

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 264 842
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87115127.0

51 Int. Cl.4: C10M 105/36 , C10M 111/00

22 Anmeldetag: 16.10.87

30 Priorität: 18.10.86 DE 3635490

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.04.88 Patentblatt 88/17

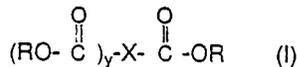
84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT SE

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

72 Erfinder: **Mach, Helmut, Dr.**
Dantestrasse 5
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: **Vogel, Hans-Henning, Dr.**
Hans-Purmann-Strasse 7c
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Jahn, Juergen, Dr.**
Neuwiesenstrasse 16
D-6700 Ludwigshafen(DE)

54 **Verwendung von Carbonsäureestern in voll- oder teilsynthetischen Schmiermitteln und Schmiermittel, die diese Ester enthalten.**

57 Vorgeschlagen wird die Verwendung von aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäureestern der allgemeinen Formel I



worin X einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder einen Arylrest darstellt, R einen von der Oxidierung eines n-Buten-Oligomers herrührenden Rest bedeutet und y für 1 oder 2 steht, einzeln oder in Mischung in voll- oder teilsynthetischen Schmiermitteln.

EP 0 264 842 A2

Verwendung von Polycarbonsäureestern in voll-oder teilsynthetischen Schmiermitteln und Schmiermittel, die diese Ester enthalten

Die Erfindung betrifft die Verwendung von aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäureestern in voll-oder teilsynthetischen Schmiermitteln sowie Schmiermittel, welche diese Ester enthalten.

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

Den HD(Heavy Duty)Ölen, 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).

Die Verwendung einer Vielzahl unterschiedlichster Ester in synthetischen Schmiermittelzusetzungen ist im Stand der Technik bekannt. So betrifft beispielsweise die US-A-4 130 494 die Verwendung von Aminalsalzen von Phosphateestern als Additive zu synthetischen Schmierölszusammensetzungen. Hierdurch sollen unerwünschte Ablagerungen in den Motoren, insbesondere in Turbinenmotoren, verringert werden.

Die US-A-4 155 861 betrifft ein Schmiermittel, welches eine Mischung aus einem monomeren Ester einer verzweigten Dicarbonsäure mit einem aliphatischen primären Monoalkohol und einem Komplexester einer Dicarbonsäure und Hexandiol oder Trimethylhexandiol umfaßt. Beim monomeren Diester handelt es sich stets um einen gemischten Diester (Spalte 6, Zeilen 1 und 2), wobei namentlich der Trimethyladipinsäureoctyldecylester genannt ist. Die beschriebene Schmiermittelkombination soll sich durch universelle Anwendbarkeit auszeichnen.

Die bekannten Polycarbonsäureester werden beispielsweise großtechnisch unter Verwendung von Oxoalkoholen als Veresterungskomponenten hergestellt. Oxoalkohole, die für Ester als synthetische Schmiermittel besonders geeignet sind, werden aus Oligoolefinen hergestellt.

In Tabelle 1 sind beispielhaft bekannte Oligoolefine und die daraus durch Oxoreaktion herstellbaren Alkohole zusammengestellt.

30

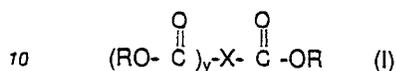
Tabelle 1

| | | |
|----|---------------------------|----------------|
| | Oligoolefin | Oxo-alkohol |
| 35 | Diisobuten | Iso-nonanol |
| | Triisobuten | Iso-tridecanol |
| 40 | Propendimer (Isohexen) | Iso-heptanol |
| | Propentramer | Iso-dekanol |
| 45 | Propentetramer | Iso-tridekanol |

Aus diesen großtechnisch verfügbaren Oxoalkoholen wurden bereits Polycarbonsäureester hergestellt, welche auch als synthetische Schmiermittel Verwendung finden, vgl. R.C. Gunderson und A.W. Hunt, Synthetic Lubricants, Reinhold Publishing Company, 1962, S. 151ff.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polycarbonsäureester zur Verwendung in synthetischen Schmiermitteln zur Verfügung zu stellen, welche gegenüber den bekannten Polycarbonsäureestern ein verbessertes Temperatur/Viskositätsverhalten, ausgedrückt durch einen höheren Viskositätsindex und verbesserte Tieftemperatureigenschaften, sowie einen niedrigeren Verdampfungsverlust und einen höheren Flammpunkt aufweisen.

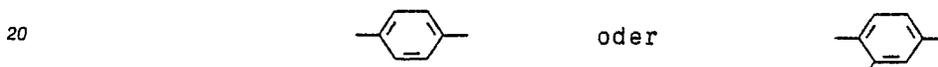
Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäureestern der allgemeinen Formel I



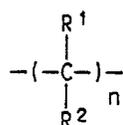
worin X einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder einen Arylenrest darstellt, R einen von der Oxidierung eines n-Buten-Oligomers herrührenden Rest bedeutet und y für 1 oder 2 steht, einzeln oder in Mischung in voll- oder teilsynthetischen Schmiermitteln.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Schmiermittel, welches mindestens einen Polycarbonsäureester der allgemeinen Formel (I) enthält.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Rest X in der allgemeinen Formel (I) für einen Arylenrest der Formeln



Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Rest X für einen Rest der Formel



worin R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkylreste stehen und n die Bedeutungen 2 bis 12 besitzt, z.B. für einen -(CH₂)_n-Rest (R¹ = R² = H).

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist der Rest R in der allgemeinen Formel (I) 9, 13 oder 17 Kohlenstoffatome auf, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn es sich um Estergemische handelt, in denen die Reste R die genannten Bedeutungen besitzen.

Besonders zweckmäßig rührt der Rest R in der allgemeinen Formel (I) von der Oxidierung eines weitgehend linear oligomerisierten n-Buten-Oligomeren mit einem Oligomerisationsgrad von 2 bis 4 her.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Polycarbonsäureestern der allgemeinen Formel (I) um Phthalsäureester oder Adipinsäureester mit C₉-und/oder C₁₃-Oxoalkoholen.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel enthalten mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I). Das Schmiermittel kann auch andere Komponenten enthalten, beispielsweise übliche Komponenten, z.B. Grundöle auf Mineralölbasis oder andere synthetische Schmiermittelkomponenten, beispielsweise Poly- α -olefine.

Die Ester der allgemeinen Formel I können entweder einzeln oder in Mischung untereinander eingesetzt werden.

Als Monoalkoholkomponente weisen die Polycarbonsäureester der allgemeinen Formel I bevorzugt den Nonyl- und Tridecylrest auf.

Die bei der Veresterung benutzten Alkohole R-OH (Nonyl- bzw. Tridecylalkohol), sind Isomerengemische, wie sie bei der Oxosynthese von entsprechenden Buten-Oligomeren, nämlich Octen und Dodecen (Buten-Dimer bzw. Buten-Trimer) anfallen.

Die Verwendung der Polycarbonsäureester der allgemeinen Formel I ist vorgesehen in Schmiermitteln. Hierbei kann es sich beispielsweise um Schmierstoffe (Schmieröle) für Triebwerke der Kfz-Motoren, um Kompressorenöle, hydraulische Flüssigkeiten, Isolierflüssigkeiten für elektrische Geräte, elektrische Kontaktöle, Schmierfette, Kettenschmierstoffe, Wärmeübertragungs-Flüssigkeiten, Vakuumpumpenöle, synthetische Faserschmierstoffe, Instrumentenöle, Rostschutzöle und Walzöle handeln. Sämtliche Anwendungen in Schmiermitteln, welche eine Schmierfunktion haben sind Gegenstand der Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonsäureester weisen gegenüber herkömmlichen Estern ein deutlich besseres Temperatur-Viskositätsverhalten, ausgedrückt durch einen deutlich höheren Viskositätsindex, auf. Ein wesentliches Anforderungskriterium an Schmieröle ist die Viskosität bei tiefen Temperaturen, d.h. z.B. bei 0 bis -30°C, wie sie in den Schmieröl-Spezifikationen gemäß SAE J 300 (April 1984) gefordert wird. Als Meßmethode für die Tieftemperaturviskosität dient die Methode aus DIN 51 377 (ASTM D 2606). Die Ergebnisse aus Viskositätsmessungen bei den erfindungsgemäßen Estern zeigen auch hier gegenüber herkömmlichen Estern gravierende anwendungstechnische Vorteile.

Außerdem haben die erfindungsgemäßen Ester einen wesentlich höheren Flammpunkt als Ester, die aus den bisher verwendeten Oxoalkoholen hergestellt wurden.

Auf Grund ihrer für den Anwendungszweck neuartigen chemischen Struktur und der Möglichkeit einer besseren destillativen Trennung der einzelnen Buten-Oligomeren (z.B. Abtrennung des Butendimer von Butentriemer bzw. Butentetramer) sind die Ester chemisch einheitlicher als z.B. Ester aus Oxoalkoholen, basierend auf herkömmlichem Propylentetramer (Isododecen).

Als Folge dessen weisen die erfindungsgemäßen Ester geringere Verdampfungsverluste (DIN 51 581) als herkömmliche Ester auf. Der nach DIN 51 581 gemessene Verdampfungsverlust ist neben den anderen anwendungstechnischen Grunddaten ein weiteres wesentliches Qualitätskriterium für die Eignung als Schmiermittelkomponente.

Die für die Oxoreaktion geeigneten Olefinoligomeren werden nach bekannten Verfahren hergestellt. So erhält man z.B. n-Buten-Dimere bzw. n-Buten-Trimere nach der Lehre in EP-A-143 703, EP-A-012 685, EP-A-00 24 971 und DE-A-31 17 864.

Dabei wird jeweils z.B. ein technisches Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen (Raffinat-II, enthaltend 60 bis 80 % n-Butene) katalytisch oligomerisiert. Die Ausbeute ist je nach Verfahrensbedingungen steuerbar. Man erhält z.B. ein Buten-Oligomerisat, welches zu 60 bis 90 % aus Buten-Dimer (Octen), zu 10 bis 30 % aus Buten-Trimier (Dodecen) und einen entsprechenden Rest an C_{12+} -Oligomeren besteht. Durch destillative Trennung des Roholigomerisats erhält man z.B. folgende Oligomerfraktionen, die sich zur Herstellung von Oxoalkoholen für eine Veresterung zu den erfindungsgemäßen Estern eignen:

1. Fraktion: Siedelage 118-122°C (Octenfraktion)
 2. Fraktion: Siedelage 200-220°C (Dodecenfraktion)
- Rückstand: Siedelage über 230°C.

Die analytische Untersuchung der Oligomeren zeigt, daß z.B. die Octenfraktion wie folgt zusammengesetzt ist:

- 55 bis 60 % Methylheptene
- 5 bis 7 % n-Octene
- Rest Dimethylhexene.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele weiter erläutert. Es werden jeweils die -schmiertechnischen Daten von herkömmlichen Estern mit den Daten der im erfindungsgemäßen Schmiermittel veredelten Estern verglichen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 zusammengefaßt:

40

45

50

55

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 2

Schmier technische Daten

| Produkt | Charakterisierung Produkt Ausgangs- olefin | Viskositäten (mPa·s) | | Viskositäts- index (VI) | Pour point (°C) | Flamm- punkt (°C) | Verdampfungs- verlust(J) |
|---------|--------------------------------------------------|----------------------|-------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | | -20°C | -25°C | | | | |
| 1 | a) d) | 900 | 1400 | 152 | -63 | 262 | 4 |
| 2 | a) e) | 1300 | 2300 | 135 | -57 | 235 | 5 |
| 3 | b) f) | <300 | 300 | 141 | -79 | 222 | 15 |
| 4 | c) g) | 300 | 600 | 130 | -66 | 221 | 15 |
| 5 | k) d) | 9800 | - | 60 | -37 | 265 | 2,5 |
| 6 | k) e) | 14700 | - | 75 | -32 | 260 | 3,0 |

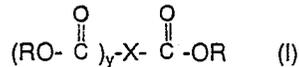
- a) Di-Isotridecyladipat
- b) Di-Isononyladipat
- c) Di-Isodecyladipat
- d) Trimerbuten
- e) Tetramerpropylen
- f) Dimerbuten
- g) Trimerpropylen
- h) erfingungsgemäß
- i) Vergleichsbeispiel
- j) Verdampfungsverlust nach Noack, DIN 51 581
- k) Di-Isotridecylphthalat
- l) Die untere Meßgrenze der Methode DIN 51 377 liegt bei Viskositäten von 300 mPas

Den Daten ist zu entnehmen, daß im Vergleich zu herkömmlichem Di-Isodecyladipat auf der Basis Trimerpropylen das erfindungsgemäß verwendete Di-Isononyladipat auf der Basis Dimerbuten einen vergleichbaren Flammpunkt und Verdampfungsverlust aufweist, obgleich es zwei CH₂-Gruppen weniger aufweist. Darüber hinaus besitzt es einen deutlich höheren Viskositätsindex und eine erheblich niedrigere Tieftemperaturviskosität als das bekannte Di-Isodecyladipat.

Ansprüche

10

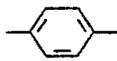
1. Verwendung von aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäureestern der allgemeinen Formel I



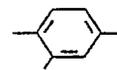
15 worin X einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest oder einen Arylenrest darstellt, R einen von der Oxidierung eines n-Buten-Oligomers herrührenden Rest bedeutet und y für 1 oder 2 steht, einzeln oder in Mischung in voll- oder teilsynthetischen Schmiermitteln.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X für einen Arylrest der Formeln

20



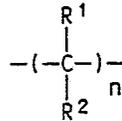
oder



steht.

25

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X für einen Rest der Formel



30

steht, worin R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkylreste stehen und n die Bedeutungen 2 bis 12 besitzt.

35

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R in der allgemeinen Formel I 9, 13 oder 17 Kohlenstoffatome aufweist.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R in der allgemeinen Formel I von der Oxidierung eines weitgehend linear oligomerisierten n-Buten-Oligomeren mit einem Oligomerisationsgrad von 2 bis 4 herrührt.

40

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Polycarbonsäureestern der allgemeinen Formel I um Phthalsäureester oder Adipinsäureester mit C₉- und/oder C₁₂-Oxoalkoholen handelt.

7. Schmiermittel, enthaltend mindestens einen Polycarbonsäureester der allgemeinen Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

45

8. Schmiermittel nach Anspruch 7, zusätzlich enthaltend Grundöle auf Mineralölbasis, sowie andere, übliche Schmiermittelkomponenten.

50

55