



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 272 575 B2**

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:
13.12.95

(51) Int. Cl.⁶: **C07C 69/33, C10M 105/38,
C10M 105/42**

(21) Anmeldenummer: **87118481.8**

(22) Anmeldetag: **14.12.87**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach
dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden
und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(54) **Hochviskose, neutrale Polyolester**

(30) Priorität: **22.12.86 DE 3643935**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.06.88 Patentblatt 88/26

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
16.09.92 Patentblatt 92/38

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung über den Einspruch:
13.12.95 Patentblatt 95/50

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
DE-B- 1 281 422 GB-A- 915 161
GB-A- 1 481 270 JP-A-53 102 307
JP-A-53 108 917 US-A- 3 000 917
US-A- 3 790 481 US-A- 4 175 045
US-A- 4 234 497

Tribologie und Schmierungstechnik, 32 (2),
1985, S. 75-78

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder: **Schmid, Karl-Heinz, Dr.**
Stifterstrasse 10

D-4020 Mettmann (DE)

Erfinder: **Ploog, Uwe, Dr.**

Haydnweg 6

D-5657 Haan (DE)

Erfinder: **Meffert, Alfred, Dr.**

Marie-Curie-Strasse 10

D-4019 Monheim (DE)

EP 0 272 575 B2

Beschreibung

Synthetische Ester, sogenannte Esteröle, haben in den letzten Jahren als hochwertige Schmieröle eine immer größer werdende Anwendung gefunden. So wurden zum Beispiel Diester von zweibasischen Carbonsäuren mit einwertigen Alkoholen, zum Beispiel Dioctylsebacat, oder auch Ester von Polyolen mit einbasischen Säuren wie Trimethylolpropantripelargonat als Schmiermittel für Flugzeugturbinen vorgeschlagen. Als Polyole werden dabei z.B. verwendet Trimethylolpropan, Neopentylglykol und/oder Pentaerythrit.

Die gute Eignung der synthetischen Ester als Schmiermittel ergibt sich daraus, daß sie gegenüber herkömmlichen Schmierölen auf Mineralölbasis ein günstigeres Viskositätstemperaturverhalten aufweisen und daß bei Einstellung vergleichbarer Viskositäten die Stockpunkte deutlich niedriger liegen.

Es besteht gleichwohl weiterhin ausgesprochenes Interesse an neuen synthetischen Esterkomponenten, die einen tiefliegenden Stockpunkt mit hoher Viskosität, einem guten Viskositätstemperaturverhalten, hoher Temperaturbeständigkeit, hohem Flammpunkt sowie bei hohen Temperaturen möglichst geringen Verdampfungsverlusten verbinden.

Die US-A-4 234 497 beschreibt Polyolester auf Basis von einem oder mehreren mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 8 Hydroxylgruppen, Isopalmitinsäure und einer oder mehreren Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen, die als Grundstock für synthetische Schmiermittel dienen. Als mehrwertiger Alkohol wird neben anderen auch Dipentaerythrit genannt; als Monocarbonsäuren kommen sowohl geradkettige als auch verzweigte in Frage. Diese Polyolester zeichnen sich unter anderem durch gute Viskositätseigenschaften sowie durch niedere Stockpunkte aus.

Die US-A-3 790 481 betrifft Ester oder Komplexester von Polyolen mit aliphatischen Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren.

Die GB-A1-915 161 beschreibt Komplexester aus neo-Glykolen, linearen Carbonsäuren und Dicarbonsäuren und ihre Verwendung als Schmiermittel.

Die JP-A-53/108917 und JP-A-53/102307 betreffen komplexe Ester, die durch Umesterung von Pentaerythrit mit Fettsäuremethylester und Veresterung mit Dicarbonsäuren erhältlich sind und ihre Verwendung als Schmiermittel.

Die US-A-3 000 917 betrifft komplexe Ester aus Polyolen, Dicarbonsäuren und linearen Carbonsäuren.

In Tribologie + Schmierstofftechnik, 32, 75 (1985) werden komplexe Ester aus Pentaerythrit, Dicarbonsäuren und Monocarbonsäuren referiert.

Ein Hinweis, daß Komplexester des Dipentaerythrits ein ausgewogenes Eigenschaftsbild zeigen und insbesondere geringe Verdampfungsverluste bei hohen Temperaturen aufweisen, ist den genannten Schriften nicht zu entnehmen.

Demgegenüber geht die vorliegende Erfindung von der Aufgabe aus, neue synthetische Polyolester zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere für, den Einsatz auf dem Gebiet der temperaturbelastbaren Schmieröle wie Getriebe- und Hydraulikölen sowie der Schmieröldispersionen beziehungsweise Schmierfette eignen und dabei auch den zuvor genannten Auswahlkriterien optimal angepaßt werden können.

Die technische Lösung dieser erfindungsgemäßen Aufgabenstellung geht von der Auswahl einer bestimmten Polyolkomponente als Hydroxylgruppen - Funktion für die Herstellung der Polyolester aus und verbindet dabei diese Auswahl auf der Seite der Hydroxylgruppenkomponente mit einer bestimmten Auswahl von ein- und mehrfunktionellen Carbonsäuren auf der Säureseite zur Herstellung der neuen synthetischen Polyolester.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend in einer ersten Ausführungsform synthetische Polyolester mit Schmieröleigenschaften auf Basis im wesentlichen neutraler Veresterungsprodukte von Dipentaerythrit mit verzweigten Monocarbonsäuren und ausgewählten Carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß Dipentaerythrit mit

a) verzweigten Fettsäuren im C-Kettenbereich von C₈ bis C₁₆ (Säuren der Klasse A) und

b) linearen Fettsäuren im C-Kettenbereich von C₈ bis C₁₄ (Säuren der Klasse B)

verestert ist und dabei zusätzlich beschränkte Mengen an Di- und/oder Tricarbonsäuren im C-Kettenbereich von C₆ bis C₅₄ (Säuren der Klasse C) enthält.

Unter Säuren der Klasse C sind Di- und/oder Tricarbonsäuren im C-Kettenbereich von C₆ bis C₅₄ unter Einschluß aromatischer und/oder paraffinischer cyclischer Carbonsäuren mit 2 bis 3 Säurefunktionen zu verstehen.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausgestaltung die Verwendung der neuen synthetischen Polyolester zur Herstellung von temperaturbelastbaren Getriebe- und Hydraulikölen sowie Schmieröldispersionen und/oder Schmierfetten.

Neben der erfindungsgemäßen Auswahl des Dipentaerythrits als zentrale Polyolkomponente für die Herstellung der erfindungsgemäßen neuen synthetischen Polyolester ist die Auswahl der zur Veresterung

eingesetzten monofunktionellen und in untergeordneten Mengen mitverwendeten polyfunktionellen Carbonsäurekomponenten von entscheidender Bedeutung. Die zur Veresterung eingesetzten Fettsäuren lassen sich in die nachfolgend aufgezählten Klassen A bis C unterteilen, wobei die Fettsäureklassen A und B Monocarbonsäuren betreffen, während die Säureklasse C, höherfunktionelle Carbonsäuren beinhaltet. Im einzelnen gelten hier die folgenden Angaben:

- Säuren der Klasse A: Verzweigte Fettsäuren im C-Kettenbereich von C₈ bis C₁₆, insbesondere 2-Ethyl-hexansäure, Isononansäure, Isodecansäure und/oder Isotridecansäure,
Säuren der Klasse B: Lineare Fettsäuren im C-Kettenbereich von C₈ bis C₁₄, bevorzugt im Bereich von C₈ bis C₁₀.

Die neuen synthetischen Polyolester der Erfindung enthalten als Fettsäurekomponenten verzweigte Fettsäuren aus der Klasse A und lineare Fettsäuren aus der Klasse B. Einzelheiten zu den dabei bevorzugten Mischungsverhältnissen werden im nachfolgenden noch angegeben.

Die zusammen mit den verzweigten (Klasse A) und linearen Fettsäuren (Klasse B) eingesetzten multifunktionellen Carbonsäuren sind in die Säureklasse C einzuordnen:

- Säuren der Klasse C: Di- und/oder Tricarbonsäuren im C-Zahlbereich von C₆ bis C₅₄, unter Ein-schluß aromatischer und/oder paraffinischer cyclischer Carbonsäuren mit 2 bis 3 Säurefunktionen. Besonders bevorzugt sind hier die Adipinsäure, die Trime-thyladipinsäure, die Azelainsäure und/oder die Sebacinsäure. Weitere geeig-ne und besonders bevorzugte polyfunktionelle Säuren dieser Klasse sind Di-oder Trimerfettsäuren aus der Polymerisation von ein- und/oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren im C-Bereich C₁₆ bis C₂₂. Weitere bevorzugte Säuren sind die Terephthalsäure, Trimellithsäure, und/oder Cyclohexancarbonsäure, die zur Herstellung der neuen synthetischen Polyolester als solche oder auch in Form ihrer Anhydride zum Einsatz kommen können.

Erfindungsgemäße synthetische Polyolester der genannten Art entsprechen bezüglich ihrer mengenmä-ßigen Definition an die Polyolester bildenden Reaktanten - insbesondere bezüglich der eingesetzten Carbonsäurekomponenten - den folgenden Definitionen, wobei sich die in folgenden angeführten Äquivalen-te an Säurekomponenten jeweils auf 1 Mol Dipentaerythrit - das heißt 6 Hydroxyl-Äquivalente - beziehen:

1. 4 bis 5,8 Äquivalente eines Gemisches von Säuren gemäß a) und b) mit 0,2 bis 2 Äquivalenten von

Fettsäuren der Klasse C,

wobei

Gemische aus 1 bis 4 Äquivalenten von verzweigten Fettsäuren der Klasse A und 2 bis 5 Äquivalente von linearen Fettsäuren der Klasse B Verwendung finden.

Im Sinne der Erfindung sind synthetische Polyolester der genannten Art mit möglichst geringen Säurezahlen bevorzugt, wobei insbesondere neutrale Ester oder solche mit einem beschränkten Überschuß an freien Hydroxylgruppen betroffen sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden bei der Herstellung der Ester auf 6 Äquivalente der eingesetzten Säuren beziehungsweise Säuregemische 6,0 bis 7,2 Äquivalente (entsprechend 1 bis 1,2 Mol) Dipentaerythrit verwendet. Bevorzugte Polyolester dieser Art zeigen Hydroxyl-zahlen im Bereich von 0 bis 25.

Erfindungsgemäß bevorzugte Ester haben weiterhin Viskositätswerte bei 40 °C im Bereich von 50 bis 1000 mm²/s und besitzen Stockpunkte im Bereich von etwa 0 bis -30 °C.

Aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität, geringsten Verdampfungsverlusten bei 250 °C und höher sowie Flammpunkten von ca. 300 °C stellen die erfindungsgemäßen netten Polyolester geeignete Träger-öle für temperaturbelastbare Schmieröldispersionen und Schmierfette dar und sind darüber hinaus wegen ihrer guten tribologischen Eigenschaften - z.B. einem ausgezeichneten Druckaufnahmevermögen - auch als Zusatzkomponenten oder im Alleineinsatz für Hydraulik- und Getriebeöle geeignet. Übliche Zusatzstoffe wie Oxidations- und Korrosionsinhibitoren, Dispergiermittel, Hochdruckzusätze, Antischaummittel, Metalldesakti-vatoren und andere Zusatzstoffe können in den üblichen wirksamen Mengen zugesetzt werden.

Beispiele

Allgemeine Arbeitsanweisungen zur Herstellung der Polyester

Herstellungsweise

Dipentaerythrit und das gewählte Fettsäuregemisch werden in Gegenwart von 0,5 % Zinnschliff bei 240 °C 6 bis 8 Stunden lang unter Abdestillation des bei der Reaktion gebildeten Wassers verestert. Gegen

Ende der Reaktion wird bei gleicher Temperatur, aber vermindertem Druck, weiterverestert. Nach dem Abkühlen auf 120 °C werden 1 Gewichtsprozent aktivierte Bleicherde zugesetzt, nochmals auf 200 °C erwärmt und überschüssige Monocarbonsäure im Vakuum abdestilliert. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch filtriert.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Beispiel	Dipentaerythrit (Äquivalente)	Fettsäuren (Äquivalente)	Stockpunkt °C	Viskosität mm ² /s bei 40 °C
1	6,4	1,0 Isononansäure 4,1 Caprylsäure 1,0 Trimellithsäure	- 8 °C	827
2	6,4	1,0 Isononansäure 4,5 Caprylsäure 0,6 Dimerfettsäure (Molekulargewicht 580)	- 20 °C	383

Nähere Einzelheiten zu den Produkteigenschaften der Polyolester gemäß Beispiel 3 sind im nachfolgenden zusammengefaßt.

Thermogravimetrische Analyse (Flüchtigkeit)

Die Temperatur-/Gewichtsanalyse gibt den Massenverlust der Substanz in Prozent an, der bei einer Erwärmung mit einem kontinuierlichen Temperaturanstieg von 20 °C pro Minute auftritt.

Beispiel 3

Kinematische Viskosität	bei 20 °C: bei 40 °C: bei 100 °C:	ca. 1800 mm ² /s ca. 440 mm ² /s ca. 35 mm ² /s
Viskositätsindex Stockpunkt		ca. 120 ca. - 30 °C
Thermogravimetrische Analyse (Substanzverlust bei kontinuierlicher Erwärmung mit 20 °C pro Minute)	bei 200 °C: bei 250 °C: bei 300 °C:	0 % 0 % 1 %

Flammpunkt (DIN ISO 2592): ca. 300 °C

Verschleißkennwerte

- a) Shell-Vierkugel-Apparat
VKA-Schweißkraft (DIN 51 350) Teil 2
ca. 1500 N
Kalottendurchmesser (DIN 51 350, Teil 3)
ca. 1,05 mm bei 600 N Belastung
- b) Optimol "SRV-Gerät"
Schweißkraft: ca. 400 N bei 100 °C
Reibungskoeffizient (μ) bei 100 °C und 100 N
min.: ca. 0,105
max.: ca. 0,129

SRV-Methode:

R. Schumann, ant. "Antriebstechnik"
19 (1980) Nr. 1 - 2

Patentansprüche

1. Synthetische Polyolester mit Schmieröleigenschaften auf Basis im wesentlichen neutraler Veresterungsprodukte von Dipentaerythrit mit verzweigten Monocarbonsäuren und ausgewählten Carbonsäuren, **dadurch gekennzeichnet**, daß Dipentaerythrit mit
 - a) verzweigten Fettsäuren im C-Kettenbereich von C₈ bis C₁₆ (Säuren der Klasse A) und
 - b) linearen Fettsäuren im C-Kettenbereich von C₈ bis C₁₄ (Säuren der Klasse B)
 verestert ist und dabei zusätzlich beschränkte Mengen an Di- und/oder Tricarbonsäuren im C-Kettenbereich von C₆ bis C₅₄ (Säuren der Klasse C) einkondensiert enthält.
2. Synthetische Polyolester nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Di- und/oder Tricarbonsäuren Adipinsäure und/oder Di- oder Trimerfettsäuren eingesetzt werden.
3. Synthetische Polyolester nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säurereste im Polyester in den folgenden Äquivalentverhältnissen vorliegen - jeweils bezogen auf die 6 Hydroxyläquivalente des Dipentaerythrits bei wenigstens stöchiometrischen Verhältnissen von Hydroxyl-Säuregruppen - 4 bis 5,8 Äquivalente von Gemischen von Säuren der Klassen A und B mit 0,2 bis 2 Äquivalenten von Säuren der Klasse C, wobei im Polyester Äquivalentverhältnisse von 1 bis 4

Äquivalenten an Säureresten der Klasse A auf 2 bis 5 Äquivalente an Säureresten der Klasse B vorliegen.

4. Synthetische Polyolester nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine OH-Zahl bis 25 bei einem Dipentaerythrit-Überschuß bis 0,2 Mol/Mol vollverestertem Dipentaerythrit aufweisen.
5. Synthetische Polyolester nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Viskositätswerte bei 40 °C im Bereich von 50 bis 1000 mm²/s und Stockpunkte im Temperaturbereich von 0 bis -30 °C aufweisen.
6. Verwendung der synthetischen Polyolester nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von temperaturbelastbaren Schmieröldispersionen und/oder Schmierfetten.

Claims

1. Synthetic polyol esters with lubricating oil properties based on substantially neutral esterification products of dipentaerythritol with branched monocarboxylic acids and selected carboxylic acids, characterized in that dipentaerythritol is esterified with
 - a) branched C₈₋₁₆ fatty acids (class A acids) and
 - b) linear C₈₋₁₄ fatty acids (class B acids)
 and additionally contains limited quantities of C₆₋₅₄ di- and/or tricarboxylic acids (class C acids) incorporated by condensation.
2. Synthetic polyol esters as claimed in claim 1, characterized in that adipic acid and/or di- or trimer fatty acids are used as the di- and/or tricarboxylic acids.
3. Synthetic polyol esters as claimed in claims 1 and 2, characterized in that the acid residues are present in the polyester in the following equivalent ratios based on the 6 hydroxyl equivalents of the dipentaerythritol for at least stoichiometric ratios of hydroxyl to acid groups: from 4 to 5.8 equivalents of mixtures of class A and class B acids with 0.2 to 2 equivalents of class C acids, equivalent ratios of 1 to 4 equivalents of class A acid residues to 2 to 5 equivalents of class B acid residues being present in the polyester.
4. Synthetic polyesters as claimed in claims 1 to 3, characterized in that they have an OH value of up to 25 for a dipentaerythritol excess of up to 0.2 mol/mol fully esterified dipentaerythritol.
5. Synthetic polyol esters as claimed in claims 1 to 4, characterized in that they have viscosity values at 40 °C of from 50 to 1000 mm²/s and pour points of from 0 to -30 °C.
6. The use of the synthetic polyol esters claimed in claims 1 to 5 for the production of temperature-stable lubricating oil dispersions and/or lubricating greases.

Revendications

1. Esters de polyols synthétiques ayant des propriétés d'huile de graissage à base de produit d'estérification essentiellement neutres de dipentaérythrite avec des acides monocarboxyliques ramifiés et des acides carboxyliques choisis, caractérisés en ce que la dipentaérythrite est estérifiée par :
 - a) des acides gras ramifiés dans la zone de chaîne carbonée allant de C₈ à C₁₆ (acides de la classe A), et,
 - b) des acides gras linéaires dans la zone de chaîne carbonée allant de C₈ à C₁₄ (acides de la classe B)
 et pour cela renferme inclus par condensation en supplément des quantités limitées d'acides di- et/ou tricarboxyliques dans la zone des chaînes carbonées allant de C₆ à C₅₄ (acides de la classe C).
2. Esters de polyols synthétiques selon la revendication 1, caractérisé en ce que comme acides di- et/ou tricarboxyliques on met en oeuvre de l'acide adipique et/ou des acides gras di- ou trimères.

3. Esters de polyols synthétiques selon les revendications 1 et 2, caractérisés en ce que les restes acides dans le polyester se présentent dans les rapports équivalents suivants, à chaque fois rapporté aux six équivalents hydroxyle de la dipentaérythrite pour des rapports au moins stoechiométriques des groupes hydroxyle/acide, 4 à 5,8 équivalents de mélanges d'acides des classes A et B avec 0,2 à 2 équivalents d'acides de la classe C, dans lesquels dans le polyester les rapports en équivalents se situent de 1 à 4 équivalents en radicaux acide de classe A pour 2 à 5 équivalents en radicaux acide de classe B.
4. Esters de polyols synthétiques selon les revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils possèdent un indice d'HO allant jusqu'à 25 pour un excès de dipentaérythrite, allant jusqu'à 0,2 mol/mol de dipentaérythrite pleinement estérifiée.
5. Esters de polyols synthétiques selon les revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils possèdent des valeurs de viscosité à 40 °C dans la zone allant de 50 à 1000 mm²/s et des points de solidification dans la zone allant de 0 ° à -30 ° C.
6. Utilisation des esters de polyols synthétiques selon les revendications 1 à 5 pour la fabrication de dispersions d'huile de graissage et/ou de graisses de lubrification que l'on peut soumettre à des contraintes thermiques.