

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegnings-skrift nr. 124838

Int. Cl. C 10 m 3/20 Kl. 23c-1/01

| | | |
|---|--|------------|
| Patentsøknad nr. 1929/70 | Inngitt | 20.5.1970 |
| Løpedag | - | |
| Søknaden alment tilgjengelig fra | | 23.11.1970 |
| Søknaden utlagt og utlegnings-skrift utgitt | | 12.6.1972 |
| Prioritet begjært fra: | 21.5.1969 Tyskland, nr. P 1 925 817.4 | |

VEBA-CHEMIE AG.,
Dorstener Str. 227, 466 Gelsenkirchen-Buer, Tyskland.

Oppfinnere: Karl Schmitt, Klopstockstr. 4, 469 Herne,
Josef Disteldorf, Holsterhauser Str. 127, 468 Wanne-Eickel
og Werner Flakus, Eickeler Str. 7, 469 Herne, Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Helsyntetisk smøremiddel.

Fremstillingen og anvendelsen av monomere esteroljer som effektive smøremidler, er omtalt i litteraturen. Fordelen ved slike oljer er f.eks. fremragende viskositet - temperaturforhold, lav viskositet i kuldeområdet, god oksydasjon - og termostabilitet, liten koks- og lakkdannelse, fremragende lastbæreevne, gode kjølemiddel-egenskaper og videre egenskaper som utmerker et godt smøremiddel. For noen meget betydelige anvendelsesområder, f.eks. til fremstilling av flereområders motorolje for forbrenningsmotorer eller for anvendelse som drev- og bakakseolje, er imidlertid vanligvis monomere esteroljer begrenset på grunn av deres viskositetsstilling, deres flyktighet eller deres flammepunkt i sin anvendelse som effektive driftsmidler.

esteroljer i mineraloljer en tilstrebellesverdige forutsetning for deres anvendelse som smøremiddel. Kompleksesteroljene ifølge oppfinnelsen oppfyller denne forutsetning. Fremstillingen spesielt av effektive lavmolekylære kompleksester er i mange henseende avhengig av de enkelte reaksjonskomponenters struktur som følgende tabell viser:

Tabell 1.

Egenskaper av kompleksester av midlere molekylvekt 700-800 i avhengighet av de enkelte reaksjonskomponenters struktur.

| Monoalkohol | Dikarboksylysyre | Diol | Stokkpunkt | Viskositetsindeks |
|-------------|------------------|------------|-------------|-------------------|
| rettlinjet | rettlinjet | rettlinjet | +30 til +50 | |
| forgrenet | rettlinjet | rettlinjet | 0 til +20 | 140 - 160 |
| forgrenet | forgrenet | rettlinjet | -40 til -30 | 115 - 130 |
| forgrenet | forgrenet | forgrenet | -30 til -20 | 100 - 110 |
| rettlinjet | rettlinjet | forgrenet | - 5 til +10 | 140 - 160 |
| rettlinjet | forgrenet | forgrenet | -55 til -45 | 125 - 130 |
| rettlinjet | forgrenet | rettlinjet | -60 til -50 | 140 - 150 |
| forgrenet | rettlinjet | forgrenet | -60 til -50 | 140 - 150 |

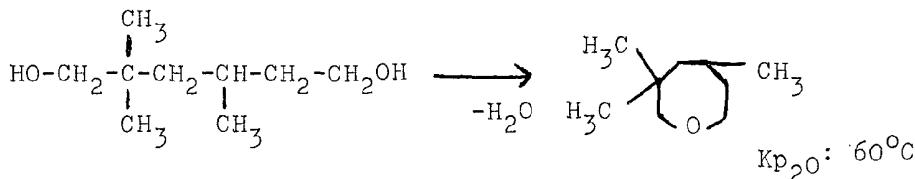
Ved fremstilling av kompleksester av sammenlignbare midlere molekylvekter viste det seg at de enkelte komponenters kjedelengde har en mindre utpreget innvirkning på de viktigste smøretekniske egenskaper av esteroljen. Et unntak er riktignok oljeopløseligheten av slike produkter. Prinsipielt tenderer kompleksester av kortkjedede monoalkoholer, dikarboksylysyrer og dioler til en nedsettelse av oljeopløseligheten. Alene av denne grunn er det fordelaktig å velge kjedelengden av de enkelte reaksjonsdeltakere, spesielt av alkoholene og diolene i området over C_3 , fortrinnsvis på over C_6 .

Den spesielle fordel ved anvendelse av 2,2,4(2,4,4)-trimetylheksandiol, av et sterisk hindret diol til fremstilling av kompleksester er i detalj:

1. Diolen forestrer langsomt og hindrer således dannelsen av merkbare mengder av høyeremolekylære kondensater, som er begrenset oljeforenlig.
2. Oljeopløselige kompleksester er, hvis nødvendig, destillerbare. Hydrolysetendensen er meget liten.

124838

3. Ved for sterk termisk påkjønning danner eventuelt avspaltet trimetylheksandiol intet slam eller lakk, men på grunn av intramolekylær vannavspaltning en oljeoppløselig lett flyktig cyklisk eter, nemlig trimetyl-cyklo-oksahexan.



4. Trimetylheksandiol er i motsetning til mange andre dioler lite vannoppløselig og danner derfor meget god oljeforenlige kompleks-esteroljer.

Den i smøreteknisk henseende bemerkelsesverdige kvalitetsbredde av de på trimetylheksandiol-basis fremstilte kompleksesterer muliggjør ikke bare deres anvendelse til smøring av flydrivverk, men fremfor alt deres anvendelse som universalmotorolje, for forbrenningsoljer under arktiske og tropiske betingelser, dessuten imidlertid også deres anvendelse som drivolje og automatic transmission fluid.

Spesielt de ifølge oppfinnelsen fremstilte kompleksesteroljer av viskositetsanlegg fra 4,2 til 9,6 cSt ved 210°F oppfyller som f.eks. SAE 5 W 20 oljer de smøretekniske krav som stilles til de ovennevnte driftsstoffer. Kompleksesteroljenes additivering foregår for å sikre forenlighet med mineralske handelsprodukter i det vesentlige ved hjelp av klassiske inhibitorer og tilsetninger, nemlig etter graden av de eventuelle krav til driftsmidlet.

Vanligvis krever kompleksesterolje en betraktelig mindre additiv-pel enn mineraloljeformulater. Bestemte tilsetninger som VI-improver, støkkpunktsnedsetttere og skuminhibitorer bortfaller da fullstendig. Den lille tendens til koks-, lakk og harpiksdannelse såvel som fremragende smussoppløsnings- resp. dispergeringsevne av esteroljene for forbrenningsprodukter og avdrift muliggjør en betraktelig redusering av de gjenblivende additiver, sammenlignet til HD-oljer fra handelen. Med 0,1-5% samlet fremmed stofftilsetning alt etter esteroljenes anvendelsesformål fremkommende høyeffektive smørestoffer, som har liten friksjons- og korrosjonsnedbrytning muliggjør lave driftstemperaturer og dessuten sikrer rene maksimalelementer. Således kan f.eks. en 5 W 20 olje med 5% av en fremmed stofftilsetning (additiv-package) anvendes som sommer- og vinteroljer

124838

for forbrenningsmotorer med fordel, idet denne oljes forenlighet med HD-ettområds og HD-flereområdsoljer fra handelen er gitt. En eneste slik olje erstatter således de normalt nødvendige 4 spesialoljer: sommerolje og vinterolje for Otto-motorer, sommer- og vinterolje for dieselmotorer.

Med hensyn til en i praksis tilstrebellesverdig forenlighet av kompleksesterformulater med såvel mineralske basisoljer som også derpå avstemte tilsetninger, ble de i handelen oppnåelige diverse additivpackage forenlig for kompleksester og fastslått egnet. En spesifikk på kompleksester avstillet additivering er riktignok mer virkningsfull og fra additiv-pelen ennå lavere, sikrer imidlertidingen universalvirkning i alle i praksis mulige sammenblandinger med på markedet befinnende talløse handelsprodukter. Av denne grunn består den for kompleksester anvendbare additiv package (tilsammen 4-5%) av analoge tilsetninger som de er nødvendige til tilsetning av mineraloljer.

I detalj:

1. av oksydasjons- og korrosjonsinhibitorer.
2. av høytrykkstilsetninger og metalldeaktivatorer.
3. av rense- og dispergeringstilsetninger.

Den nedsatte additivtilsetning går på alle inhibitorer hvis samlede mengde maksimalt utgjør 5%. Forøvrig er det tillatelig ytterligere å nedsette rense- og dispersmengden til gunst for tilsetning 1 og 2.

Tilsetninger av VI-improver, stokkpunktsnedsettere og skuminhibitorer bortfaller fullstendig.

Generell fremstillingsfremgangsmåte for kompleksestrene ifølge oppfinnelsen.

m + 1 mol dikarboksylylsyre-dialkylester

m mol trimetylheksandiol samt 0,05-0,1% (referert til blandingens samlede mengde) omforestringskatalysatorer, f.eks. tetraalkyltitanat, oppvarmes under omrøring ved 180-150°C.

Reaksjonen er avsluttet når det destillativt er fjernet 2 m mol monoalkohol, i første rekke under normalt trykk, til slutt under vakuum inntil 0,1 torr. Alt etter molekylvekt og kokepunkt renses den dannede kompleksester ved kortveidestillasjon i vakuum eller ved en blekning med aktivkull eller 1 time ved 200°C og etterfølgende filtrering. Utbytte 92-95% av det teoretiske.

124838

6

Kompleksester I.

Fremstillet ved omsetning av:

2 mol adipinsyredi-(2-heksyletyl)-ester og

1 mol trimetylheksandiol-(1,6) i henhold til den generelle forskrift.

Fysikalske data

| | av den anvendte monomere ester | av dannet kompleksester |
|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 0°F cSt | 108 | 2242 |
| 100°F cSt | 8,17 | 54,25 |
| 210°F cSt | 2,35 | 9,42 |
| VI | 116 | 142 |
| VI _E | - | 170 |
| Stokkpunkt °C | -58 | -57 |
| Flammepunkt °C | 182 | 244 |
| "Noack Verd.-Verl. %" | 36,15 | 11,0 |
| Kp _{2,0} °C | 208 | Kp _{0,01} 230-250 |

Kompleksester II.

Fremstilt ved omsetning av:

2 mol adipinsyre-di-(isodecyl)-ester og

1 mol trimetylheksandiol-(1,6) i henhold til den generelle forskrift.

Fysikalske data

| | av den anvendte monomere ester | av dannet kompleksester |
|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 0°F cSt | 306 | 3000 cP |
| 100°C cSt | 15,05 | 79,76 |
| 210°F cSt | 3,68 | 12,33 |
| VI | 152 | 137 |
| VI _E | 148 | 162 |
| Stokkpunkt °C | -73 | -55 |
| Flammepunkt °C | 221 | 258 |
| "Noack Verd.-Verl. %" | 7,5 | 4,7 |
| Kp _{0,2} °C | 196 | Kp _{0,01} 250-270 |

Kompleksester III.

Fremstilt ved omsetning av:

2 mol azelainsyre-di-(2-etylheksyl)ester og

1 mol trimetylheksandiol-(1,6) i henhold til den generelle forskrift.

124838

Fysikalske data

| | av den anvendte monomere ester | | av dannet kompleksester |
|----------------------|-----------------------------------|--------------------|----------------------------|
| 0°F cSt | 184 | | 2838 |
| 100°F cSt | 11,0 | | 75,73 |
| 210°F cSt | 2,96 | | 12,80 |
| VI | 140 | | 143 |
| VI _E | 138 | | 181 |
| Stokkpunkt °C | -73 | | -61 |
| Flammepunkt °C | 217 | | 268 |
| "Noack Verd.-Verl.%" | 13,0 | | 4,8 |
| Kp _{0,4} °C | 180 | Kp _{0,01} | 240-270 |

Kompleksester IV.

Fremstilt ved omsetning av:

2 mol azelainsyre-di-(isodecyl)ester og

1 mol trimetylheksandiol-(1,6) i henhold til den generelle forskrift.

Fysikalske data

| | av den anvendte monomere ester | | av dannet kompleksester |
|-----------------------|-----------------------------------|--------------------|----------------------------|
| 0°F (CCS) cP | 421 | | 3500 |
| 100°F cSt | 20,50 | | 88,70 |
| 210°F | 4,68 | | 14,16 |
| VI | 163 | | 140 |
| VI _E | 165 | | 176 |
| Stokkpunkt °C | -70 | | -53 |
| Flammepunkt °C | 254 | | 282 |
| "Noack Verd.-Verl. %" | 5,32 | | 3,1 |
| Kp _{0,4} °C | 217 | Kp _{0,01} | 260-290 |

Kompleksester V:

Fremstilt ved omsetning av:

2 mol sebacinsyre-di(2-etylheksyl)ester og

1 mol trimetylheksandiol-(1,6) i henhold til den generelle forskrift.

Fysikalske data

| | av den anvendte monomere ester | | av dannet kompleksester |
|-----------------|-----------------------------------|--|----------------------------|
| 0°F cSt | 183 | | 2880 |
| 100°F cSt | 12,46 | | 79,70 |
| 210°F cSt | 3,29 | | 13,52 |
| VI | 154 | | 144 |
| VI _E | 152 | | 185 |

124838

| | | |
|-----------------------|------|----------------------------|
| Stokkpunkt °C | -62 | -61 |
| Flammepunkt °C | 221 | 274 |
| "Noack Verd.-Verl. %" | 10,7 | 4,0 |
| Kp _{0,2} °C | 185 | Kp _{0,01} 250-280 |

Kompleksester VI.

Fremstilt ved omsetning av:

2 mol decandikarboksylysyre-di(2-etylheksyl)ester og
1 mol trimetylheksandiol-(1,6) i henhold til den generelle forskrift.

Fysikalske data

| | av den anvendte monomere ester | av dannet kompleksester |
|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 0°F cSt | 262 | 3582 |
| 100°F cSt | 15,22 | 98,21 |
| 210°F cSt | 3,86 | 16,16 |
| VI | 168 | 142 |
| VI _E | 170 | 187 |
| Stokkpunkt °C | -66 | -36 |
| Flammepunkt °C | 249 | 280 |
| "NOack Verd.-Verl. %" | 8,8 | 2,5 |
| Kp _{0,1} °C | 198 | Kp _{0,01} 260-280 |

Kompleksester VII.

Fremstilt ved omsetning av:

2 mol decandikarboksylysyre-di-(isodecyl)ester og
1 mol trimetylheksandiol-(1,6) i henhold til den generelle forskrift.

Fysikalske data

| | av den anvendte monomere ester | av dannet kompleksester |
|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 0°F (CCS) cP | 540 | 4350 |
| 100°F cSt | 25,69 | 118,92 |
| 210°F cSt | 5,58 | 18,37 |
| VI | 159 | 140 |
| VI _E | 178 | 183 |
| Stokkpunkt °C | -46 | -30 |
| Flammepunkt °C | 266 | 290 |
| "Noack Verd.-Verl. %" | 3,5 | 1,9 |
| Kp _{0,4} °C | 242 | Kp _{0,01} 300-340 |

Kompleksester VIII.

Fremstilt ved omsetning av:

3 mol adipinsyre-di-(2-etylheksyl)ester og
2 mol trimetylheksandiol-(1,6) i henhold til den generelle forskrift.

124838

Fysikalske data

| | av den anvendte monomere ester | av dannet kompleksester |
|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 0°F cSt | 108 | 25000 |
| 100°F cSt | 8,17 | 402 |
| 210°F cSt | 2,35 | 42,25 |
| VI | 116 | 127 |
| VI _E | - | 164 |
| Stokpunkt °C | <-58 | -34 |
| Flammepunkt °C | 182 | 297 |
| "Noack Verd.-Verl. %" | 36,2 | 4,9 |
| Kp _{2,0} °C | 208 | |

124838

Eksempler på en fysikalsk blanding av en kompleks-ester med sin utgangsester.

| Azelain- syre-di- (iso-decyl) ester | Kompleks- ester IV % | °F cP | 100°F cSt | 210°F cSt | VI | VI _E | Stp. °C | Flp. °C | Noack % | SAE |
|--|----------------------------|----------|--------------|--------------|-----|-----------------|------------|------------|------------|---------|
| 100 | = | 421 | 20,50 | 4,68 | 163 | 165 | -70 | 254 | 3,5 | 5 W 10 |
| 90 | 10 | 520 | 23,22 | 5,16 | 161 | 173 | -68 | 256 | 5,0 | 5 W 10 |
| 80 | 20 | 630 | 26,91 | 5,73 | 156 | 175 | -67 | 260 | 4,9 | 5 W 20 |
| 70 | 30 | 770 | 31,01 | 6,39 | 154 | 177 | -65 | 262 | 4,7 | 5 W 20 |
| 60 | 40 | 950 | 35,89 | 7,08 | 151 | 176 | -63 | 265 | 4,4 | 5 W 20 |
| 50 | 50 | 1180 | 40,63 | 7,90 | 150 | 182 | -61 | 268 | 4,2 | 5 W 20 |
| 40 | 60 | 1450 | 47,90 | 8,82 | 147 | 178 | -60 | 271 | 4,0 | 10 W 20 |
| 30 | 70 | 1800 | 56,03 | 9,90 | 144 | 176 | -58 | 273 | 3,8 | 10 W 30 |
| 20 | 80 | 2250 | 65,04 | 11,14 | 143 | 176 | -57 | 276 | 3,6 | 10 W 30 |
| 10 | 90 | 2800 | 76,21 | 12,51 | 141 | 174 | -55 | 279 | 3,3 | 20 W 30 |
| 0 | 100 | 3500 | 88,70 | 14,16 | 140 | 176 | -53 | 282 | 3,1 | 20'W 40 |

P a t e n t k r a v :

1. Smøremiddel, fremstilt ved omforestring av en dikarboksylsyreester resp. en blanding av flere slike av en eller flere ufor-grenede dikarboksylsyrer med 3-12 C-atomer med forgrenede primære alkoholer med 4-14 C-atomer eller deres homologblandinger med et diol, k a r a k t e r i s e r t ved at diol-komponentene er en blanding av 2,2,4- og 2,4,4-trimetylheksandiol.
2. Smøremiddel ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det molære forhold mellom dikarboksylsyreester-komponentene og diol utgjør 10:1 til 1:1, fortrinnsvis 2:1 til 4:3.

Anførte publikasjoner: -