



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 693 33 826 T2** 2006.05.04

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 640 681 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **693 33 826.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **94 116 998.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.04.1993**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.03.1995**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **08.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.05.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C10M 137/12** (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

10990392 28.04.1992 JP

(73) Patentinhaber:

Tonen Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Takehisa, Sato, Ohi-machi, Saitama 354, JP;
Toshiaki, Kuribayashi, Ohi-machi, Saitama 354,
JP; Hironari, Ueda, Ohi-machi, Saitama 354, JP**

(54) Bezeichnung: **Schmierölzusammensetzung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein eine Schmierölszusammensetzung, beispielsweise Kältemaschinenschmieröl, viskoses Kupplungsschmieröl, Getriebeöl, Öl für eine mechanische Druckerhöhungspumpe, Stoßdämpferöl, Turbomolekularpumpenlageröl und Riemenzugsöl, die ausgezeichnete Stabilität gegenüber Hydrolyse, Wärme und Oxidation sowie Schmiereigenschaften besitzt, insbesondere eine Kältemaschinenschmierölszusammensetzung, die ausgezeichnete Stabilität gegenüber Hydrolyse, Wärme und Oxidation sowie Schmiereigenschaften besitzt und mit fluorhaltigem Kältemittel vom chlorfreien Typ gut verträglich ist.

[0002] Bis heute sind Chlor enthaltende Kältemittel wie R11 (CCl_3F), R12 (CCl_2F_2), R123 (CF_3CHCl_2) und R22 (CHClF_2) als Kältemittel für Kältemaschinenanlagen verwendet worden. In den letzten Jahren, in denen die Entwicklung von Flon-Ersatzstoffen in Anbetracht von Umweltproblemen ein dringendes Anliegen war, haben jedoch chlorfreie, Fluor enthaltende Kältemittel wie 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a), Difluormethan (R32) und 1,1,2,2,2-Pentafluorethan (R125) weite Beachtung gefunden. Es ist ferner vorgeschlagen worden, als Kältemaschinenöl Polyalkylenglykol- oder Esteröle zu verwenden, die mit diesen Kältemitteln (R134a, R32, R125 usw.) verträglich sind. Wenn der Nutzeffekt der Kältemaschinenanlage zunimmt, wird von einem solchen Kältemaschinenöl nun gefordert, dass es eine erhöhte Wärmestabilität aufweist, und zu diesem Zweck werden Ester- oder Polyalkylenglykolöle verwendet, die ausgezeichnete Stabilität aufweisen. Jedoch sind diese Ester- oder Polyalkylenglykolöle noch weniger als zufriedenstellend, weil sie in Gegenwart von kleinen Mengen Wasser oder Luft hydrolysieren oder oxidieren, was zu einer Erhöhung der Säurezahl führt. Ihre Stabilitätserhöhung kann durch den Einbau einer Epoxyverbindung in sie erreicht werden, das resultierende Öl wird jedoch im Hinblick auf die Verträglichkeit mit Kältemitteln oder die Stabilität ungenügend, obwohl dies in Abhängigkeit von der Struktur der Epoxyverbindung variiert.

[0003] Im Fall von herkömmlichen Chlor enthaltenden Kältemitteln besteht keine Notwendigkeit, sich besondere Gedanken über ihre Schmiereigenschaften zu machen, weil sie selbst gewisse Schmiereigenschaften besitzen. Bei chlorfreien, Fluor enthaltenden Kältemitteln ist es jedoch wegen des Fehlens von Schmiereigenschaften erforderlich, die Schmiereigenschaften zu verbessern. Es ist bekannt, einen Schmierstoff wie Tricresylphosphat in Kältemaschinenschmieröle einzubringen, jedoch tritt dabei das Problem auf, dass das resultierende Schmieröl darin versagt, seine eigenen Schmiereigenschaften nicht ausreichend entwickeln kann, wenn es tatsächlich mit einem Fluor enthaltenden Kältemittel vom chlorfreien Typ verwendet wird.

[0004] Ein allgemeines Ziel der Erfindung ist es, eine Schmierölszusammensetzung bereitzustellen, die in der Stabilität gegenüber Hydrolyse, Wärme und Oxidation sowie in den Schmiereigenschaften noch besser ist, und ein spezielles Ziel der Erfindung ist es, eine Kältemaschinenschmierölszusammensetzung, die mit einem Fluor enthaltenden Kältemittel vom chlorfreien Typ verwendet wird, bereitzustellen, die in der Stabilität, gegenüber Hydrolyse und Wärme, insbesondere, gegenüber Oxidation, sowie in den Schmiereigenschaften noch besser ist und die mit dem Kältemittel besser verträglich ist.

[0005] Phosphorhaltige Zusammensetzungen für Kühlsysteme sind z.B. aus der WO-A-91/18073 bekannt.

[0006] Die vorliegende Erfindung stellt eine Schmierölszusammensetzung gemäß dem Wortlaut der unabhängigen Ansprüche 1 und 2 zur Verfügung.

[0007] Somit liefert die vorliegende Erfindung erfolgreich eine Schmierölszusammensetzung, die in der Stabilität gegenüber Hydrolyse, Wärme und Oxidation viel besser ist als jemals zuvor.

[0008] Die vorliegende Erfindung stellt ferner eine Schmierölszusammensetzung zur Verfügung, die ein Schmierölbasismaterial umfasst, das 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% Additiv vom Phosphonatyp mit der folgenden allgemeinen Formel (2) enthält:



in der R₁ oder R₂ ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- und Hydroxyalkylgruppen, die einen Substituenten aufweisen können oder nicht, und wobei zwei R₂-Gruppen miteinander identisch sein können oder nicht.

[0009] Die Schmierölzusammensetzung mit dem in sie eingebrachten Additiv vom Phosphonattyp zeigt besonders ausgezeichnete Schmiereigenschaften, wenn sie in sauerstofffreier Atmosphäre verwendet wird, wie im Fall eines gleitenden Teils in Kältemaschinenanlagen festgestellt worden ist. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass bis jetzt verwendete Schmierstoffe vom Phosphittyp, wie Tricresylphosphit, unter solchen Bedingungen kaum Schmiereigenschaften zeigen. Obwohl der genaue Grund noch zu klären ist, scheint es, dass bei der Wirksamkeit ein großer Unterschied besteht, wenn der Schmierstoff in Luft ist und wenn er in einem Kältemittel ist. Dies ist deshalb so, weil eine durch Reibung auf dem gleitenden Teil gebildete frische Metalloberfläche in Luft unmittelbar mit einem Oxidfilm bedeckt wird, eine frische Metalloberfläche, die durch Reibung auf dem gleitenden Teil in dem Kältemittel gebildet wird, jedoch für eine längere Zeitdauer intakt bleibt, weil das Kältemittel eine sauerstofffreie Atmosphäre bildet. Als Ergebnis der Untersuchungen der Verschleißfestigkeit des gleitenden Teils, wenn es in einer sauerstofffreien Atmosphäre platziert ist, ist nun gefunden worden, dass ein Schmieröl, das ein Additiv vom Phosphonattyp enthält, in einer sauerstofffreien Atmosphäre ausgezeichnete Schmiereigenschaften zeigen kann.

[0010] Diese Schmierölzusammensetzung ist wegen überragender Reaktivität mit einer Säure oder Wasser im Bezug auf die Stabilität gegenüber Hydrolyse, Wärme und Oxidation sowie in den Schmiereigenschaften verbessert.

[0011] Darüber hinaus ist jede der bereits genannten erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen dadurch gekennzeichnet, dass das Schmierölbasismaterial Ester- oder Polyetheröl mit einer Viskosität im Bereich von 10 m²/s bis 500 m²/s bei 40°C ist, sowie dadurch, dass sie eine Kältemaschinenölzusammensetzung ist.

[0012] Die erfindungsgemäße Kältemaschinenölzusammensetzung ist in Bezug auf die Stabilität gegenüber Hydrolyse, Wärme und Oxidation sowie in den Schmiereigenschaften deutlich verbessert und in der Verträglichkeit mit einem Kältemittel aus aliphatischem Kohlenwasserstoff vom Fluortyp, das kein Chloratom enthält, in der Verträglichkeit ausgezeichnet.

[0013] Es wird nun auf das Schmierölbasismaterial in den erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen Bezug genommen.

[0014] Als das Schmierölbasismaterial können synthetische Öle verwendet werden.

[0015] Die verwendbaren synthetischen Öle schließen Polyolester (Esteröle) ein, wie sie in den unabhängigen Ansprüchen 1 und 2 definiert sind.

[0016] Die Esteröle schließen die folgenden Klassen von Polyolestern ein.

(1) Polyester aus aliphatischen mehrwertigen Alkoholen mit linearen oder verzweigten Fettsäuren, wobei die mehrwertigen Alkohole ausgewählt sind aus Trimethylolpropan, Ditrithylolpropan, Trimethylolethan, Ditrithylolethan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, und Tripentaerythrit. Von den Fettsäuren seien diejenigen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen erwähnt, vorzugsweise Propansäure, Butansäure, Valeriansäure, Hexansäure, Octansäure, Nonansäure, Decansäure, Dodecansäure, Isovaleriansäure, Neopentansäure, 2-Methylbutansäure, 2-Ethylbutansäure, 2-Methylhexansäure, 2-Ethylhexansäure, Isooctansäure, Isononansäure, Isodecansäure, 2,2'-Dimethyloctansäure, 2-Butyloctansäure und 3,5,5-Trimethylhexansäure.

[0017] Partialester von aliphatischen mehrwertigen Alkoholen mit linearen oder verzweigten Fettsäuren können ebenfalls verwendet werden.

[0018] Die aliphatischen mehrwertigen Alkohole sind ausgewählt aus Trimethylolpropan, Ditrithylolpropan, Trimethylolethan, Ditrithylolethan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Tripentaerythrit sein. Von den Fettsäuren seien diejenigen mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Propansäure, Butansäure, Valeriansäure, Hexansäure, Heptansäure, Octansäure, Nonansäure, 2-Methylhexansäure, 2-Ethylhexansäure, Isooctansäure, Isononansäure, Isodecansäure, 2,2'-Dimethyloctansäure, 2-Butyloctansäure und 3,5,5-Trimethylhexansäure erwähnt.

[0019] Am meisten bevorzugt sind die Ester der aliphatischen mehrwertigen Alkohole mit linearen oder verzweigten Fettsäuren diejenigen von Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Tripentaerythrit mit Fettsäuren mit 5 bis 12, vorzugsweise 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, z.B. Valeriansäure, Hexansäure, Heptansäure, 2-Methylhexansäure, 2-Ethylhexansäure, Isooctansäure, Isononansäure, Isodecansäure, 2,2'-Dimethyloctansäure, 2-Butyloctansäure oder deren Mischungen.

[0020] Diese Partialester können durch die Reaktion einer als geeignet bestimmten Anzahl von Molen des aliphatischen mehrwertigen Alkohols mit einer als geeignet bestimmten Anzahl von Molen der Fettsäure erhalten werden.

(2) Komplexe Ester aus Partialestern von aliphatischen mehrwertigen Alkoholen mit linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen und linearen oder verzweigten aliphatischen, zweibasigen Säuren oder aromatischen, zweibasigen Säuren können ebenfalls verwendet werden.

[0021] Als solche aliphatischen mehrwertigen Alkohole können z.B. Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit verwendet werden.

[0022] Als Fettsäuren mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen können z.B. Propansäure, Butansäure, Isobutansäure, Valeriansäure, Hexansäure, Heptansäure, Octansäure, Nonansäure, Decansäure, Dodecansäure, 2-Methylhexansäure, 2-Ethylhexansäure, Isooctansäure, Isononansäure, Isodecansäure, 2,2'-Dimethyloctansäure, 2-Butyloctansäure und 3,5,5-Trimethylhexansäure verwendet werden.

[0023] Für diese komplexen Ester ist es erwünscht, Fettsäuren mit 5 bis 7, vorzugsweise 5 bis 6, Kohlenstoffatomen zu verwenden.

[0024] Als solche Fettsäuren können Valeriansäure, Hexansäure, Isovaleriansäure, 2-Methylbutansäure, 2-Ethylbutansäure oder ihre Mischungen verwendet werden. In dieser Hinsicht ist es bevorzugt, dass die Fettsäuren, die aus 5 Kohlenstoffatomen und 6 Kohlenstoffatomen bestehen, in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 90 bis 90 : 10 für die Verwendung zusammengemischt werden.

[0025] Als solche aliphatischen zweibasigen Säuren, die mit solchen Fettsäuren zur Veresterung mit mehrwertigen Alkoholen verwendet werden, können z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Tridecandisäure, Carboxyoctadecansäure, Carboxymethyloctadecansäure und Docosandisäure verwendet werden. Zum Beispiel können als aromatische zweibasige Säuren Phthalsäure und Isophthalsäure, als aromatische dreibasige Säuren Trimellitsäure und als aromatische vierbasige Säure Pyromellitsäure verwendet werden.

[0026] Für die Veresterungsreaktion können der mehrwertige Alkohol und die aliphatische oder aromatische zweibasige Säure zunächst miteinander bei einem gegebenen Verhältnis für teilweise Veresterung reagieren gelassen werden. Dann kann der resultierende Partialester mit der Fettsäure reagieren gelassen werden. Alternativ können die zweibasige Säure und die Fettsäure in umgekehrter Reihenfolge verwendet werden, oder Mischungen solcher Säuren können für die Veresterung verwendet werden.

[0027] Es kann von Estern Gebrauch gemacht werden, die durch die Veresterung von Addukten von mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan mit 1 bis 10 Molen Alkylenoxiden mit z.B. Propionsäure, Valeriansäure, Hexansäure, Heptansäure, Octansäure, Nonansäure, Decansäure, Dodecansäure, 2-Methylhexansäure, 2-Ethylhexansäure, Isooctansäure, Isononansäure, Isodecansäure, 2,2'-Dimethyloctansäure und 2-Butyloctansäure erhalten worden sind.

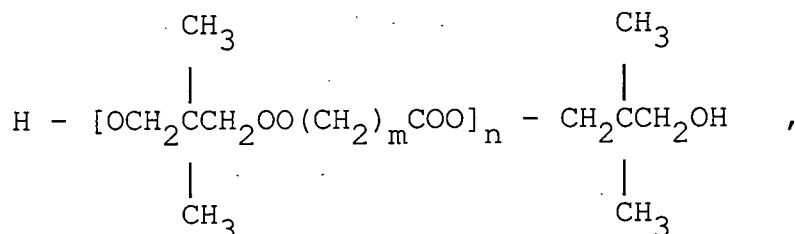
[0028] Als Fettsäuren, die die organischen Carboxylate bilden, können lineare oder verzweigte Fettsäuren verwendet werden. Jedoch ist es bevorzugt, verzweigte Fettsäuren zu verwenden, weil sie einen größeren Beitrag zur Stabilität gegenüber Hydrolyse liefern.

[0029] Die oben genannten organischen Carboxylate können allein verwendet werden. Es ist jedoch bevorzugt, sie in Kombination von zwei oder mehreren zur Viskositätssteuerung zu verwenden, in Abhängigkeit von den Verwendungszwecken.

[0030] Im Falle eines organischen Carboxylats vom komplexen Typ (2) mit hoher Viskosität, z.B., kann seine Viskositätssteuerung in Abhängigkeit von den Verwendungszwecken erreicht werden, indem man ein Esteröl von aliphatischem mehrwertigen Alkohol mit einer Fettsäure mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen, das eine Viskosität von bis zu 120 mm²/s bei 40°C aufweist, verwendet. Auf der anderen Seite ist es im Falle eines organischen Carboxylats mit einer niedrigen Viskosität bevorzugt, für dessen Viskositätssteuerung ein Polymer zuzusetzen. Das verwendete Polymer hat vorzugsweise eine Viskosität von 500 mm²/s oder höher, wie bei 40°C gemessen.

[0031] Als solche Polymere können z.B. Polyalkylmethacrylate (wobei die Alkylgruppe 4 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist), Polyalkylenglykole (z.B. Copolymere, die aus Polypropylen- oder Polyethylenglykolkomponenten und Polypropylenglykolkomponenten oder Polypropylenglykolkomponenten und Polytetramethylenglykol-

komponenten bestehen) und Polyester, die aus Neopentylglykol und aliphatischer zweibasiger Säure mit der folgenden Formel:

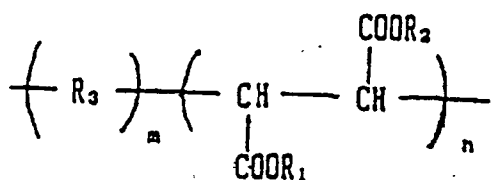


in der m eine ganze Zahl von 1 bis 20 und n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, verwendet werden.

[0032] Die Menge an zugesetztem Polymer, obwohl nicht kritisch, falls ein Esteröl mit der gewünschten Viskosität erhältlich ist, liegt gewöhnlich im Bereich von 1 Gew.-% bis 99 Gew.-%.

[0033] Andere Ester wie Fumaratpolymere können ebenfalls verwendet werden.

[0034] Die Fumaratpolymere sind Fumarathomopolymere oder -Copolymere von Fumaraten mit ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und haben die folgende allgemeine Formel:



in der R₁ und R₂ identisch miteinander oder verschieden voneinander sein können und jedes für eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Allylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder eine Polyalkylenoxidgruppe, die an den Enden substituiert sein kann oder nicht substituiert sein kann, steht, R₃ eine Alkylgruppe, eine unsubstituierte Alkylgruppe oder eine Alkylenoxidgruppe wiedergibt, mit der Maßgabe, dass R₃ insgesamt 50 Mol% oder weniger ausmacht, m eine ganze Zahl größer als 0 ist und n eine ganze Zahl von 1 oder mehr ist, vorzugsweise 1 bis 12. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass beide Enden des durch die obige Formel wiedergegebenen Copolymers Reste sind, die für die Polymerisationsreaktion verwendet werden und der Einfachheit halber nicht wiedergegeben sind.

[0035] Beispielhaft seien Esteroligomere von z.B. Diethylfumarat und Dibutylfumarat erwähnt.

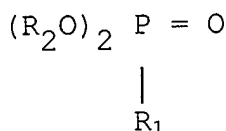
[0036] Im Falle einer Kältemaschinenölszusammensetzung wird ein Esteröl mit einer Viskosität im Bereich von 10 m²/s bis 500 m²/s bei 40°C verwendet. Das Esteröl kann allein oder im Gemisch mit einem Mineralöl oder anderen synthetischen Kältemaschinenöl verwendet werden. Es ist bevorzugt, dass das Esteröl 10 Gew.-% bis 100 Gew.-% des gemischten Öls ausmacht. Es sei hier angemerkt, dass das gemischte Öl, wenn es weniger als 10 Gew.-% des Esteröls enthält, in Bezug auf Verträglichkeit mit Kältemitteln, insbesondere bei erhöhten Temperaturen unbefriedigend wird.

[0037] Die Schmierölbasismaterialien besitzen eine Viskosität im Bereich von 10 m²/s bis 500 m²/s bei 40°C, und können allein oder im Gemisch verwendet werden.

[0038] Im Falle von Kältemaschinenschmieröl wird vorzugsweise das Ölbasismaterial, das hauptsächlich aus Esteröl mit einer Viskosität, die im Bereich von 10 mm²/s bis 500 mm²/s bei 40°C, liegt, zusammengesetzt ist, als das synthetische Öl verwendet. Das Esteröl kann in Kombination mit Mineralöl oder synthetischem Schmieröl verwendet werden. In diesem Zusammenhang ist es bevorzugt, dass das Esteröl 10 Gew.-% bis 100 Gew.-% des Öls ausmacht. Es wurde beobachtet, dass das geringere Anteile des Esteröls enthaltende gemischte Öl in Bezug auf Verträglichkeit mit einem Kältemittel insbesondere bei erhöhten Temperaturen unbefriedigend wird, wenn es als Kältemaschinenöl verwendet wird.

[0039] In der folgenden Beschreibung werden das Additiv oder die Additive, das bzw. die mit den erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen verwendet wird bzw. werden, ausführlich erläutert.

[0040] Nun wird das Additiv vom Phosphonattyp mit der allgemeinen Formel (1):



erläutert, in der R_1 oder jedes R_2 ausgewählt ist aus Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Hydroxyalkylgruppen, die einen Substituenten aufweisen können oder keinen Substituenten aufweisen, und zwei R_2 's können identisch miteinander oder unterschiedlich voneinander sein.

[0041] Die Gruppen R_1 oder R_2 können Hydroxyl-, Acyl-, Alkoxycarbonyl-, Glycidylloxycarbonyl- oder andere Gruppen als Substituenten aufweisen und bevorzugte Beispiele der Substituenten sind Hydroxyl-, Acyl-, Alkoxycarbonyl- und Glycidylloxycarbonylgruppen.

[0042] Spezifische jedoch nicht ausschließliche Beispiele für ein solches Additiv vom Phosphonattyp sind Dioctylmethylphosphonat, Dioctylhydroxymethylphosphonat, Ethyl-3-phosphonopropionat, Glycidyl-O,O-dibutylphosphono-2-methylpropionat, Dioctylphenylphosphonat, Diethylphenylphosphonat und Diethyl-3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat.

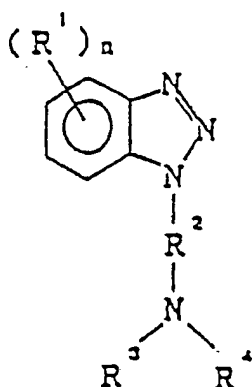
[0043] Wenn die Schmierölzusammensetzung zu einer Kältemaschinenölzusammensetzung formuliert wird, ist es bevorzugt, dass jedes R_2 in der allgemeinen Formel (1) eine Alkylgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen ist: Solch ein Additiv vom Phosphonattyp ist mit einem Kältemittel wie R134a gut verträglich und eignet sich besonders dafür, Kältemaschinenöl zugesetzt zu werden. Diese Additive vom Phosphortyp können alleine oder als Mischung verwendet werden.

[0044] Während Additive vom Phosphortyp, die durch $(RO)_3P=O$ und $(RO)_3P$ wiedergegeben werden, worin R die gleichen Bedeutungen hat wie im Zusammenhang mit R_2 in der allgemeinen Formel (1) definiert, an Stelle des Additivs vom Phosphonattyp mit der allgemeinen Formel (1) verwendet werden können, sei darauf hingewiesen, dass es bevorzugt ist, die Additive mit der allgemeinen Formel (1) zu verwenden.

[0045] Das Additiv vom Phosphonattyp mit der allgemeinen Formel (1) kann entweder allein oder in Mischung mit den oben genannten Phosphoradditiven verwendet werden, und es wird in einem Anteil von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Schmierölbasismaterial, verwendet. Bei mehr als 5 Gew.-% erzeugt dieses Additiv ein Metallkorrosionsproblem.

[0046] Das Additiv vom Phosphonattyp mit der allgemeinen Formel (1) kann seine eigene Wirksamkeit gut entwickeln, wenn es in einer sauerstofffreien Atmosphäre verwendet wird. In der vorliegenden Offenbarung ist der Begriff "sauerstofffreie Atmosphäre" so zu verstehen, dass er allgemein für Schmieröl gilt, das in einem geschlossenen System verwendet wird, und speziell für Kältemaschinenöl, das in einem Kältemittel verwendet wird, oder Schmieröl, das in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre oder im Vakuum verwendet wird. Dieser Typ von Schmieröl wird unter Bedingungen verwendet, die gewöhnlich durch einen Sauerstoffpartialdruck mit einem anfänglichen Wert von bis zu 10^{-1} Torr, vorzugsweise bis zu 10^{-2} Torr definiert sind.

[0047] Eine Schmierölzusammensetzung mit deutlich verbesserter Stabilität ist durch den Zusatz einer stickstoffhaltigen Verbindung mit der allgemeinen Formel (2):



erhältlich, in der R^1 eine Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, R^2 eine Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und R^3 und R^4 jeweils Alkyl, Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind und zusammen einen Heterozyklus bilden können und n für eine Zahl von 0 oder 1 steht.

[0048] Insbesondere, jedoch nicht ausschließlich, können R^1 und R^2 Methyl, Ethyl und Phenyl sein. Ähnlich kann R^2 Methylen, Ethylen und Phenylene sein. R^3 und R^4 können unabhängig Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl und Phenyl sein und können zusammen einen Heterozyklus wie einen Pyrrolidin- oder Piperidinring bilden. Insbesondere, jedoch nicht ausschließlich, sind 1-Dioctylaminomethyl-4-methylbenzotriazol und 1-Dioctylaminomethyl-5-methylbenzotriazol besonders bevorzugt.

[0049] Die stickstoffhaltige Verbindung mit der allgemeinen Formel (2) wird dem Schmierölbasismaterial in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% zugesetzt. Bei mehr als 5 Gew.-% erzeugt die stickstoffhaltige Verbindung Verfärbung oder andere Probleme.

[0050] Es wird nun erläutert, wie die Additive in der erfindungsgemäßen Schmierölszusammensetzung wirken. Insbesondere wenn die Schmierölszusammensetzung in Form einer Kältemaschinenölszusammensetzung verwendet wird, kann sie ausgezeichnete Verträglichkeit mit einem Kältemittel aufweisen. Wenn die Schmierölszusammensetzung in Form einer Kältemaschinenölszusammensetzung verwendet wird, enthält sie das Phosphoradditiv mit der allgemeinen Formel (1), um ihre Auswirkung auf Verschleißmetalle, die die Kältemaschinenanlage bilden, z.B. Aluminium- und Eisenmaterialien, zu vermindern. In einigen Fällen reagiert jedoch das aromatische Glycidylcarboxylat mit dem Phosphoradditiv, so dass sich Nebenprodukte bilden, die sich dann absetzen, was zum Verstopfen von Leitungen führt, das in Kältemaschinenanlagen vorkommt. Um solche unerwünschten Nebenreaktionen zu vermeiden, wird die stickstoffhaltige Verbindung mit der allgemeinen Formel (2) zugesetzt. Die stickstoffhaltige Verbindung mit der allgemeinen Formel (2) wirkt so, dass sie zur gleichen Zeit Metalle deaktiviert, die Kältemaschinenanlagen bilden, z.B. Kupfer am Verfärben hindert, was somit eine stabilere Kältemaschinenölszusammensetzung liefert.

[0051] Die erfindungsgemäße Schmierölszusammensetzung enthält zusätzlich 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-% Antioxidans gemäß dem Wortlaut der Ansprüche 1 und 2, z.B. wiedergegeben durch Antioxidantien vom Amin-typ wie Di(alkylphenyl)amin (wobei die Alkylgruppe 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist), Phenyl- α -naphthylamin, Alkyldiphenylamin (wobei die Alkylgruppe 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist), N-Nitroso-diphenylamin, Phenothiazin, N,N'-Dinaphthyl-p-phenyldiamin, Acridin, N-Methylphenothiazin, N-Ethylphenothiazin, Dipyridylamin, Diphenylamin, Phenolamin und 2,6-Di-t-butyl- α -dimethylamino-p-cresol, phenolische Antioxidantien wie 2,6-Di-t-butyl-p-cresol, 4,4'-Methylenbis(2,6-di-t-butylphenol), 2,6-Di-t-butyl-4-N,N-dimethylaminomethylphenol und 2,6-Di-t-butylphenol, Antioxidantien vom Typ organische Metallverbindung wie organische Eisen-salze, z.B. Eisenoctoat, Ferrocen und Eisennaphthoat, organische Cersalze, z.B. Cernaphthoat und Certoluat und organische Zirkoniumsalze, z.B. Zirkoniumoctoat, und Phosphite wie Tri-di-t-butylphenylphosphit und Tri-octylphosphit. Diese Antioxidantien können alleine oder in Kombinationen von zwei oder mehreren verwendet werden.

[0052] Das oben genannte Antioxidans wird in einer Menge von 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Ölbasismaterial, verwendet.

[0053] Ferner kann die erfindungsgemäße Schmierölszusammensetzung in Abhängigkeit von ihrem Verwendungszweck einige andere Additive wie Detergens-Dispergiermittel, Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel, Metalldeaktivatoren und Rostschutzmittel enthalten.

[0054] Die erfindungsgemäße Kältemaschinenschmierölszusammensetzung kann, wenn sie als Kältemittelöl verwendet wird, Korrosionsinhibitoren, Verschleißschutzmittel, Antischaummittel, Metalldeaktivatoren und Rostschutzmittel enthalten und, wenn sie als Getriebeöl verwendet wird, kann sie Verschleißschutzmittel, Viskositätsindexverbesserer, Metalldeaktivatoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

[0055] Das verwendete Detergens-Dispergiermittel schließt z.B. ein Imidsuccinat oder Alkylbenzolsulfonat ein.

[0056] Der verwendete Korrosionsinhibitor schließt Isostearat, n-Octadecylammoniumstearat, Duomin-T-dioleat, Bleinaphthenat, Sorbitanoleat, Pentaerythrit-oleat, Oleylsarcosin, Alkylsuccinat, Alkenylsuccinat und deren Derivate. Diese Inhibitoren können in einer Menge von 0,001 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Ölbasismaterial, verwendet werden. Das Antischaummittel kann Silikon sein und kann in einer Menge von 0,0001 Gew.-% bis 0,003 Gew.-%, vorzugsweise 0,0001 Gew.-% bis 0,001 Gew.-%, bezogen auf das Ölbasismaterial, verwendet werden.

[0057] Die verwendeten Metalldeaktivatoren können z.B. Thiadiazole, Thiadiazolderivate, Triazole, Triazole-derivate und Dithiocarbamate sein und können in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise

0,01 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Ölbasismaterial, verwendet werden.

[0058] Die verwendeten Korrosionsinhibitoren können z.B. Bernsteinsäure, Succinate, Ölsäuretagamid, Bariumsulfonat und Calciumsulfonat sein und können in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Ölbasismaterial, verwendet werden.

[0059] In der folgenden Beschreibung wird der Viskositätsbereich der erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzung ausführlich erläutert. Wie zuvor erwähnt, hat die erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzung eine Viskosität, die im Bereich von 10 bis 500 000 mm²/s bei 40°C liegt.

[0060] Wenn sie in Form einer Kältemaschinenölzusammensetzung verwendet wird, hat die erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzung eine Viskosität, die im Bereich von 10 bis 500 mm²/s, vorzugsweise 20 bis 480 mm²/s, bei 40°C, liegt, während sie, wenn sie für einen Kälteapparat verwendet wird, eine Viskosität hat, die im Bereich von 10 mm²/s bis 40 mm²/s, vorzugsweise 15 mm²/s bis 35 mm²/s, bei 40°C, liegt. Damit die erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzung in Form eines Kältemaschinenöls für eine Kältemaschine einer Autoklimaanlage zu verwenden ist, hat sie vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von 40 mm²/s bis 500 mm²/s. Wenn sie für einen Kolbenkompressor einer Autoklimaanlage verwendet wird, hat sie vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von 40 mm²/s bis 120 mm²/s, wünschenswerter 80 mm²/s bis 100 mm²/s, und wenn sie für einen Kompressor vom Rotationstyp (Rotationsverdichter) verwendet wird, hat sie vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von 80 mm²/s bis 500 mm²/s, wünschenswerter 100 mm²/s bis 450 mm²/s. Bei weniger als 10 mm²/s ist die erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzung mit Kältemitteln bei erhöhten Temperaturen gut verträglich, erzeugt jedoch im Zusammenhang mit den Schmiereigenschaften, Dichtungseigenschaften und der Wärmestabilität aufgrund ihrer geringen Viskosität einige Probleme. Eine Schmierölzusammensetzung mit einer Viskosität, die 500 mm²/s überschreitet, ist nicht bevorzugt, weil ihre Verträglichkeit mit Kältemitteln gering wird. Selbst innerhalb des Bereichs von 10 bis 500 mm²/s hängt die Viskosität der erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzung davon ab, welche Typen von Maschinenanlagen mit ihr verwendet werden. Zum Beispiel verursacht die Schmierölzusammensetzung für Kälteapparate einen großen Reibungsverlust bei gleitenden Teilen, wenn ihre Viskosität 40 mm²/s überschreitet. Ferner verursacht die Schmierölzusammensetzung für eine Autoklimaanlage vom Kolbenkompressortyp ein Problem im Zusammenhang mit den Schmiereigenschaften, wenn ihre Viskosität kleiner als 40 mm²/s wird, während sie einen großen Reibungsverlust bei gleitenden Teilen verursacht, wenn ihre Viskosität 120 mm²/s überschreitet. Ferner verursacht die Schmierölzusammensetzung für eine Klimaanlage vom Rotationskompressortyp ein Problem im Zusammenhang mit den Dichtungseigenschaften, wenn ihre Viskosität kleiner als 80 mm²/s wird, während sie im Zusammenhang mit der Verträglichkeit mit Kältemitteln ein Problem verursacht, wenn ihre Viskosität 500 mm²/s überschreitet.

[0061] Wenn sie in Form eines Getriebeöls verwendet wird, sollte die erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzung vorzugsweise auf den Viskositätsbereich von 20 mm²/s bis 460 mm²/s bei 40°C eingestellt sein, und wenn sie für viskose Kupplungen verwendet wird, sollte sie vorzugsweise auf den Viskositätsbereich von 20 mm²/s bis 500 000 mm²/s bei 40°C eingestellt sein.

[0062] Während die vorliegende Erfindung nun unter Bezugnahme auf einige Beispiele erläutert wird, sei darauf hingewiesen, dass "Stabilität gegenüber Hydrolyse", "Stabilität gegenüber Oxidation", "Schmiereigenschaften" und "Verträglichkeit", auf die darin Bezug genommen wird, durch die folgenden Verfahren gemessen wurden.

Stabilität gegenüber Hydrolyse

[0063] Proben- oder Vergleichsöl (250 ml), ein Kupferdraht, ein Aluminiumdraht, ein Eisendraht (alle dienen als Katalysatoren und waren von einem inneren Durchmesser von 8 mm und 30 mm in der Länge), Wasser (1000 ppm) und ein Kältemittel Flon 134a (40 g) wurden in eine Eisengefäß getan, das ein inneres Volumen von 350 ml aufwies, was bei 175°C 20 Tage erwärmt wurde und aus dem das Öl dann entfernt wurde, um die Gesamtsäurezahl, in mg KOH/g, durch das JIS K 2501 Neutralisationszahltestverfahren zu bestimmen.

Stabilität gegenüber Oxidation

[0064] Proben- oder Vergleichsöl (250 ml), ein Kupferdraht, ein Aluminiumdraht, ein Eisendraht (alle dienen als Katalysatoren und waren von einem inneren Durchmesser von 8 mm und 30 mm in der Länge), Wasser (1000 ppm) und ein Kältemittel Flon 134a (40 g) und Luft (100 ml) wurden in eine Eisengefäß getan, das ein inneres Volumen von 350 ml aufwies, was bei 175°C 20 Tage erwärmt wurde und aus dem das Öl dann entfernt

wurde, um die Gesamtsäurezahl, in mg KOH/g, durch das JIS K 2501 Neutralisationszahltestverfahren zu bestimmen. Davon abgesehen wurden in dem Öl suspendierte Feststoffe visuell beobachtet, um zu bestimmen, ob Ausfällung vorlag oder nicht.

Schmiereigenschaften des Öls oder Abriebverlust der Teststücke

[0065] Bleche aus Aluminium und Gusseisen wurden unter den folgenden Bedingungen mit einer Abriebtestmaschine vom Typ Ball-auf-Scheibe verwendet, wodurch die Abriebreite in mm bestimmt wurde.

Abriebtestbedingungen

Belastung:	12,7 N
Reibungsgeschwindigkeit:	3 mm/s
Scheibe:	A390
Bälle:	0,635 cm (1/4") Lagerbälle aus SUS440C
Atmosphäre:	in Luft oder R134a unter 93,3 kPa (700 mm Hg)
Temperatur:	Raumtemperatur (25°C)

Verträglichkeitstestverfahren

[0066] Proben- oder Vergleichsöl (11,7 Gew.-%) und ein Kältemittel (1,1,1,2-Tetrafluorethan) wurden miteinander in einer Gesamtmenge von 2 ml in einem Glasrohr vermischt. Das Glasrohr wurde in ein Bad von konstanter Temperatur getan, das eine Heizvorrichtung und eine Kühlvorrichtung aufwies, um die Temperatur zu messen, bei der sich das Probenöl von dem Kältemittel trennte.

Einschmelzrohrtest

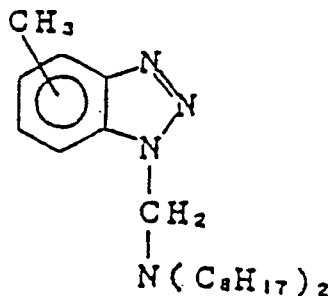
[0067] Probenöl (1 g), 1,1,1,2-Tetrafluorethan (1 g) und ein jedes von Eisen-, Kupfer- und Aluminiumtestmetallstücken (1,7 mm im Durchmesser und 40 mm in der Länge) wurden in einem Glasrohr (Bomben- bzw. Einschmelzrohr) eingeschmolzen. Danach wurde das Glasrohr bei der Temperatur von 175°C 14 Tage lang erwärmt (366 Stunden).

[0068] Nach dem Abschluss des Tests wurde der Grad der Verfärbung des Testöls gemessen und der Zustand des Metallstücks beobachtet.

Beispiel 1

[0069] Die Antioxidantien Di(octylphenyl)amin (0,20 Gew.-%) und 2,6-Di-*t*-butyl-4-N,N-dimethylaminomethylphenol (0,10 Gew.-%) und Glycidylbenzoat mit einem Chlorgehalt von 0,1 Gew.-% (2,0 Gew.-%) wurden einem Ester zugesetzt, der durch Reaktion von Dipentaerythrit mit C₅-(30 Gew.-%) bis C₆-(70 Gew.-%)-Fettsäuren im Verhältnis von 1 : 6 erhalten worden war, wobei der Ester eine Viskosität von 72 mm²/s, bei 40°C, aufwies, wodurch das Probenöl 1 hergestellt wurde.

[0070] Zusätzlich wurden dem Probenöl 1 Trioctylphosphat (0,5 Gew.-%) und die Stickstoffverbindung (0,1 Gew.-%), die im Folgenden wiedergegeben ist, zugesetzt, um Probenöl 2 herzustellen.



Beispiel 2

[0071] Wie im Fall von Probenöl 2 wurde Probenöl 3 hergestellt mit der Ausnahme; dass Diglycidylterephthalat anstelle des Glycidylbenzoats verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 3A

[0072] Wie im Falle der Probenöle 1 und 2 wurden die Probenöle 4 und 5 hergestellt mit der Ausnahme, dass keine Antioxidantien verwendet wurden.

Vergleichsbeispiel 1

[0073] Wie im Fall von Probenöl 2 wurde Vergleichsöl 1 hergestellt mit der Ausnahme, dass Phenylglycidyl-ether anstelle des Glycidylbenzoats verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 2

[0074] Wie im Fall von Probenöl 2 wurde Vergleichsöl 2 hergestellt mit der Ausnahme, dass Glycidyl-2-ethylhexoat anstelle des Glycidylbenzoats verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 3

[0075] Wie im Fall des Probenöls 3 wurde das Vergleichsöl 3 hergestellt mit der Ausnahme, dass die stickstoffhaltige Verbindung nicht verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 4

[0076] Wie im Fall des Probenöls 3 wurde das Vergleichsöl 4 hergestellt mit der Ausnahme, dass Benzotriazol anstelle der stickstoffhaltigen Verbindung verwendet wurde.

[0077] Die Probenöle 1 bis 5 und die Vergleichsöle 1 bis 4 wurden auf ihre Stabilität gegenüber Hydrolyse und ihre Verträglichkeit mit einem Kältemittel getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

		Stabilität		Verträglichkeit mit dem Kältemittel	
		T.A.N.	Ausfällungen	L.T.	H.T.
S.O.	1	0,07	nicht gefunden	-40°C oder darunter	80°C oder mehr
	2	0,07	-	-	-
	3	0,04	-	-	-
	4	0,07	-	-	-
	5	0,07	-	-	-
C.O.	1	0,30	-	-	-
	2	0,30	-	bei Raumtemperatur Trübung gefunden	
	3	0,04	gefunden	-40°C oder darunter	80°C oder mehr
	4	0,04	gefunden	-	-

T. A. N.: Gesamtsäurezahl in mg KOH/g

L. T.: Tiefe Temperatur in °C

H. T.: Hohe Temperatur in °C

S. O.: Probenöl

C. O.: Vergleichsöl

[0078] Wie aus Tabelle 1 ersehen werden kann, sind die erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen in der Stabilität gegenüber Hydrolyse ausgezeichnet und mit dem Kältemittel R134a gut verträglich und liefern so ausgezeichnete Kältemaschinenölzusammensetzungen.

Beispiel 4A (Vergleich)

[0079] Glycidylbenzoat mit einem Chlorgehalt von 0,1 Gew.-% (2,0 Gew.-%) wurde zu Polypropylenglykoldimethylether (mit einer Viskosität von 40 mm²/s bei 40°C und einer Hydroxylzahl von 5 mg KOH/g) gegeben, um Probenöl 6 herzustellen. Es sei jedoch angemerkt, dass die Hydroxylzahlen von Polyethern, auf die in den folgenden Beispielen Bezug genommen wird, gemäß JIS K-1525 gemessen wurden.

Beispiel 5

[0080] Probenöl 7 wurde wie in dem Beispiel von Probenöl 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass anstelle des Glycidylbenzoats die gleiche Menge 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat mit einem Chlorgehalt von 0,3 Gew.-% verwendet wurde.

Beispiel 6A (Vergleich)

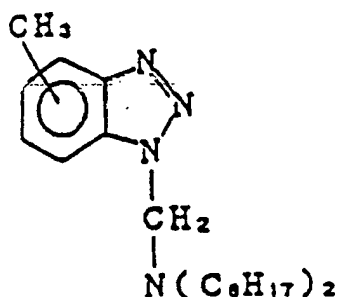
[0081] Gemäß dem Verfahren zur Herstellung von Probenöl 6 in Beispiel 4 wurde Glycidylbenzoat mit einem Chlorgehalt von 0,1 Gew.-% (5,0 Gew.-%) zu Polypropylenglykoldimethylether mit einer Hydroxylzahl von 15 mg KOH/g gegeben, wodurch Probenöl 8 hergestellt wurde.

Beispiel 7

[0082] Probenöl 9 wurde hergestellt, indem 2,0 Gew.-% Glycidylbenzoat mit einem Chlorgehalt von 0,1 Gew.-% zu Polypropylynglykoldibutylether mit einer Viskosität von 20 mm²/s bei 40°C und einer Hydroxylzahl von 5 mg KOH/g gegeben wurde.

Beispiel 8

[0083] Probenöl 10 wurde hergestellt, indem zu Probenöl 6 Trioctylphosphat (0,5 Gew.-%) und die nachfolgend angegebene stickstoffhaltige Verbindung (0,1 Gew.-%) gegeben wurden.



Vergleichsbeispiel 5

[0084] Vergleichsöl 5 wurde hergestellt, indem 2,0 Gew.-% 3,4-Epoxycyclohexylinethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat mit einem Chlorgehalt von 0,3 Gew.-% zu Polypropylynglykoldimethylether mit einer Viskosität von 40 mm²/s bei 40°C und einer Hydroxylzahl von 15 mg KOH/g gegeben wurden.

Vergleichsbeispiel 6

[0085] Vergleichsöl 6 wurde wie im Falle von Vergleichsöl 5 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat mit einem Chlorgehalt von 0,6 Gew.-% und nicht 0,3 Gew.-% in gleicher Menge verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 7

[0086] Vergleichsöl 7 wurde wie im Falle von Probenöl 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Menge des Glycidylbenzoats auf 25 Gew.-% geändert wurde.

Vergleichsbeispiel 8

[0087] Vergleichsöl 8 wurde wie im Falle von Probenöl 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass anstelle des

Glycidylbenzoats 2,0 Gew.-% Phenylglycidylether verwendet wurde.

[0088] Die Probenöle 6 bis 10 und Vergleichsöle 5 bis 8 wurden bezüglich Stabilität gegenüber Oxidation und Verträglichkeit getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Stabilität gegenüber Oxidation				Verträglichkeit mit dem Kältemittel	
		T.A.N.	Ausfällungen	L.T.	H.T.
S.O.	6	0,07	nicht gefunden	-40°C oder darunter	75°C
	7	0,07	-	-	-
	8	0,10	-	-	-
	9	0,07	-	-	-
	10	0,07	-	-	-
C.O.	5	0,25	-	0°C	75°C
	6	0,25	gefunden	-	-
	7	0,10	nicht gefunden	-	-
	8	0,30	nicht gefunden	-40°C oder darunter	75°C

T. A. N.: Gesamtsäurezahl in mg KOH/g

L. T.: Tiefe Temperatur in °C

H. T.: Hohe Temperatur in °C

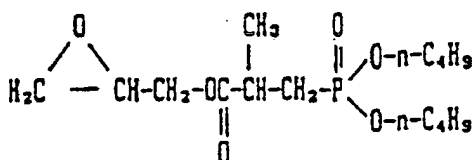
S. O.: Probenöl

C. O.: Vergleichsöl

[0089] Wie aus Tabelle 2 ersehen werden kann, sind die erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen in der Stabilität gegenüber Hydrolyse ausgezeichnet und gut mit dem fluorhaltigen Kältemittel vom chlorfreien Typ verträglich und liefern somit ausgezeichnete Kältemaschinenölzusammensetzungen.

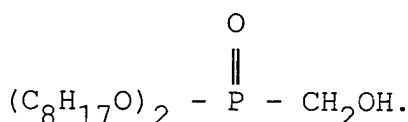
Beispiel 9

[0090] Die Antioxidantien Di(octylphenyl)amin (0,20 Gew.-%) und 2,6-Di-t-butyl-4-N,N-dimethylaminomethylphenol (0,10 Gew.-%) und Glycidyl-O,O-dibutylphosphono-2-methylpropionat (2,0 Gew.-%), unten wiedergegeben, wurden einem Ester zugesetzt, der durch die Reaktion von Dipentaerythrit mit 2-Methylhexansäure in einem Molverhältnis von 1 : 6 erhalten worden war, wobei der Ester eine Viskosität von 72 mm²/s bei 40°C aufwies, wodurch das Probenöl 11 hergestellt wurde.



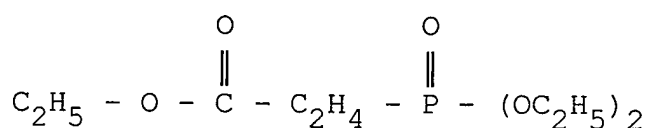
Beispiel 10

[0091] Wie im Falle von Probenöl 11 wurde Probenöl 12 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 2 Gew.-% Diocetylhydroxymethylphosphonat anstelle des Glycidyl-O,O-dibutylphosphono-2-methylpropionats verwendet wurden.



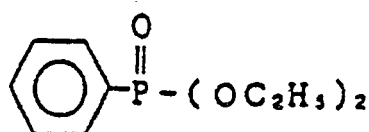
Beispiel 11

[0092] Wie im Falle von Probenöl 11 wurden Probenöl 13 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 2 Gew.-% Ethyl-3-diethylphosphonopropionat, unten wiedergegeben, anstelle des Glycidyl-O,O-dibutylphosphono-2-methylpropionats verwendet wurden.



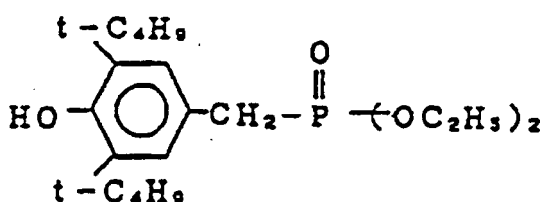
Beispiel 12

[0093] Wie im Falle von Probenöl 11 wurde Probenöl 14 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 2 Gew.-% Diethylphenylphosphonat, unten wiedergegeben, anstelle des Glycidyl-O,O-dibutylphosphono-2-methylpropionats verwendet wurden.



Beispiel 13

[0094] Wie im Falle von Probenöl 11 wurde Probenöl 15 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 2 Gew.-% Diethyl-3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, unten wiedergegeben, anstelle des Glycidyl-O,O-dibutylphosphono-2-methylpropionats verwendet wurden.



Beispiel 14

[0095] Wie im Falle von Probenöl 11 wurde Probenöl 16 hergestellt, mit der Ausnahme, dass überhaupt kein Antioxidans verwendet wurde.

Beispiel 15

[0096] Probenöl 17 wurde hergestellt, indem 2 Gew.-% Glycidyl-O,O-di-butylphosphono-2-methylpropionat zu Polypropylenglykoldimethylether (mit einer Viskosität von 40 mm²/s bei 40°C und einer Hydroxylzahl von 5 mg KOH/g) gegeben wurde.

Beispiel 16

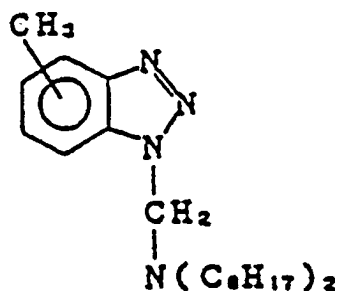
[0097] Probenöl 18 wurde hergestellt, indem die Antioxidantien Di(octylphenyl)amin (0,20 Gew.-%) und 2,6-Di-*t*-butyl-4-N,N-di-methylaminomethylphenol (0,10 Gew.-%) zu Probenöl 17 gegeben wurden.

Beispiel 17

[0098] Glycidylbenzoat mit einem Chlorgehalt von 0,1 Gew.-% (2,0 Gew.-%) und Ethyl-3-diethylphosphonopropionat (2 Gew.-%) wurden einem Ester zugesetzt, der durch die Reaktion von Dipentaerythrit mit C₅-(30 Gew.-%) bis C₆-(70 Gew.-%)-Fettsäuren in einem Verhältnis von 1 : 6 erhalten worden war, wobei der Ester eine Viskosität von 72 mm²/s bei 40°C aufwies, wodurch Probenöl 19 hergestellt wurde.

[0099] Zusätzlich wurden 0,1 Gew.-% der unten wiedergegebenen stickstoffhaltigen Verbindung dem Proben-

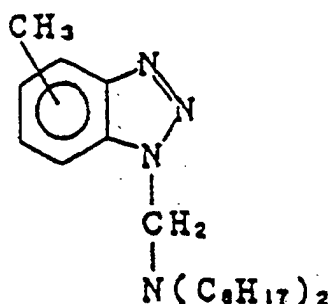
öl 19 zugesetzt, um Probenöl 20 herzustellen.



Beispiel 18

[0100] Probenöl 21 wurde hergestellt, indem 2,0 Gew.-% Glycidylbenzoat mit einem Chlorgehalt von 0,1 Gew.-% und 2 Gew.-% Ethyl-3-diethylphosphonopropionat zu Polypropylenglykoldimethylether mit einer Viskosität von 40 mm²/s bei 4°C und einer Hydroxylzahl von 5 mg KOH/g gegeben wurden.

[0101] Außerdem wurden 0,1 Gew.-% der nachfolgend angegebenen stickstoffhaltigen Verbindung zu Probenöl 21 gegeben, um Probenöl 22 herzustellen.



Vergleichsbeispiel 9

[0102] Wie im Falle von Probenöl 11 wurde Vergleichsöl 9 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 2 Gew.-% Tricresylphosphat anstelle des Glycidyl-O,O-dibutylphosphono-2-methylpropionats verwendet wurden.

Vergleichsbeispiel 10

[0103] Wie im Falle von Probenöl 11 wurde Vergleichsbeispiel 10 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 2 Gew.-% Tri-1,3-dichlorpropylphosphat, unten wiedergegeben, anstelle des Glycidyl-O,O-dibutylphosphono-2-methylpropionats verwendet wurden.



Vergleichsbeispiel 11

[0104] Vergleichsöl 11 war das von Glycidyl-O,O-dibutylphosphono-2-methylpropionat freie Probenöl 11.

[0105] Die Probenöle 11 bis 22 und die Vergleichsöle 9 bis 11 wurden dem Abriebtest unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

		Al-Abriebverlust ($\times 10^{-3} \text{ mm}^3$)		Fe-Abriebeindruck Durchmesser (mm)	
		in Luft	in R134a	in Luft	in R134a
S.O.	11	1,2	0,8	17	16
	12	1,0	0,6	15	14
	13	1,4	1,2	18	16
	14	1,0	0,6	15	14
	15	1,2	0,8	17	16
	16	1,2	0,8	17	16
	17	1,1	0,7	16	16
	18	1,1	0,7	16	16
	19	1,0	0,6	15	13
	20	1,0	0,6	15	13
	21	0,8	0,6	15	13
	22	0,8	0,6	15	13
C.O.	9	0,6	2,3	15	21
	10	1,5	3,1	17	21
	11	2,1	2,3	20	21

S. O.: Probenöl

C. O.: Vergleichsöl

[0106] Wie aus Tabelle 3 ersehen werden kann, zeigen die erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen in sauerstofffreier Atmosphäre ausgezeichnete Schmiereigenschaften und liefern so z.B. ein ausgezeichnetes Kältemaschinenöl.

[0107] Danach wurde die Fähigkeit der Probenöle 11, 13 und 15 bis 22, als Kälte-/Kühlöl verwendet zu werden, durch Verträglichkeits-, Stabilität-gegenüber-Hydrolyse- und Einschmelzrohrtests untersucht. Es sei darauf hingewiesen, dass die Verträglichkeitstests wie folgt durchgeführt wurden.

Verträglichkeitstestverfahren

[0108] Ein Probenöl (3 Gew.-%) und ein Kältemittel 1,1,1,2-Tetrafluorethan (10 Gew.-%) wurden in einem Glasrohr in einer Gesamtmenge von 2 ml zusammengemischt. Das Glasrohr wurde dann in einem Bad mit konstanter Temperatur platziert, das eine Heizvorrichtung und eine Kühlvorrichtung aufwies, um die Temperatur zu messen, bei der sich das Probenöl von dem Kältemittel trennt.

[0109] Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 gezeigt.

Tabelle 4

Probenöl	Proben- öl 11	Proben- öl 13	Proben- öl 15	Proben- öl 16	Proben- öl 17
Verträglichkeit mit dem Kältemittel, Hochtemperaturphasentrenntemperatur, Ölanteil 10 Gew.-%	90°C oder höher	90°C oder höher	90°C oder höher	90°C oder höher	75°C
Tieftemperaturphasentrenntemperatur, Ölanteil 10 Gew.-%	-40°C	-40°C	-40°C	-40°C	-40°C
Stabilität gegenüber Hydrolyse nach dem Testen ¹⁾	0,05	0,05	0,05	0,08	0,08
Einschmelzrohrtestfarbe (ASTM)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Katalysatoraussehen	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut

1) Gesamtsäurezahl, mg KOH/g

Tabelle 5

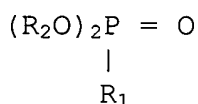
Probenöl	Proben- öl 18	Proben- öl 19	Proben- öl 20	Proben- öl 21	Proben- öl 22
Verträglichkeit mit dem Kältemittel, Hochtemperaturphasentrenntemperatur, Ölanteil 10 Gew.-%	75°C	80°C oder höher	80°C oder höher	75°C	75°C
Tieftemperaturphasentrenntemperatur, Ölanteil 10 Gew.-%	-40°C	-40°C oder nied- riger	-40°C oder nied- riger	-40°C oder nied- riger	-40°C oder nied- riger
Stabilität gegenüber Hydrolyse nach dem Testen ¹⁾	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Einschmelzrohrtestfarbe (ASTM)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Katalysatoraussehen	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut

1) Gesamtsäurezahl, mg KOH/g

[0110] Wie aus den Tabellen 4 und 5 entnommen werden kann, sind die erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen in der Verträglichkeit mit dem Kältemittel, der Stabilität gegenüber Hydrolyse und der chemischen und thermischen Stabilität sowohl bei höheren Temperaturen als auch bei tiefen Temperaturen ausgezeichnet und liefern ein besonders ausgezeichnetes Kältemaschinenöl, das mit dem Kältemittel R134a verwendet wird.

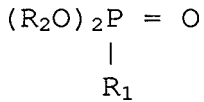
Patentansprüche

1. Schmierölzusammensetzung für einen Kälteapparat, die Schmierölbasismaterial umfasst, das Ester von aliphatischem mehrwertigem Alkohol ausgewählt aus Trimethylolpropan, Ditrimethylolpropan, Trimethylolethan, Ditrimethylolethan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Tripentaerythrit und linearen oder verzweigten Fettsäuren umfasst, wobei die Säuren 3 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisen, und die 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% Additiv vom Phosphonatyp mit der folgenden allgemeinen Formel:



enthält, in der R_2 eine Alkylgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen ist und R_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Arylalkyl-, Aryl- und Hydroxyalkylgruppen und zwei Gruppen R_2 identisch sein können oder nicht, wobei das Schmiermittel ferner 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-% Antioxidationsmittel enthält und die Schmierölszusammensetzung eine Viskosität bei 40°C im Bereich von 10 mm²/s bis 40 mm²/s besitzt.

2. Schmierölszusammensetzung für eine Klimaanlage, die Schmierölbasismaterial umfasst, das Ester von aliphatischem mehrwertigem Alkohol ausgewählt aus Trimethylolpropan, Ditrithylolpropan, Trimethylethan, Ditrithylethan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Tripentaerythrit und linearen oder verzweigten Fettsäuren umfasst, wobei die Säuren 3 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisen, und die 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% Additiv vom Phosphonattyp mit der folgenden allgemeinen Formel:



enthält, in der R_2 eine Alkylgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen ist und R_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Arylalkyl-, Aryl und Hydroxyalkylgruppen und zwei Gruppen R_2 identisch sein können oder nicht, wobei das Schmiermittel ferner 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-% Antioxidationsmittel enthält und die Schmierölszusammensetzung eine Viskosität bei 40°C im Bereich von 40 mm²/s bis 500 mm²/s besitzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen