C_{10} -Alkoholen auch mit mineralischen Grundölen abgemischt. Allerdings trüben sich überwiegend paraffinbasische Mineralöle bei Zusatz solcher Ester oft schon bei Temperaturen über $0^{\circ}C$,
- 10 was je nach Aromatengehalt auch bei gemischtbasischen Mineralölen eintreten kann. Infolge dieser Schwierigkeiten können die mit solchen Estern legierten Motorenöle bei tiefen Temperaturen ihre Funktion nicht mehr uneingeschränkt erfüllen.
- 15 Aus der DT-AS 1 545 400 z.B. ist es bekannt, daß ein Zusatz von 1,12-Dodecandisäure-di-2-ethylhexylester zu nachbehandelten mineralischen Grundölen deren Eigenschaften wie Stockpunkte und V.I. verbessert. Jedoch ist es schwierig, allein mit diesem relativ niederviskosen Ester (3,9
- 20 cSt/ $98,9^{\circ}C$) auch die Eigenschaften höher viskoser mineralischer Grundöle entsprechend zu verbessern, ohne die Grundviskosität der Mischung allzu stark zu senken.

- Für Maschinenelemente und Motoren, z.B. Turbinenmotoren der Luftfahrt, für Maschinen der keramischen Industrie, für
- 25 Trommelöfen der anorganischen Dämmstoffindustrie oder für kettentransportierte Spannrahmen in der Textilindustrie, in welchen Temperaturen über $170^{\circ}C$ auftreten, haben sich spezielle Esteröle mit kinematischen Viskositäten ≥ 8 cSt/ $210^{\circ}F$ bisher sehr bewährt. Viele dieser Esteröle sind jedoch bei Temperaturen von $170^{\circ}C$ und darüber auch nach Zusatz von Antioxidantien noch zu flüchtig. Nachteilig ist auch die Neigung selbst der besten z.Zt. bekannten Hochtemperatur-Esteröle, schon bei den in der Praxis am
- 30

häufigsten anzutreffenden Betriebstemperaturen bis zu 200°C nach wenigen Wochen so viele feste Ablagerungen zu bilden oder in ihrer Viskosität derart stark anzusteigen, daß sie ihre Funktion als Schmiermittel nicht mehr ausreichend
5 erfüllen.

- Es wurde nun gefunden, daß Kondensationsprodukte aus aliphatischen ein- oder mehrwertigen Alkoholen, (cyclo) aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dicarbonsäuren und aliphatischen Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen
10 Esteröle darstellen, die die Nachteile der obenerwähnten Esteröle nicht aufweisen und sich hervorragend zur Abmischung mit mineralischen Grundölen eignen. Gegenstand der Erfindung sind Veresterungsprodukte aus
- a) aliphatischen C_1-C_{14} -Alkoholen mit einer oder mehreren
15 alkoholischen Hydroxylgruppen,
 - b) aliphatischen C_4-C_{18} -Mono- oder Dicarbonsäuren, die ggf. durch bis zu 55 Mol-% an cycloaliphatischen C_6-C_{12} -Carbonsäuren und bis zu 5 Mol-% an aromatischen C_7-C_{12} -Carbonsäuren ersetzt sein können, und
 - 20 c) 6 bis 9-gliedrigen Lactonen von aliphatischen C_5-C_{12} -Hydroxycarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß die von den Lactonen abgeleiteten Einheiten in den Estern 5-45 Gew.-% betragen, das Verhältnis von Kohlenstoff- zu Sauerstoffatomen größer als 4,1 ist und zur Herstellung
25 der Esteröle entweder Monoalkohole a) und Dicarbonsäuren b) oder mehrfache Alkohole a) und Monocarbonsäuren b) oder mehrfache Alkohole a) und Monocarbonsäuren b) verwendet werden.

Diese niedermolekularen und daher scherstabilen Esteröle
30 zeichnen sich durch sehr hohe Viskositätsindices, tiefe Stockpunkte und gute Verträglichkeit mit mineralischen Grundölen aus. Sie eignen sich daher sehr gut zur Verbesserung des Viskositätsindex mineralischer Grundöle und zur Erniedrigung des Stockpunktes und der erhöhten Vis-

kosität von paraffin- oder naphthenbasischen, in bekannter Weise vorbehandelten Grundölen, so daß auf den Zusatz polymerer V.I.-Verbesserer weitgehend oder vollständig verzichtet werden kann. Die höherviskosen der erfindungsgemäßen Öle (≥ 8 cSt/210°F) weisen, mit entsprechenden Antioxydantien versehen, eine besonders geringe Flüchtigkeit bei Temperaturen um 200°C sowie eine lange Gebrauchsfähigkeit auf.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Esteröle können prinzipiell auch die freien Hydroxycarbonsäuren verwendet werden. I.a. werden jedoch die leichter zugänglichen 6 bis 9-gliedrigen Lactone der entsprechenden aliphatischen C₅ - C₁₂-Hydroxycarbonsäuren eingesetzt, wie ϵ -Caprolacton, Trimethyl- ϵ -Caprolacton, Önantholacton und Caprylolacton. Bevorzugt sind die Lactone der C₅ - C₆ - Hydroxycarbonsäuren, vor allem die Lactone der Hydroxycaprinsäuren. Besonders bevorzugt ist ϵ -Caprolacton.

Öle mit einem höheren Lactongehalt als 45 Gew.-% bzw. mit geringerem C/O-Verhältnis als 4,1 weisen ungünstigere Mineralölverträglichkeiten und Tieftemperatureigenschaften auf; bei weniger als 5 Gew.-% Lacton enthaltenden Ölen reicht der den Viskositätsindex und/oder die Langzeitgebrauchsfähigkeit bei hohen Temperaturen erhöhende Effekt noch nicht aus. Die Verwendung größerer Anteile verzweigter, cycloaliphatischer oder aromatischer Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. entsprechender Monoalkohole beeinträchtigt das günstige Viskositäts-Temperatur-Verhalten der erfindungsgemäßen Öle.

- 6 -

- Umsetzungsprodukte aus Lactonen und ein- und mehrwertigen Alkoholen sind bereits bekannt, z.B. als wertvolle Zwischenprodukte für Polyurethanharze, Beschichtungszusammensetzungen und Weichmacher. Vorherzusehen war jedoch weder, daß Carbonsäureester solcher Umsetzungsprodukte gut mineralölverträglich sind und die Eigenschaften mineralischer Grundöle verbessern, noch daß sie hervorragende Schmiermittel im höheren Temperaturbereich bei etwa 200°C darstellen. So beschreibt z.B. Gunderson-Hart "Synthetic Lubricants", Reinhold Publ. Corp., New York, 1962, S. 392-394, die überlegene thermische Stabilität der Ester von Polyalkoholen mit quartärem β -Kohlenstoffatom, wie z.B. Neopentylglykol, Trimethylolpropan und Pentaerythrit im Vergleich zu Estern von Alkoholen mit freien C-H-Bindungen am β -Kohlenstoff. Die höherviskosen (> 8 cSt) der erfindungsgemäßen Öle weisen dagegen auch bei 200°C ausgezeichnete Hochtemperatureigenschaften auf, obwohl sie Esterbindungen mit freien C-H-Bindungen am β -Kohlenstoff der Alkoholkomponente enthalten.
- Als besonders vorteilhaft erwiesen sich einerseits die Esteröle die aus 5-25 Gew.-% eines oder mehrerer Polyalkohole mit 2-12 Kohlenstoffatomen und zwei oder mehr alkoholischen Hydroxylgruppen pro Molekül, 5-45 Gew.-% ϵ -Caprolacton und 35-80 Gew.-% eines oder mehrerer aliphatischer, geradkettiger oder schwach verzweigter Carbonsäuren mit 4-18 Kohlenstoffatomen, andererseits die Esteröle aus 15-45 Gew.-% von vorzugsweise geradkettigen oder schwach verzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4-14 Kohlenstoffatomen,

- 7 -

5-45 Gew.-% ϵ -Caprolacton und 30-60 Gew.-% eines oder mehrerer geradkettiger oder schwach verzweigter Monoalkohole mit 1-14 Kohlenstoffatomen, wobei sich die Gew.-%-Angaben stets zu 100% ergänzen.

- 5 Geeignete mehrfache Alkohole sind solche mit 2-12, bevorzugt mit 4-8 Kohlenstoffatomen. Mehrfache primäre Alkohole mit 2-4 Hydroxylgruppen pro Molekül werden bevorzugt. Beispiele für solche Alkohole sind:
- Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Trimethylhexandiol-1,6, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, 2-Ethyl-2-methylpropandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Neopentylglykol-mono-hydroxypivalat.
- 10
- 15 Besonders bevorzugt sind die vorgenannten mehrfachen primären Alkohole mit quartärem β -Kohlenstoffatom.

- Geeignete Monoalkohole sind solche mit 1-14, vorzugsweise mit 4-10 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 20 2-Ethylhexanol, Nonanol, Trimethylhexanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylglykolmonoethylether und Diethylenglykolmonobutylether.

- 25 Diese Alkohole werden mit 5-45 Gew.-%, bevorzugt mit 10-35 Gew.-% ϵ -Caprolacton, bezogen auf das Gesamtgewicht aller zum Aufbau des fertigen Esteröls benötigten Bestand-

teile, durch Erhitzen auf 80-200°C, vorzugsweise auf 130-180°C, in Gegenwart eines geeigneten Katalysators zu Hydroxycarbonsäureestern umgesetzt, die im folgenden als lactonmodifizierte Alkohole bezeichnet werden.

- 5 Danach verestert man die lactonmodifizierten mehrfachen Alkohole vorzugsweise mit einer oder mehreren aliphatischen geradkettigen oder nur schwach verzweigten Monocarbonsäuren mit 4-18, bevorzugt mit 6-12 Kohlenstoffatomen. Beispiele für solche Carbonsäuren sind:
- 10 Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Isononansäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Isopalmitinsäure, Isostearinsäure, Methylheptansäuren, ω -Ethylcapronsäure und Trimethylcapronsäure.
- 15 Die lactonmodifizierten Monoalkohole verestert man vorzugsweise mit aliphatischen geradkettigen oder schwach verzweigten Dicarbonsäuren mit 4-14, bevorzugt mit 6-12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Dicarbonsäuren sind z.B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure,
- 20 Suberinsäure, Azelainsäure, Trimethyladipinsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure und mit Alkylresten substituierte Bernsteinsäuren.

- Die vorerwähnten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren können bis zu 55 Mol-% durch cycloaliphatische C₆-C₁₂-Mono- oder -Dicarbonsäuren und bis zu 5 Mol-% durch aromatische
- 25 C₇-C₁₂-Mono- oder -Dicarbonsäuren ersetzt werden, z.B. durch 6-Cyclohexylcapronsäure, Cyclohexancarbonsäure, Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, Benzoesäure, Phthalsäure und Terephthalsäure.

Für die niedermolekularen, wenig Kohlenstoffatome enthaltenden Dicarbonsäuren wählt man am besten höhermolekulare Monoalkohole aus und/oder modifiziert die Monoalkohole innerhalb der erfindungsgemäßen Grenzen im Sinne
5 höherer Lacton/Hydroxylgruppen-Äquivalentverhältnisse. Derartige Ester eignen sich vorzugsweise als Mineralölzusätze.

Um die Flüchtigkeit der erfindungsgemäßen Esteröle gering zu halten, empfiehlt sich für die Veresterung
10 der Polyalkohole mit sehr niedrigem Molgewicht (z.B. Ethylenglykol) die Verwendung der längerkettigen der genannten Monocarbonsäuren und/oder die Einarbeitung eines, innerhalb des erfindungsgemäßen Bereiches liegenden, höheren Prozentsatzes an Lacton.

15 Als Hochtemperatur-Schmieröle gemäß vorliegender Erfindung werden zweckmäßig solche Ester verwendet, die aus Polyalkoholen mit höheren Molgewichten und einer größeren Anzahl von Hydroxylgruppen und/oder längerkettigen Monocarbonsäuren mit höherem Verzweigungsgrad (wie z.B. die
20 Cyclohexancarbonsäure) aufgebaut sind im Vergleich zu den Esterölen, die zur Abmischung mit mineralischen Schmiermitteln dienen.

Die Veresterung erfolgt entweder durch einfaches Erhitzen eines 10-30 Mol-%igen Überschusses der Carbonsäure oder des Carbonsäuregemisches mit den lactonmodifizierten mehrfachen Alkoholen auf Temperaturen von 110-
25 240°C, bevorzugt von 160-210°C, bei Normaldruck oder erhöhtem Druck und Abtrennen des gebildeten Reaktionswassers oder durch azeotrope Veresterung in Gegenwart
30 eines mit Wasser Azeotrope bildenden Lösungsmittels wie z.B. Benzol, Chlorbenzol, Toluol oder Xylol und Erhitzen

- 10 -

auf Temperaturen von 80-240°C, bevorzugt von 140-210°C, unter Abdestillation des Azeotrops. Zur Herstellung der lactonmodifizierten Dicarbonsäureester verestert man nach dem oben erwähnten Verfahren zunächst den lacton-

5 modifizierten Monoalkohol mit einem Überschuß von ca. 5-20 Äquivalent % Dicarbonsäure bis zu einer möglichst geringen Hydroxylzahl, setzt dann einen Überschuß des nicht modifizierten Alkohols zu und bringt die Reaktion bis zu einer möglichst geringen Säurezahl zu Ende. Bei

10 der Veresterung können saure Katalysatoren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Hydrogensulfate, Dihydrogenphosphate, aromatische Sulfonsäuren oder Trialkylphosphate Verwendung finden.

Nach Abdestillieren der überschüssigen Monocarbonsäuren

15 oder Monoalkohole und ggf. des Lösungsmittel/Wasser-Azeotrops werden durch Behandlung des Rohesteröls mit wäßrigen Alkalilösungen oder feingepulverten wasserfreien Alkalien wie Calciumoxid und wasserfreie Soda oder durch Strippen im Hochvakuum noch verbliebene Reste an Kataly-

20 sator, Monocarbonsäuren oder weiteren Verunreinigungen entfernt.

Selbstverständlich können sich die erfindungsgemäßen Esteröle auch aus mehr als einer einzigen Monoalkohol-, Polyalkohol-, Monocarbonsäure- oder Dicarbonsäurekomponente

25 zusammensetzen.

Die erfindungsgemäßen Ester stellen, mit geeigneten Antioxidantien versehen, wertvolle Schmiermittel mit über-

- 11 -

ragender Gebrauchsdauer bei 200°C dar oder können in Mengen von 1-90 Gew.-% naphthen-, paraffin- oder gemischtbasischen mineralischen Grundölen, bevorzugt solchen, welche nach einer entparaffinierenden Behandlung und nach einer
5 die flüchtigen Bestandteile entfernenden Destillation erhalten werden, zugesetzt werden, wodurch das Viskositäts-Temperatur-Verhalten des resultierenden "teilsynthetischen" Öles verbessert wird. Dabei kann eine geringe Menge weiterer üblicher Schmieröl-Additive, wie z.B. Disper-
10 gatoren, Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Verschleißminderer, "Extreme-Pressure"-Zusätze, Viskositätsindex-Verbesserer und Farbstoffe zugesetzt werden.

Geeignete Antioxidantien für die Verwendung bei hohen
15 Temperaturen sind z.B. solche des Phenothiazin-, Phenylen-diamin-, Diphenylamin-, bevorzugt jedoch des Phenyl-naphthylamin-Typs.

Die folgenden Beispiele erläutern den Gegenstand der Erfindung. Prozentangaben sind stets Gew.-%.

Beispiel 1

201 g Trimethylolpropan werden mit 342 g ϵ -Caprolacton in Gegenwart von 1 g Dibutylzinnoxid in einer Stunde auf 170°C aufgeheizt und 4 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten.

- 5 Nach Abkühlen auf 110°C gibt man ein Gemisch von 34,1 g Capronsäure, 439,3 g Caprylsäure, 276,4 g Caprinsäure und 7,6 g Laurinsäure sowie 130 ml Xylol dazu. Nach 16 Stdn. Rückfluß haben sich 81 g Wasser abgeschieden, und die Säurezahl ist auf 21 mg KOH/g gefallen. Das Xylol und die
- 10 überschüssigen Carbonsäuren werden zunächst im Wasserstrahlvakuum bei 200°C, dann im Feinvakuum bei 200°C/0,4 Torr abdestilliert. Anschließend wird das Rohöl 3x mit je 200 ml 5 %iger wäßriger Natronlauge ausgeschüttelt, mit destilliertem Wasser neutralgewaschen, getrocknet und
- 15 nochmals mit 5 Gew.-% basischem Aluminiumoxid nachbehandelt.

Ausbeute: 1007 g (88 % d.Th.)

$n_D^{20} = 1,4591$, Säurezahl : 0,1-0,2 mg KOH/g

Hydroxylzahl : 2 mg KOH/g

Beispiel 2

- 20 201 g Trimethylolpropan werden mit 205,2 g ϵ -Caprolacton in Gegenwart von 2 g Dibutylzinnoxid in 1 Std. auf 170°C aufgeheizt und 4 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Bei 125°C gibt man nun 288 g Cyclohexancarbonsäure, 319,5 g Isostearinsäure und 150 ml Xylol zu und erhitzt ca. 6 Stdn.
- 25 am Wasserabscheider unter Rückfluß, bis die Säurezahl auf 1,2 mg KOH/g abgefallen ist. Nach Zugabe von 270 g Laurinsäure erhitzt man weiter unter Rückfluß, bis insgesamt ca. 81 g

- 13 -

Wasser abgeschieden sind und die End-Säurezahl der Mischung ca. 10-11 beträgt, was nach weiteren 7 Stdn. der Fall ist. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Beispiel 1.

Ausbeute: 1050 g (ca. 91 % d.Th.)

5 $n_D^{20} = 1,4717$, Säurezahl: 0,1 mg KOH/g.

Hydroxylzahl: 2 mg KOH/g.

Vergleichsversuche

Man füllt etwa 5 ml des Öles nach Beispiel 1 (= "A") in eine flache Porzellanschale, ebenso ca. 5 ml des Öles nach
10 Beispiel 2 ("B"), versieht beide Proben mit je 5 % eines handelsüblichen Antioxidans auf Phenyl-Naphthylamin-Basis und hält sie im Trockenschrank unter Zutritt von Luft 420 Stdn. bei einer Temperatur von 200°C. Danach sind
15 beide Öle immer noch flüssig und enthalten fast keine schlammartigen Ablagerungen. Der Verdampfungsverlust beträgt bei A 32 %, bei B 34 %; dagegen wird ein - ebenfalls mit 5 % des gleichen Antioxidans versehenes - handelsübliches Hochtemperaturöl, nämlich der Pentaerythritester der 2-Hexylcaprinsäure unter den gleichen Bedingungen -
20 bei einem Verdampfungsverlust von 42 % - fest.

Ein Vergleichsester zu Beispiel 1 aus den gleichen Bestandteilen ohne Verwendung von Caprolacton wies bei 210°F (98,9°C) nur eine Viskosität von 4,3 cSt auf und war somit als Hochtemperaturöl nicht verwendbar. Dieses Öl
25 blieb bei dem angegebenen Test bei einem Verdampfungsverlust von 74 % ebenfalls flüssig. Der caprolactonfreie zu Beispiel 2 analoge Vergleichsester - kinem. Viskosität

bei 210°F = 10,7 cSt; V.I. 128, Stockpunkt 24°C - wurde bei einem Verdampfungsverlust von 45 % sehr zähflüssig.

Die folgenden Beispiele belegen die Eignung der erfindungsgemäßen Öle als Zumischkomponente für mineralische Basisöle.

Beispiel 3

- Man erhitzt 208 g (2 Mol) Neopentylglykol mit 228 g (2 Mol) frisch destilliertem ϵ -Caprolacton in Gegenwart von 1 g Dibutylzinnoxid in 1 Std. auf 170°C, hält 4 Stdn. bei dieser Temperatur, kühlt auf 110°C ab und gibt 642,4 g (4,4 Mol) Caprylsäure sowie 110 ml Xylol dazu. Nach 16 Stdn. Rückfluß haben sich 72 g Wasser abgeschieden, und die Säurezahl der Mischung ist auf 34 gefallen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog dem Beispiel 1.
- 15 Ausbeute: 850 g (ca. 90 % d.Th.)
 $n_D^{20} = 1,4501$, Säurezahl: 0,2 mg KOH/g,
Hydroxylzahl: 1 mg KOH/g.

Beispiel 4

- 208 g Neopentylglykol werden analog Beispiel 3 mit 228 g ϵ -Caprolacton, danach mit einem Gemisch aus 30,4 g Capronsäure (0,26 Mol), 391,7 g Caprylsäure (2,72 Mol), 246,5 g Caprinsäure (1,43 Mol) und 6,8 g Laurinsäure (0,03 Mol) bis zu einer End-Säurezahl von ca. 22 mg KOH/g umgesetzt. Man arbeitet gemäß dem Beispiel 1 auf.
- 25 Ausbeute: 830 g (ca. 85 % d.Th.),
 $n_D^{20} = 1,4522$, Säurezahl: 0,1 mg KOH/g,
Hydroxylzahl: 2 mg KOH/g.

Die folgende Tabelle zeigt die besonders hohen Viskositätsindices, sowie die übrigen wichtigen schmier-technischen Daten.

Tabelle 1

Bsp-Nr.	Visk. 100°F (cSt)	Visk. 210°F (cSt)	V.I.	Stockpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
1	50,7	8,8	165	-47	275
2	111,7	14,2	139	-15	298
3	17,6	4,33	177	-66	216
4	23,2	5,31	187	-53	244

Beispiel 5

Das unter Beispiel 3 genannte Öl wurde in unterschiedlichen Gewichtsmengen zu einem paraffinbasischen entparaffinierten und von flüchtigen Bestandteilen befreiten Solventraffinat der Viskosität 38 cSt (50°C) zugegeben. Der V.I. des Solventraffinats betrug 105, der Stockpunkt lag bei -23°C.

Die Tabelle 2 erläutert die Veränderungen der Öleigenschaften nach Zusatz steigender Mengen des erfindungsgemäßen Esteröls.

Tabelle 2

Zusatz des Öls in Gew.-%	Vis. bei 50°C (cSt)	V.I.	Stockpunkt (°C)
-----------------------------	------------------------	------	--------------------

5	34	111	-26
10	31	120	-28°
20	26	122	-30

Beispiel 6

5 Das unter Beispiel 4 genannte Öl wurde zu einem Solvent-raffinat der Viskositätsklasse 4,5°E/50°C zugemischt. Die Veränderung der Öleigenschaften ist aus der Tabelle 3 zu ersehen.

Tabelle 3

Zusatz des Öls in Gew.-%	kin. Visk. bei 37,8°C (cSt)	kin. Visk. bei 98,9°C (cSt)	V.I.	Stock- punkt	Verdampfungs- verlust nach Noack (DIN 51 581)
--------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	------	-----------------	--

0	56,4	7,44	102	-29	12,5 %
5	51,2	6,92	101	-29	
10	48,2	6,95	110	-30	
20	42,4	6,66	119	-30	11,5 %

Der Noack-Verdampfungsverlust des reinen Esters nach Beispiel 4 beträgt 5,4 %. Demgegenüber weist ein als Zuzusatzkomponente für Mineralöle gebräuchlicher Mischester der Trimethyladipinsäure mit aliphatischen C₈-C₁₀-Alkoholen, die folgenden Verdampfungsverlustwerte auf (nach Noack):

Reiner Trimethyladipinsäuremischester: 15,9 %
Gemisch aus 20 % Trimethyladipinsäuremischester und
80 % Solventraffinat wie Beispiel 5: 12,8 %

10 Im Gegensatz zu dem erfindungsgemäßen Ester nach Beispiel 4 trüben sich Mischungen des Trimethyladipinsäuremischesters mit mineralischen Grundölen bei Temperaturen unterhalb +5°C.

Beispiel 7

15 Zum Nachweis der überlegenen Scherfestigkeit der erfindungsgemäßen Esteröl/Mineralöl-Mischungen wurden die folgenden beiden Probeöle einer Scherbeanspruchung nach DIN 51382 unterworfen.

20 A) Mischung aus 20 % Esteröl nach Beispiel 4 und 80 % eines Solventraffinats der Viskosität 4,5°E/50°C.

B) Mischung aus 4 % eines äußerst scherstabilen polymeren Viskositätsindex-Verbesserers auf Polymethacrylat-Basis und 96 % des gleichen mineralischen Grundöls wie unter A.

Das Ergebnis der Scherfestigkeitsprüfung ist der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Scherfestigkeit nach DIN 51382

Ölprobe	kin.Visk.vor ^{x)} der Scherbe- anspruchung	kin.Visk.nach der Scherbe- anspruchung	V.I.	rel.Visk.- Abfall in %
A	6,71 cSt	6,67 cSt	120	0,6
B	8,69 cSt	8,49 cSt	120	2,3

5 x) bei 98,9°C (210°F)

Patentansprüche

1) Veresterungsprodukte aus

- a) aliphatischen C_1 - C_{14} -Alkoholen mit einer oder mehreren alkoholischen Hydroxylgruppen,
- b) aliphatischen C_4 - C_{18} -Mono- oder Dicarbonsäuren,
5 die gegebenenfalls durch bis zu 55 Mol-% an cyclo-
aliphatischen C_6 - C_{12} -Carbonsäuren und bis zu 5 Mol-%
an aromatischen C_7 - C_{12} -Carbonsäuren ersetzt sein können,
und
- c) 6- bis 9-gliedrigen Lactonen von aliphatischen
10 C_5 - C_{12} -Hydroxycarbonsäuren,

dadurch gekennzeichnet, daß die von den Lactonen ab-
geleiteten Einheiten in den Estern 5 - 45 Gew.-% be-
tragen, das Verhältnis von Kohlenstoff- zu Sauerstoff-
atomen größer als 4,1 ist und zur Herstellung der
15 Esteröle entweder Monoalkohole a) und Dicarbonsäuren
b) oder mehrfache Alkohole a) und Monocarbonsäuren b)
verwendet werden.

- 2) Esteröle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß sie 10 - 35 Gew.-% an Hydroxycarbonsäureeinheiten
20 enthalten.

- 3) Esteröle gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Verhältnis von Kohlenstoff- zu
Sauerstoffatomen größer als 4,4 ist.

- 4) Esteröle gemäß Anspruch 1 - 3 aus

- 25 a) 5 - 25 Gew.-% eines oder mehrerer aliphatischer
 C_2 - C_{12} -Alkohole mit 2 oder mehr OH-Gruppen,
b) 35 - 80 Gew.-% einer oder mehrerer aliphatischer,

- 20 -

geradkettiger oder schwachverzweigter $C_4 - C_{18}$ -
Monocarbonsäuren, und

c) ϵ -Caprolacton, wobei die Summe von a) - c) 100 Gew.-%
beträgt.

- 5 5) Esteröle gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß als Komponente a) mehrfach primäre Alkohole
mit quartärem β -Kohlenstoffatom verwendet werden.
- 6) Esteröle gemäß Anspruch 1 - 3 aus
- 10 a) 30 - 60 Gew.-% eines oder mehrerer aliphatischer,
geradkettiger oder schwach-verzweigter $C_1 - C_{14}$ -
Monoalkoholen,
- b) 15 - 45 Gew.-% eines oder mehrerer aliphatischer,
geradkettiger oder schwach verzweigter $C_4 - C_{14}$ -
Dicarbonsäuren, und
- 15 c) ϵ -Caprolacton, wobei die Summe von a) - c) 100 Gew.-%
beträgt.
- 7) Schmiermittel-Komposition enthaltend ein oder mehrere
Esteröle gemäß Ansprüchen 1 - 6, ein Antioxidans
und ggf. weitere übliche Schmierölzusätze.
- 20 8) Schmiermittel-Komposition aus
- a) 1 - 90 Gew.-% eines oder mehrerer Esteröle ge-
mäß Anspruch 1 - 6,
- b) 10 - 99 Gew.-% eines paraffin-, naphthen- oder gemischt-
basischen mineralischen Grundöls
- 25 sowie einer geringen Menge weiterer üblicher Schmier-
ölzusätze.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0009746

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 3593

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p><u>GB - A - 768 119</u> (ESSO RESEARCH)</p> <p>* Seite 1, Zeilen 12-19; Seite 2, Zeilen 18-43; Seite 2, Zeilen 110-126; Seite 3, Zeilen 73-87; Seite 4, Zeilen 1-21; Seite 4, Zeilen 25-60; Seite 5, Zeilen 66-79 *</p> <p>----</p>	1,7,8	<p>C 07 C 69/675 C 10 M 1/26 3/20</p>
			<p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)</p>
			<p>C 07 C 69/675 67/03</p>
			<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p>
			<p>X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument</p>
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	10-01-1980	KINZINGER	