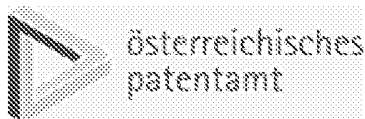


(19)



(10)

AT 518447 B1 2017-12-15

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 50262/2016
(22) Anmeldetag: 30.03.2016
(45) Veröffentlicht am: 15.12.2017

(51) Int. Cl.: **C07C 67/08** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
CN 104592015 A
KR 20130005367 A
WO 2014076747 A1
WO 2013129908 A1
JP 2016013989 A
DE 10207746 A1

(73) Patentinhaber:
Minebea Co., Ltd.
4106-73 Oaza-Miyota (JP)

(72) Erfinder:
Walden Nicholas Dr.
78050 Villingen-Schwenningen (DE)

(74) Vertreter:
Gibler & Poth Patentanwälte KG
Wien

(54) VERFAHREN ZUR SYNTHESE VON ESTERÖLEN

(57) Bei einem Verfahren zur Synthese von Esterölen durch Umsetzen eines Dialkohols mit einer Monocarbonsäure bzw. eines Monoalkohols mit einer Dicarbonsäure in lösemittelfreier Reaktion unter Verwendung heterogener Zinnkatalysatoren, wobei ein Inertgasstrom kontinuierlich über und/oder durch die Reaktionslösung hindurch geleitet wird, wird vorgeschlagen, dass der Inertgasstrom zunächst über die Reaktionslösung geleitet wird, bis die Wasserentwicklung nachlässt, und zur Vervollständigung der Reaktion das Gaseinleitungsrohr in die Reaktionslösung eingetaucht und der Inertgasstrom durch die Reaktionslösung hindurch geleitet wird.

AT 518447 B1 2017-12-15

Beschreibung

VERFAHREN ZUR SYNTHESE VON ESTERÖLEN

[0001] Esteröle werden in vielfältiger Weise industriell eingesetzt, beispielsweise als Basisöle für Schmiermittel, insbesondere Schmiermittel für fluiddynamische Lager, wie sie z.B. in Motoren für Festplattenlaufwerke und Lüfter eingesetzt werden.

[0002] Esteröle werden hauptsächlich durch Umsetzung eines Dialkohols und einer Monocarbonsäure bzw. eines Monoalkohols und einer Disäure hergestellt. Dabei finden vor allem zwei Verfahren Anwendung, nämlich zum einen die azeotrope Destillation mittels z.B. Toluol als Lösemittel unter Säurekatalyse und zum anderen die lösemittelfreie Synthese unter Verwendung von heterogenen Zinnkatalysatoren.

[0003] Es hat sich gezeigt, dass diese aus dem Stand der Technik bekannten Synthesen diverse Nachteile mit sich bringen.

[0004] Die azeotrope Destillation ist einfach durchzuführen, und die Reaktion läuft sehr schnell ab. Allerdings bleiben auch nach der Aufarbeitung noch Spuren des Säurekatalysators, wie bspw. Schwefelsäure oder Methansulfonsäure, selbst nach Waschen mit stark alkalischer wässriger Lösung im Öl zurück, was sich insbesondere beim Einsatz für die oben genannten Zwecke - negativ auf solche Eigenschaften wie Oxidationsstabilität, Hydrolysestabilität und Reibungswerte auswirkt.

[0005] Diese Nachteile können zu einem Großteil durch die lösungsmittelfreie Synthese unter Verwendung von heterogenen Zinnkatalysatoren vermieden werden. Allerdings müssen diese Reaktionen unter Vakuum durchgeführt werden, um eine effektive Entfernung des entstehenden Reaktionswassers zu gewährleisten. Da jedoch bei der Herstellung von Esterölen häufig Edukte mit einem relativ niedrigen Siedepunkt eingesetzt werden und andererseits die Reaktion mit Zinnkatalysatoren Temperaturen von mindestens 140 bis 160 °C benötigt, besteht die Gefahr, dass durch Anlegen eines Vakuums in erheblichem Maße auch Edukte abdestilliert werden, was sich negativ auf die Ausbeute der Reaktion auswirkt.

[0006] Die CN 104592015 A beschreibt die Veresterung von Sebacinsäure mit 2-Ethylhexanol mit Zinnoxid als Katalysator und unter Einleiten von Stickstoffgas, wobei die Einleitung eines Lösungsmittels nicht beschrieben ist.

[0007] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, bei einer lösemittelfreien Synthese von Esterölen unter Verwendung von heterogenen Zinnkatalysatoren eine übermäßige Schaumbildung zu vermeiden und zu verhindern, dass am Anfang der Reaktion die leichtflüchtigeren Edukte mitgerissen werden, sowie eine im Wesentlichen vollständige Umsetzung der Reaktion unter Entfernung letzter Wasserspuren zu erzielen.

[0008] Erfindungsgemäße wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Synthese von Esterölen durch Umsetzen eines Dialkohols mit einer Monocarbonsäure bzw. eines Monoalkohols mit einer Dicarbonsäure in lösemittelfreier Reaktion unter Verwendung heterogener Zinnkatalysatoren, wobei ein Inertgasstrom kontinuierlich über und/oder durch die Reaktionslösung hindurch geleitet wird, wobei der Inertgasstrom zunächst über die Reaktionslösung geleitet wird, bis die Wasserentwicklung nachlässt, und zur Vervollständigung der Reaktion das Gaseinleitungsrohr in die Reaktionslösung eingetaucht und der Inertgasstrom durch die Reaktionslösung hindurch geleitet wird.

[0009] Bevorzugt wird als Inertgas Stickstoff, ein oder mehrere Edelgase oder eine Mischung davon verwendet.

[0010] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Inertgasstrom unter Erhöhung der Reaktionstemperatur durch die Reaktionslösung hindurch geleitet.

[0011] Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren das Reaktionswasser sehr effektiv aus der Reaktion entfernt werden kann. Obwohl es möglich

ist, den Inertgasstrom sowohl über als auch direkt in die Lösung zu leiten, hat es sich als besonders bevorzugt herausgestellt, wenn am Anfang der Reaktion das Inertgas zunächst über die Oberfläche geleitet wird, um eine übermäßige Schaumbildung zu vermeiden und zu verhindern, dass am Anfang der Reaktion die leichtflüchtigeren Edukte mitgerissen werden, und gegen Ende der Reaktion das Gas durch die Reaktionslösung hindurch geleitet wird, um auch noch letzte Wasserspuren zu entfernen und eine vollständige Umsetzung der Reaktion zu erzielen.

[0012] Darüber hinaus verhindert die Verwendung eines Inertgasstromes auch sehr effektiv die Oxidation des Esteröls schon während der Synthese.

[0013] Grundsätzlich kann das erfindungsgemäße Syntheseverfahren mit jeder Art von Dialkohol und Monocarbonsäure bzw. Monoalkohol und Dicarbonsäure durchgeführt werden. Dabei zeigen sich die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens dann besonders deutlich, wenn eines der Edukte (üblicherweise der Alkohol) einen relativ niedrigen Siedepunkt aufweist, wie bspw. 3-Methyl-1,5-pentandiol (Siedepunkt: 128°C bei 5 mbar), das bspw. mit Nonansäure zu einem bevorzugten Esteröl zur Verwendung als Basisöl in fluiddynamischen Lagern umgesetzt werden kann. Eine andere bevorzugte Eduktkombination für denselben Verwendungszweck ist 2-Ethylhexanol (Siedepunkt: 183,5 °C) und Sebacinsäure.

[0014] Als Inertgas wird bevorzugt Stickstoff verwendet. Es können aber auch andere Inertgase wie bspw. Edelgase zum Einsatz kommen.

[0015] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus dem nachfolgenden Synthesebeispiel.

BEISPIEL

[0016] 1 mol eines Dialkohols (z.B. 3-Methyl-1,5-pentandiol) bzw. eine Dicarbonsäure (z. B. Sebacinsäure), 2 mol einer Monocarbonsäure (z. B. Nonansäure) bzw. eines Monoalkohols (z.B. 2-Ethylhexanol) und 0,25 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Ansatzes) eines Zinnkatalysators (z. B. Zinn(II)-oxalat oder Zinn(II)-oxid) werden in einem Dreihalskolben mit Innenthermometer, Destillationsbrücke und Gaseinleitungsrohr vorsichtig auf 140 °C erhitzt. Dabei wird zunächst ein kontinuierlicher Stickstoffstrom über die Reaktionslösung durch den Kolben geleitet. Mit Einsetzen der Wasserentwicklung wird die Temperatur konstant gehalten, bis die Wasserentwicklung nachlässt. Anschließend wird vorsichtig unter einem konstanten Stickstoffstrom weiter auf 200 - 220 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wird das Gaseinleitungsrohr in die Reaktionslösung eingetaucht und die Reaktion solange fortgesetzt, bis kein Wasser mehr überdestilliert. Im Anschluss wird der Ansatz langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei weiterhin kontinuierlich ein Stickstoffstrom durch den Kolben geleitet wird. Nach Erreichen der Raumtemperatur wird der Katalysator abfiltriert und das Esteröl mittels Vakuumdestillation gereinigt.

[0017] Die in der vorstehenden Beschreibung und in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Synthese von Esterölen durch Umsetzen eines Dialkohols mit einer Monocarbonsäure bzw. eines Monoalkohols mit einer Dicarbonsäure in lösemittelfreier Reaktion unter Verwendung heterogener Zinnkatalysatoren, wobei ein Inertgasstrom kontinuierlich über und/oder durch die Reaktionslösung hindurch geleitet wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Inertgasstrom zunächst über die Reaktionslösung geleitet wird, bis die Wasserentwicklung nachlässt, und zur Vervollständigung der Reaktion das Gaseinleitungsrohr in die Reaktionslösung eingetaucht und der Inertgasstrom durch die Reaktionslösung hindurch geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Inertgasstrom unter Erhöhung der Reaktionstemperatur durch die Reaktionslösung hindurch geleitet wird.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Inertgas Stickstoff, ein oder mehrere Edelgase oder eine Mischung davon verwendet wird.

Hierzu keine Zeichnungen