


EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmelde­nummer: 86113639.8

 Int. Cl. 4: **C10M 105/42**, C10M 105/46,
 C10M 129/78, C10M 129/82,
 //C10N40:00, C10N40:04, C10N40:06,
 C10N40:14, C10N40:16, C10N40:20,
 C10N40:24

 Anmelde­tag: 02.10.86

 Priorität: 10.10.85 DE 3536197

 Anmelde­r: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

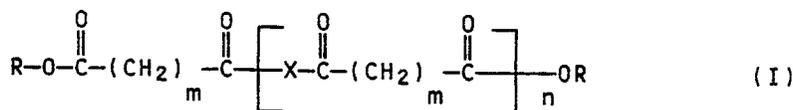
 Veröffentli­chungstag der Anmelde­ung:
15.04.87 Patentblatt 87/16

 Erfinde­r: **Baur, Richard, Dr.**
Neikenstrasse 1
D-6704 Mutterstadt(DE)
 Erfinde­r: **Oppenlaender, Knut, Dr.**
Otto-Dill-Strasse 23
D-6700 Ludwigshafen(DE)
 Erfinde­r: **Schwen, Roland, Dr.**
Im schlossgarten 7
D-6701 Friedelsheim(DE)
 Erfinde­r: **Vogel, Hans-Henning, Dr.**
Hans-Purmann-Strasse 7c
D-6701 Frankenthal(DE)

 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

 Verwendung von Komplexestern in synthetischen Schmiermitteln und diese enthaltende Schmiermitteln.

 Verwendung von Komplexestern der allgemeinen Formel (I)



worin

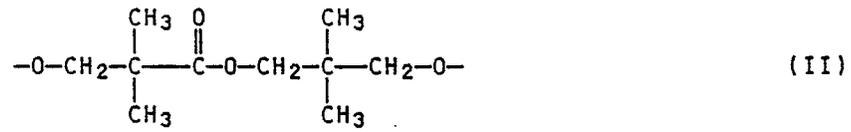
n die Bedeutungen 1, 2 oder 3 besitzt, und

R für einen Isooctyl-, Isodecanyl-oder Isotridecanyl-rest steht,

X den Hydroxipivalinsäureneopentylglykolrest der Formel II

m für 4 oder 6 steht,

EP 0 218 207 A2



bedeutet,

einzelnen oder in Mischung in synthetischen Schmiermitteln.

Verwendung von komplexestern in synthetischen schmiermitteln und diese enthaltende Schmiermittel

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Komplexestern in synthetischen Schmiermitteln. Sie betrifft auch ein Schmiermittel, welches mindestens einen Komplexester enthält.

Moderne Schmiermittel, insbesondere Leichtlauf-Motorenöle, sind nicht mehr allein durch Mineralölkomponten herstellbar, die Zumischung von Synthesekomponenten ist erforderlich. Insbesondere bei Schmierölen für Krafffahrzeugmotoren werden ständig steigende Anforderungen gestellt, da Drehzahlen, Arbeitsdrücke und Leistungen bei gleichzeitiger Forderung nach hoher Lebensdauer und Zuverlässigkeit im Motorenbau ständig ansteigen.

Den HD-Ölen (Heavy Duty) -denen für ihre zusätzlichen Aufgaben, wie Alterungs- und Korrosionsschutz, Hochdruckbeständigkeit, sowie als "Schmutzträger" Additive zugesetzt wurden - folgten die Mehrbereichsöle mit flachen Viskositätskurven und einer Eignung für Sommer- und Winterbetrieb, für längere Ölwechselintervalle und auch bereits verminderten Kraftstoffverbrauch, insbesondere im Winter- und Kurzstreckenbetrieb. Eine flache Viskositätskurve bedeutet eine verminderte Temperaturabhängigkeit des Schmieröls. Ein Maß für die Temperaturabhängigkeit ist der Viskositätsindex (VI).

Komplexester sind aufgrund ihrer niedrigen Grund- und Kälteviskosität, ihrer geringen Flüchtigkeit und hohen Viskositätsindices als Synthesekomponenten besonders geeignet.

Nach dem Stand der Technik ist die Verwendung einer Vielzahl unterschiedlichster Komplexester in synthetischen Schmiermittelzusammensetzungen bekannt. So betrifft die US-A-4 130 494 die Verwendung von Aminsalzen von Phosphateestern

als Additive zu synthetischen Schmierölszusammensetzungen. Diese sollen unerwünschte Ablagerungen in den Motoren, insbesondere in Turbinenmotoren, verringern.

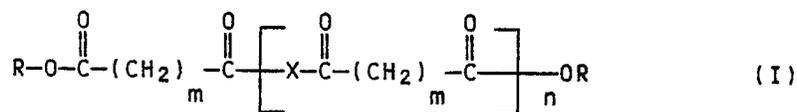
Die US-A-4 155 861 betrifft ein Schmiermittel, welches eine Mischung aus einem monomeren Ester einer verzweigten Dicarbonsäure und einem aliphatischen primären Monoalkohol und einem Komplexester einer Dicarbonsäure und Hexandiol oder Trimethylhexandiol, umfaßt. Das Schmiermittel soll sich durch universelle Anwendbarkeit auszeichnen.

In der FR-A-1 508 458 ist die Herstellung von Komplexestern mit einer Phosphatesterkomponente beschrieben. Hierbei setzt man beispielsweise Adipinsäure, Neopentylglykol und C₆-C₁₀-Monocarbonsäuren mit Tributylphosphat um und erhält so einen Komplexester, für den geltend gemacht wird, daß er eine erhöhte Oxidationsbeständigkeit aufweist.

In der US-A-4 064 058 ist eine Schmiermittelgrundzusammensetzung beschrieben, bei der es sich im wesentlichen um eine Abmischung aus einem Pentaerythrolester und einem Neopentylglykolester handelt, wobei der Neopentylglykolester durch Reaktion von Neopentylglykol mit einer C₄-C₁₂-Alkandicarbonsäure und einem C₄-C₁₂-Alkanol erhalten wurde.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Komplexester zur Verwendung in synthetischen Schmiermitteln, sowie entsprechende Schmiermittel zur Verfügung zu stellen, welche ein gutes Temperatur-Viskositätsverhalten, ausgedrückt durch einen hohen Viskositätsindex und einen tiefen Stockpunkt, sowie einen niedrigen Verdampfungsverlust aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Verwendung von Komplexestern der allgemeinen Formel (I)



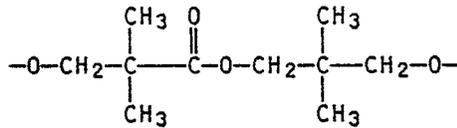
worin

R für einen Isooctyl-, Isodecanyl- oder Isotridecanylrest steht,

m für 4 oder 6 steht,

n die Bedeutungen 1, 2 oder 3 besitzt, und

X den Hydroxipivalinsäureneopentylglykolrest der Formel II



(II)

bedeutet,

einzelnen oder in Mischung in synthetischen Schmiermitteln.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform steht in der allgemeinen Formel I m für 4, d.h. bei der Dicarbonsäurekomponente handelt es sich bevorzugt um Adipinsäure.

Die Erfindung betrifft auch ein Schmiermittel, welches mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I nach einem der Ansprüche 1 oder 2 enthält. Vorzugsweise liegt das Schmiermittel in Form eines synthetischen Schmieröls vor.

Die Komplexester der allgemeinen Formel I können entweder einzeln oder in Mischung eingesetzt werden. Unter dem Begriff Mischung wird hier ein Gemisch von Komplexestern der allgemeinen Formel I verstanden, bei dem der Index n und/oder der Index m sämtliche genannten Werte aufweisen können. Mit anderen Worten stellen dann die gemessenen Werte n und m Mittelwerte dar. So kann der Mittelwert des Indexes n z.B. irgendeinen Wert zwischen 1 und 3 darstellen. Sinngemäßes gilt für den Index m.

Als Monoalkoholkomponente weist der Komplexester der allgemeinen Formel I den Isooctyl-, Isodecanyl- oder Isotridecanylrest auf. Besonders bevorzugt sind der Isodecanyl- bzw. Isotridecanylrest.

Die bei der Veresterung benutzten Alkohole R-OH (Isooctyl-, Isodecanyl-, Isotridecanylalkohole) sind handelsübliche Isomerengemische, wie sie z.B. bei der Oxosynthese anfallen.

Dabei kann R beispielsweise die folgenden Strukturen 2-Ethyl-4-methylpentyl-, 3,3-Dimethylhexyl-, 3,5-Dimethylhexyl-, 4,5-Dimethylhexyl-, 2-Ethylhexyl-, 3-Methylheptyl-, 5-Methylheptyl-, 3,5,5-Trimethylheptyl-, 3,5-Dimethyloctyl-, 4,7-Dimethyloctyl-, 3,5,5,7-Tetramethylnonyl-, und deren Isomere, bedeuten.

Die Verwendung der Komplexester der allgemeinen Formel I ist vorgesehen in Schmiermitteln. Hierbei kann es sich beispielsweise um Schmierstoffe (Schmieröle) für Triebwerke oder Kfz-Moto-

ren, um Kompressorenöle, hydraulische Flüssigkeiten, Isolierflüssigkeiten für elektrische Geräte, elektrische Kontaktöle, Schmierfette, Kettenschmierstoffe, Wärmeübertragungsflüssigkeiten, Vakuumpumpenöle, synthetische Faserschmierstoffe, Instrumentenöle, Rostschutzöle und Walzöle handeln. Sämtliche Anwendungen in Schmiermitteln, welche eine Schmierfunktion haben, sind umfaßt.

Die zur erfindungsgemäßen Verwendung vorgesehenen Komplexester weisen ein sehr gutes Temperatur-Viskositätsverhalten, ausgedrückt durch einen hohen Viskositätsindex und einen tiefen Stockpunkt, sowie einen niedrigen Verdampfungsverlust nach Noack auf.

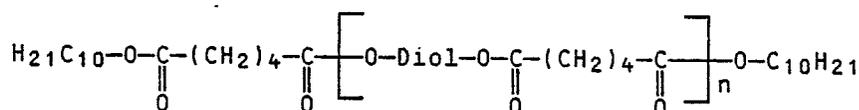
Zur Herstellung der Komplexester kann man entweder Di-isooctyl-, Di-isodecyl- bzw. Di-isotridecyl-Adipat mit Hydroxipivalinsäureneopentylglykolester (HPN) umestern oder eine Direktveresterung des Monoalkohols, der Dicarbonsäure und des Diols durchführen.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Umesterung von Adipinsäurediisodecylester mit HPN (Hydroxipivalinsäureneopentylglykolester) 2:1 molar (Adipinsäureester:HPN)

853,4 g (2 Mol) Adipinsäurediisodecylester, 204,0 g (1 Mol) HPN und 0,85 g Tetrabutylorthotitanat werden gemischt und langsam auf 100°C erhitzt. Man legt Wasserstrahlvakuum an und erhitzt langsam weiter auf 250°C. Während 2 Stunden bei 250°C sammelt man 310 g Isodecanol. Nach Abkühlen und Filtration erhält man 747 g des schwach gelb gefärbten Komplexesters der folgenden Struktur:

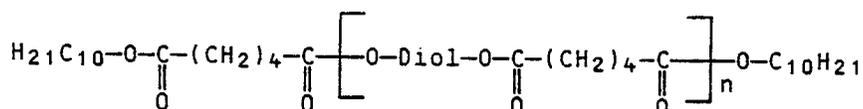


n = 1 (Mittelwert)

Die schmiertechnischen Daten sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2

Umesterung von Adipinsäurediisodecylester mit HPN (Hydroxipivalinsäureneopentylglykolester) 3:2 molar (Adipinsäureester:HPN)

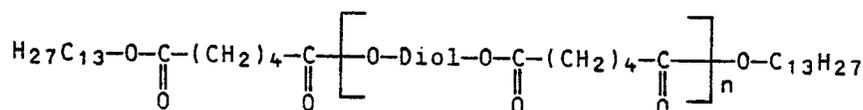


$$n = 2 \text{ (Mittelwert)}$$

Die schmiertechnischen Daten sind der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Beispiel 3

Direktveresterung von Adipinsäure, Tridecanol und HPN (Hydroxipivalinsäureneopentylglykolester) 1:1,05:0,5 molar (Adipinsäure:Alkohol:HPN)



$$n = 1 \text{ (Mittelwert)}$$

Die schmiertechnischen Daten sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Beispiel 4

Direktveresterung von Adipinsäure, Tridecanol und HPN (Hydroxipivalinsäureneopentylglykolester) 1:0,9:0,6 molar (Adipinsäure:Alkohol:HNP)

896,1 g (2,1 Mol) Adipinsäurediisodecylester, 285,6 g (1,4 Mol) HPN und 0,90 g Tetrabutylorthotitanat werden gemischt und langsam auf 100°C erhitzt. Man legt Wasserstrahlvakuum an und erhitzt langsam weiter auf 250°C. Während 2stündigem Erhitzen auf 250°C hat man 420 g Isodecanol gesammelt. Nach Abkühlen und Filtration erhält man 760 g des schwach gelb gefärbten Komplexesters der folgenden Struktur:

10

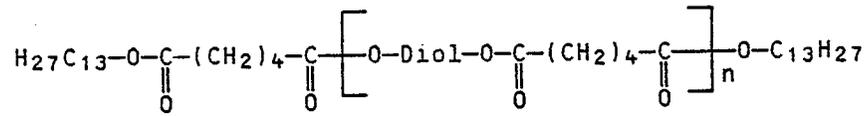
292 g (2 Mol) Adipinsäure, 420,7 g (2,1 Mol) Tridecanol, 204,3 g (1 Mol) HPN und 1,46 g p-Toluolsulfonsäure werden gemischt und langsam auf 200°C erhitzt. Ab ca. 120°C beginnt die Abspaltung von Wasser. Nach 2stündigem Rühren bei 200°C legt man langsam Wasserstrahlvakuum an und rührt noch 1 Stunde nach (abgespaltene Wassermenge: 71 ml). Nach Abkühlen und Reinigen des Esters (Entfernung von Säureresten, Entfernung des Restalkohols) erhält man ca. 810 g des schwach gelb gefärbten Komplexesters der folgenden Struktur:

30

292 g (2 Mol) Adipinsäure, 360 g (1,8 Mol) Tridecanol, 245,1 g (1,2 Mol) HPN und 1,5 g p-Toluolsulfonsäure werden gemischt und langsam auf 200°C erhitzt. Ab ca. 120°C beginnt die Abspaltung von Wasser. Nach 2stündigem Rühren bei 200°C legt man langsam Wasserstrahlvakuum an und rührt noch 1 Stunde nach (abgespaltene Wassermenge: 70 ml). Nach Abkühlen und Reinigen des Esters (Entfernung von Säureresten, Entfernung des Restalkohols) erhält man ca. 820 g des schwach gelb gefärbten Komplexesters der folgenden Struktur:

50

55



$$n = 1,5 \text{ (Mittelwert)}$$

Die schmiertechnischen Daten sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

6

Tabelle

Schmiertechnische Daten

Produkt gemäß Beispiel Nr.	Viskositäten [$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]			Viskositäts- index (VI)	Pour point [°C]	Flamm- punkt [°C]	Verdampfungs- verlust* [%]	
	-20°C	0°C	+40°C					
	+100°C							
1	4075	545	50,7	8,42	141	- 47	224	5
2	10645	1170	84,2	11,9	124	- 44	226	1,8
3	8130	894	65,4	9,59	127	- 44	224	4,3
4	12602	1247	80,5	11,0	124	- 41	226	6,4

Stand der Technik:

Handelsprodukt A** fest bei 40°C	710	58,6	7,6	102	- 40	280	5,3
Handelsprodukt B***	31570	285	30,7	5,0	99	- 43	11,3
			(-40°C)				

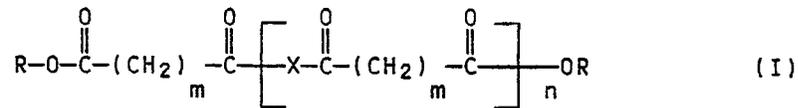
* Verdampfungsverlust nach Noack, DIN 51 581

** Pentaerythritoltetraisoctoat

*** Trimethylolpropantriisoctoat

Ansprüche

1. Verwendung von Komplexestern der allgemeinen Formel (I) 5



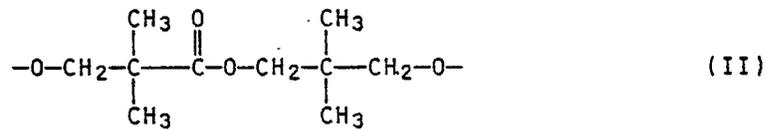
worin

R für einen Isooctyl-, Isodecanyl- oder Isotridecanylrest steht,

m für 4 oder 6 steht,

n die Bedeutungen 1, 2 oder 3 besitzt, und

X den Hydroxipivalinsäureneopentylglykolrest der Formel II



bedeutet,

einzeln oder in Mischung in synthetischen Schmiermitteln.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I m für 4 steht.

3. Schmiermittel, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I nach einem der Ansprüche 1 oder 2.

4. Schmiermittel nach Anspruch 3 in Form eines synthetischen Schmieröls.