



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 16 843 T2 2004.04.15

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 019 465 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 16 843.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP98/06145

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 954 289.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/016849

(86) PCT-Anmeldetag: 28.09.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 08.04.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 19.07.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 30.07.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 15.04.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C10M 105/42

C10M 105/44, C10M 105/46, C10M 129/78,

C10M 129/80, C10M 129/82, C10M 169/04,

C10M 171/00, C10L 1/18, C07C 69/34,

C07C 69/50, C07C 69/593

(30) Unionspriorität:

97202992 01.10.1997 EP

(73) Patentinhaber:

Unichema Chemie B.V., Gouda, NL

(74) Vertreter:

Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner GbR, 80336  
München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

KENBEEK, Dirk, NL-3421 JS Oudewater, NL;  
VERBOOM, Cornelis, NL-2807 HJ Gouda, NL; VAN  
DER WAAL, Gijsbert, NL-2861 XX Bergambacht,  
NL

(54) Bezeichnung: KOMPLEXASTER, DIESE ENTHALTENDE ZUSAMMENSETZUNGEN UND IHRE VERWENDUNG

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 eingereicht, 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 bezieht sich auf Ester, die mehr als eine Esterbindung enthalten und hier-nach als „Komplexester“ bezeichnet werden, auf Zubereitungen, die einen oder mehrere dieser Komplexester umfassen, und auf verschiedene Verwendungen der Komplexester und der Zubereitungen. Spezieller bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Komplexester und ihre Verwendung als ein Additiv und/oder ein Grundfluid und/oder ein Dickungsmittel in verschiedenen Arten von Zubereitungen, die zur Verwendung in Schmiermittel-anwendungen geeignet sind, zum Beispiel in Getriebeölen, hydraulische Fluiden, Kompressorölen, Schmieren und Viertaktöle. Die vorliegende Erfindung bezieht sich zudem auf Zubereitungen, die einen oder mehrere die-ser Komplexester umfassen.

[0002] Komplexester sind in der Technik bekannt. Zum Beispiel offenbart DE-A-2620645 ein Verfahren zur Schmierung eines Zweitaktmotors unter Verwendung eines Zweitakt-Schmieröls, dessen Grundöl aus wenigs-tens einem Kohlenwasserstofföl und einem Komplexester besteht. Der Komplexester resultiert aus der Veres-terung von Trimethylolpropan mit wenigstens einer gesättigten, linearen oder geringfügig verzweigten, gesät-tigten aliphatischen C<sub>4</sub>-C<sub>36</sub>-Dicarbonsäure und einer Mischung aus wenigstens einer linearen oder geringfügig ver-zweigten C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Monocarbonsäure und wenigstens einer gesättigten, linearen oder geringfügig verzweig-ten aliphatischen C<sub>15</sub>-C<sub>30</sub>-Monocarbonsäure. Die maximale kinematische Viskosität bei 98,9°C (V<sub>k,98,9</sub>) des Komplexesters beträgt geeigneter Weise nur 25 mm<sup>2</sup>/s, was einer typischen Viskosität eines Zweitaktöls ent-spricht.

[0003] In FR-A-2,187,894 ist ein Verfahren zur Schmierung eines Zweitaktmotors oder von Umlaufmotoren offenbart, wobei ein Schmieröl verwendet wird, dessen Grundöl ein Komplexester mit einer kinematischen Vis-kozität bei 98,9°C von mehr als 6 mm<sup>2</sup>/s ist. In dieser Druckschrift werden Komplexester als Ester definiert, die durch Kondensation einer Polycarbonsäure mit einem Mono- und Polyalkohol gebildet werden, oder als Ester, die durch Kondensation eines Polyols mit einer Polyund Monocarbonsäure gebildet werden. Es werden meh-rere Beispiele für Komplexester angegeben: Adipat/Trimethylolpropan/Heptanol mit einer V<sub>k,98,9</sub> von 19,2 mm<sup>2</sup>/s, Adipat/Trimethylolpropan/Dodecansäure mit einer V<sub>k,98,9</sub> von 13,7 mm<sup>2</sup>/s und Azelainsäure/Pentaer-ythritol/Heptansäure/Dodecansäure mit einer V<sub>k,98,9</sub> von 15,4 mm<sup>2</sup>/s. Diese geringen Viskositäten sind wieder-um typisch für Zweitaktmotoröle.

[0004] DE-A-2130850 offenbart eine Schmiermittelzusammensetzung, die wenigstens eine niedrigviskose und eine hochviskose Komponente enthält oder aus dieser besteht, wobei die hochviskose Komponente ein Komplexester mit einer kinematischen Viskosität bei 99°C von mehr als 50 mm<sup>2</sup>/s und einem flachen Viskosi-täts/Temperatur-Verhalten ist. Diese Komplexester werden durch Veresterung von unverzweigten Dicarbon-säuren mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen mit trioder tetrafunktionalen Alkoholen und durch Kettenabbruch mit Monoalkoholen, von denen wenigstens 25% linear und niedermolekular sind, erhalten. Trimethylolpropan und Pentaerythritol werden als geeignete Alkohole aufgeführt, während n-Butanol und n-Hexanol als geeigne-ter niedermolekularer Monoalkohol, der ein Mittel zum Kettenabbruch ist, erwähnt werden.

[0005] Es wurde gefunden, das Komplexester mit verbesserten Eigenschaften erhalten werden können, in-dem bestimmte Verbindungen zur Verwendung bei der Herstellung des Komplexesters ausgewählt werden, um die Anzahl an freien Alkohol- und/oder Carbonsäuregruppen in dem Ester zu verringern oder zu beseitigen und so den Veresterungsprozess zu beenden. Auf solche Verbindungen wird hiernach als „Mittel zum Ket-tenabbruch“ Bezug genommen. Wir haben gefunden, dass Monoalkohole mit relativ langen Kohlenstoffketten, das heißt mit 14 oder mehr Kohlenstoffatomen, oder Monocarbonsäuren mit wenigstens sieben Kohlenstoffatomen zu überraschenden Verbesserungen der Eigenschaften der Komplexester führen.

[0006] EP-A-415778 offenbart ein Kältemaschinenöl zur Verwendung in einer Kühlatmosphäre von hydrier-tem Fluorethan, das einen Komplexester umfasst, der aus einer Reaktion zwischen einem aliphatischen Poly-alkohol, einer C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Monocarbonsäure und einer C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Dicarbonsäure erhalten wird. Eine dimere und/oder tri-mere Fettsäure als eine Komponente wird nicht offenbart.

[0007] GB-A-1460665 offenbart eine automatische Übertragungsvorrichtung, die einen Komplexester als ein Fluid für automatische Übertragung enthält, der aus einer Reaktion zwischen einem aliphatischen Polyol, einer C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub>-Dicarbonsäure und einer C<sub>4</sub>-C<sub>13</sub>-Monocarbonsäure oder einem monofunktionellen C<sub>4</sub>-C<sub>13</sub>-Alkohol erhal-ten wird und eine Viskosität bei 99°C von nicht mehr als 43 mm<sup>2</sup>/s hat. Eine dimere und/oder trimere Fettsäure als eine Komponente wird nicht offenbart.

[0008] EP-A-535990 offenbart eine Schmiermittelölzusammensetzung, die aus einer Mischung aus a) einem Ester eines gehinderten Alkohols mit einer gesättigten geradkettigen C<sub>8-12</sub>-Fettsäure und b) einem Komplexes-ter, der aus einem gehinderten Alkohol mit einer gesättigten geradkettigen C<sub>8-12</sub>-Fettsäure und einer zweibasi-gen C<sub>2-50</sub>-Säure erhalten wird, besteht. Eine dimere und/oder trimere Fettsäure als eine Komponente wird nicht offenbart.

[0009] JP-A-2045595 offenbart eine Schmiermittelölzusammensetzung, die einen Komplexester umfasst, der aus einem aliphatischen Polyalkohol, einer C<sub>16-28</sub> Dicarbonsäure und einer C<sub>2-24</sub>-Monocarbonsäure erhalten wird. Eine dimere und/oder trimere Fettsäure als eine Komponente wird nicht offenbart.

[0010] JP-A-7034080 offenbart ein flammhemmendes hydraulisches Öl, das einen Ester enthält, der aus einem Neopentylpolyol, einer gesättigten  $C_{5-14}$ -Dicarbonsäure und einer geradkettigen  $C_{5-18}$ -Monocarbonsäure erhalten wird. Eine dimere und/oder trimere Fettsäure als eine Komponente wird nicht erwähnt.

[0011] US-553762 offenbart Grundöle, die a) Komplexester von aliphatischen Polyolen mit Dicarbonsäuren und Monocarbonsäuren und b) Adipinsäureester enthalten. Die lange Liste von Dicarbonsäuren, die als nützlich für die Herstellung der Komplexester offenbart werden, schließt dimere Fettsäuren als eine mögliche Komponente ein. Allerdings gibt es keine spezifische Offenbarung, in welchen Mengen eine dimere Säure vorliegen kann, die nicht wie in den Beispielen 1 und 2 veranschaulicht 100% beträgt.

[0012] JP-A-5312970 offenbart eine synthetische Schmiermittelzusammensetzung, die eine Mischung aus a) einem Polyolefinfilm, b) einem Ester aus einem Polyalkohol und einer Monocarbonsäure und c) einem Komplexester aus einem Polyalkohol, einer Monocarbonsäure und einer Polycarbonsäure umfasst. Die lange Liste von Dicarbonsäuren, die als nützlich für die Herstellung der Komplexester offenbart werden, schließt dimere Fettsäuren als eine mögliche Komponente ein. Allerdings gibt es keine spezifische Offenbarung, in welchen Mengen die dimere Säure vorliegen kann.

[0013] In WO-A-97/08277 werden zwei Kategorien von Ester-Grundwerkstoffen für rauchfreie Zweitaktmotorschmiermittel offenbart. Die erste Kategorie sind Ester-Grundwerkstoffe, die einen ersten Ester mit einer Viskosität bei 100°C von 2 mm<sup>2</sup>/s oder weniger und einen zweiten Ester mit einer Viskosität, so dass, wenn der erste und zweite Ester vermischt werden, die resultierende Mischung eine Viskosität bei 100°C von 3,0 bis 20,0 mm<sup>2</sup>/s und einen Rauchindex von wenigstens 75 hat, umfassen. Der zweite Ester kann ein abgebrochener, das heißt einer mit abgebrochener Kette, oder ein nicht abgebrochener, das heißt einer, der noch einige Funktionalität hat, Komplexester sein. Die zweite Kategorie an Ester-Grundwerkstoffen wird durch einen oder mehrere Ester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (a) linearen Oligoestern mit einem Molekulargewicht von 3000 Dalton oder weniger, (b) komplexen nicht gehinderten Polyester, in denen das Polyol ein Molekül mit einer oder mehreren beta-Wasserstoffatomen ist, (c) komplexen nicht gehinderten Polyester, in denen die Polyolkomponente ein nicht gehindertes Polyol mit wenigstens 3 OH-Gruppen ist, und (d) Estern, in denen die Polyolkomponente ein gehindertes Polyol und die Carbonsäure eine Mono- oder Polycarbonsäure oder eine Mischung von diesen ist, ausgewählt. Mehrere Komplexester der verschiedenen Kategorien werden beschrieben, aber die meisten von ihnen haben eine relativ niedrige kinematische Viskosität. Der abgebrochene Komplexester mit der höchsten kinematischen Viskosität bei 100°C (44,5 mm<sup>2</sup>/s) ist ein Ester aus Trimethylolpropan, dimerer Säure und Oleinsäure (C18 : 1-Monosäure) als dem Mittel zum Kettenabbruch.

[0014] Allerdings ist gefunden worden, dass die Verwendung von dimerer Säure, das heißt hauptsächlich dimerisierter Fettsäuren, die zudem einige trimerisierte Fettsäuren umfassen, als der einzigen Polycarbonsäure-Komponente einige Nachteile hinsichtlich der Wechselwirkung mit bestimmten Additivpackungen hat, die schwefel- und/oder phosphorhaltige Komponenten umfassen. Daher wäre es vorteilhaft, einen Komplexester bereitzustellen, der als die einzige Polycarbonsäure-Komponente keine dimere Säure umfasst. Des Weiteren wäre es vorteilhaft, wenn solche abgebrochenen Komplexester bereitgestellt werden könnten, die hohe kinematische Viskositäten bei 100°C, das heißt von 30 mm<sup>2</sup>/s oder größer, haben.

[0015] Die vorliegende Erfindung zielt darauf ab, einen Komplexester mit einer relativ hohen Viskosität bereitzustellen, der als ein funktionelles Fluid selber oder in verschiedenen Zubereitungen als einem funktionellen Fluid, zum Beispiel in einer Schmiermittelzubereitung, verwendet werden kann. Des Weiteren und in Abhängigkeit von der Anwendung sollte der Komplexester eine hohe Oxidationsstabilität und eine hervorragende Schmierfähigkeit bereitstellen, während er wünschenswerter Weise gute Bioabbaubarkeit-Charakteristiken hat. Es wird anerkannt werden, dass letzteres im Hinblick auf das zunehmende Umweltbewußtsein und die entsprechende Nachfrage nach umweltfreundlichen Produkten besonders erwünscht ist.

[0016] Demgemäß bezieht sich der erste Aspekt der Erfindung auf einen Komplexester, der durch eine Veresterungsreaktion zwischen wenigstens einem polyfunktionellen Alkohol und wenigstens einer polyfunktionellen Carbonsäure und einem Mittel zum Kettenabbruch erhältlich ist, wobei

- (a) der polyfunktionelle Alkohol ein (sterisch) gehindertes oder nicht (sterisch) gehindertes aliphatisches Polyol ist,
- (b) die polyfunktionelle Carbonsäure aus einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen und dimerisierten und/oder trimerisierten Fettsäuren oder Mischungen von diesen besteht, unter der Voraussetzung, dass die dimerisierten und trimerisierten Fettsäuren nicht mehr als 35 Gew.-% der Gesamtmenge der verwendeten polyfunktionellen Carbonsäure bilden,
- (c) das Mittel zum Kettenabbruch entweder eine aliphatische Monocarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus geradkettigen gesättigten Säuren mit 7 bis 22 Kohlenstoffatomen, verzweigten gesättigten Säuren mit 7 bis 24 Kohlenstoffatomen, geraden oder verzweigten ungesättigten Säuren mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und Mischungen von diesen, oder wenigstens einen aliphatischen geraden oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten monofunktionellen Alkohol mit wenigstens 14 Kohlenstoffatomen und bevorzugt nicht mehr als 24 Kohlenstoffatomen umfasst, und
- (d) der Komplexester eine kinematische Viskosität bei 100°C ( $V_k_{100}$ ) von 30 bis 1000 mm<sup>2</sup>/s hat.

[0017] Bevorzugt wird der Komplexester gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung durch eine Veresterungsreaktion zwischen wenigstens einem polyfunktionellen Alkohol und wenigstens einer polyfunktionellen Carbonsäure und einem Mittel zum Kettenabbruch erhalten.

[0018] Der polyfunktionelle Alkohol ist bevorzugt ein gehindertes Polyol, mehr bevorzugt ein Neopentylpolyol. Beispiele für geeignete Neopentylpolyole sind Neopentylglycol, Dipentaerythritol, Trimethylolpropan und Pentaerythritol, wobei die letzten zwei insbesondere bevorzugt sind.

[0019] Die polyfunktionelle Carbonsäure besteht wenigstens aus einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 9 bis 12 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt ausgewählt aus Nonandicarbonsäure, Decandicarbonsäure, Dodecanedicarbonsäure und Mischungen von diesen, und dimerisierte und/oder trimerisierte Fettsäuren werden als vorteilhaft angesehenen, vorausgesetzt, dass die Menge solcher Säuren 35 Gew.-% der Gesamtmenge der verwendeten polyfunktionellen Carbonsäuren nicht übersteigt. Dimerisierte und/oder trimerisierte Fettsäuren können erhalten werden, indem ein Zuschlag, der ungesättigte Fettsäuren enthält, in der Gegenwart eines geeigneten Katalysators durch Wärmebehandlung einer Dimerisation unterzogen wird, wie es in der Technik gut bekannt ist. Geeignete Quellen, die ungesättigte Fettsäuren enthalten, umfassen eine Mischung aus ungesättigten Fettsäuren mit Oleinsäure (C18 : 1), die neben anderen ein- und mehrfach ungesättigten Fettsäuren oftmals die Hauptkomponente ist. Dimere Säure („C36di“) wird in der Dimerisierungsreaktion in beträchtlichen Mengen hergestellt. Das Endprodukt, das zur Herstellung der Komplexester der Verbindung verwendet wird, ist gewöhnlich eine Mischung aus Dimeren und Trimeren, die üblicherweise in einem Dimer/Trimer-Verhältnis von etwa 80/20 vorliegen. Diese Mischung enthält sowohl aliphatische als auch cyclische Strukturen einschließlich sowohl naphtenischer als auch aromatischer Strukturen. Wenn gewünscht, können Dimere und/oder Trimere hoher Reinheit (zum Beispiel 95% oder mehr) durch molekulare Destillation der vorher erwähnten Mischung aus Dimeren und Trimeren hergestellt werden. Diese Mischung aus Dimeren und Trimeren können ebenso wie gereinigte Dimere und/oder Trimere als die dimerisierte und/oder trimerisierte Fettsäurekomponente verwendet werden. Wenn gewünscht, können die dimerisierte(n) und/oder trimerisierte(n) Fettsäure(n) vor ihrer Verwendung zur Bildung des Komplexesters einer Hydrierung unterzogen werden.

[0020] Geeigneter Weise ist die polyfunktionelle Carbonsäure nicht allein eine dimerisierte und/oder trimerisierte Säure, da gefunden wurde, dass dies die Oxidationsleistung zum Beispiel einer Getriebeölbereitung beeinflussen kann. Es wurde gefunden, dass ein maximales Niveau von 35 Gew.-% an dimerisierter und/oder trimerisierter Säure auf der Grundlage des Gesamtgewichts der verwendeten polyfunktionellen Carbonsäure immer noch zu einer akzeptablen Oxidationsstabilität führt.

[0021] Das Mittel zum Kettenabbruch wird verwendet, um je nachdem mit den reaktiven OH- oder CO-OH-Gruppen, die nach der Reaktion zwischen dem polyfunktionellen Alkohol und den polyfunktionellen Carbonsäuren nicht umgesetzt vorliegen, zu reagieren. Das Mittel zum Kettenabbruch sollte bevorzugt eine relativ lange Kohlenstoffkette haben, um optimale Viskositätseigenschaften zu erzielen (das heißt eine kinematische Viskosität bei 100°C von wenigstens 30 mm<sup>2</sup>/s). Bei den Anwendungen, bei denen eine Oxidationsstabilität sehr wichtig ist, wie etwa in Getriebeölbereitungen, sollte das Mittel zum Kettenabbruch bevorzugt gesättigt sein. Für Anwendungen, bei denen die Oxidationsstabilität weniger kritisch ist, wie etwa zum Beispiel bei hydraulischen Fluiden, können zudem ungesättigte Fettsäuren wie Olein (technische Oleinsäure) oder ungesättigte Alkohole verwendet werden. Von den vorstehend erwähnten Mitteln zum Kettenabbruch ist Isostearinsäure (isoC18) sehr bevorzugt.

[0022] Allerdings sind andere Fettsäuren wie Palmitinsäure (C16) oder Stearinsäure (C18) ebenfalls nützlich. Des Weiteren können Monocarbonsäuren wie etwa Oktansäure und Decansäure ebenfalls verwendet werden. Guerbetäsuren sind ebenfalls in den geeigneten Monocarbonsäuren eingeschlossen. Beispiele für geeignete monofunktionelle Alkohole sind Tetradecanol, Isotetradecanol, Octadecanol und Isooctadecanol. Guerbetalkohole sind ebenfalls in den geeigneten monofunktionellen Alkoholen eingeschlossen.

[0023] Die Komplexester gemäß der vorliegenden Erfindung sollten eine  $V_k,_{100}$  von 30 bis 1000 mm<sup>2</sup>/s und bevorzugt von 30 bis 200 mm<sup>2</sup>/s haben. Für bestimmte Anwendungen, wie etwa in Getriebeölen, ist es bevorzugt, dass die  $V_k,_{100}$  einen Wert von 100 bis 140 mm<sup>2</sup>/s hat. Die kinematische Viskosität der Komplexester bei 40°C ( $V_k,_{40}$ ) hat geeigneter Weise einen Wert in dem Bereich von 230 bis 20.000 mm<sup>2</sup>/s, mehr geeignet von 230 bis 2800 mm<sup>2</sup>/s.

[0024] Das Polyol, die polyfunktionellen Carbonsäuren und das Mittel zum Kettenabbruch, die umgesetzt werden, um den Komplexester zu bilden, werden in Abhängigkeit von den verwendeten spezifischen Materialien bevorzugt in den folgenden Mengen verwendet („Gew.-Teile“ sind Gewichtsteile):

15–20 Gew.-Teile Polyol,

20–25 Gew.-Teile polyfunktionelle Carbonsäuren und

55–65 Gew.-Teile Mittel zum Kettenabbruch.

[0025] Die Materialien werden so ausgewählt, dass sie einen Komplexester bereitstellen, der eine  $V_k,_{100}$  innerhalb des bevorzugten Bereichs von 100 bis 140 mm<sup>2</sup>/s hat.

[0026] Der Komplexester gemäß der vorliegenden Erfindung kann zum Beispiel in Getriebeölen geeigneter Weise in Kombination mit einem Extremdruck- und/oder Antiabrieb-Additiv (hiernach EP/AW) verwendet wer-

den, das schwefel- und/oder phosphorhaltige Verbindungen enthält.

[0027] Demgemäß bezieht sich ein weiterer Aspekt der Erfindung auf eine Zubereitung, die einen Komplexester, wie er gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung beschrieben wurde, und eine schwefel- und/oder phosphorhaltige EP/AW-Additivpackung in einem Gewichtsverhältnis von Komplexester zu Additivpackung von 1 : 3 bis 9 : 1 enthält. Geeignete schwefel- und/oder phosphorhaltige EP/AW-Additivpackungen sind in der Technik gut bekannt, insbesondere zur Verwendung in Getriebeölen, um den Abrieb der Getrieberäder zu verhindern. Kommerziell erhältliche schwefel-/phosphorhaltige EP/AW-Additivpackungen werden zum Beispiel von Ethyl Corporation, Lubrizol und Paramins hergestellt.

[0028] Der Komplexester gemäß der Erfindung kann als ein funktionelles Fluid in vielen verschiedenen Anwendungen, zum Beispiel in Schmiermittelzubereitungen, verwendet werden. Der Ester kann als ein funktionelles Fluid oder als ein Additiv und/oder als ein Grundfluid und/oder als ein Dickungsmittel in einer funktionellen Fluidzusammensetzung verwendet werden.

[0029] Somit bezieht sich die vorliegende Erfindung zudem auf die Verwendung des gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung beschriebenen Komplexesters als ein funktionelles Fluid.

[0030] Die vorliegende Erfindung bezieht sich zudem auf funktionelle Fluidzusammensetzungen, die den gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung beschriebenen Komplexester umfassen.

[0031] Die Erfindung bezieht sich zudem auf die Verwendung einer Zubereitung, die den in dem ersten Aspekt der Erfindung beschriebenen Komplexester enthält, als eine funktionelle Fluidzusammensetzung, wie etwa Übertragungsöle, zum Beispiel Automobil- und Industriegetriebeöle, Achsenöle und automatische Übertragungsfluide, und außerdem hydraulische Fluide, Viertaktöle, Brennstoffadditive, Kompressoröle, Schmieren, Kettenöle und für Metallverarbeitungs- und Metallwalzanwendungen.

[0032] Beispiele für funktionelle Fluide und funktionelle Fluidzusammensetzungen schließen Übertragungsöle, zum Beispiel Automobil- und Industriegetriebeöle, Achsenöle und automatische Übertragungsfluide, und außerdem hydraulische Fluide, Viertaktöle, Brennstoffadditive, Kompressoröle, Schmieren, Kettenöle und für Metallverarbeitungs- und Metallwalzanwendungen ein.

[0033] Es ist gefunden worden, dass der Komplexester gemäß der Erfindung für die Verwendung als ein hochviskoses Grundfluid und/oder ein Dickungsmittel in Mehrbereichs-Getriebeölzusammensetzungen insbesondere geeignet ist.

[0034] Mehrbereichs-Getriebeölzusammensetzungen, die ein synthetisches Dickungsmittel umfassen, sind in der Technik bekannt. Übliche synthetische Dickungsmittel sind Polyisobutylen (PIB), VI-Verbesserer wie etwa Poly(methyl)methacrylat, Oleincopolymeren und dergleichen, und Polyalphaolefine (PAO) mit einer hohen kinematischen Viskosität. Ein Beispiel für ein PAO-Dickungsmittel ist PAO 100, das heißt ein PAO mit einer  $V_k,_{100}$  von etwa 100 mm<sup>2</sup>/s. Solch ein hochviskoses PAO wird verwendet, um die Mehrbereichseigenschaften und die gewünschte Viskosität zu erhalten, während die thermische und die Oxidationsstabilität aufrecht erhalten werden. Zusätzlich zu solch einem PAO wird normalerweise ein niedrigviskoser Ester verwendet, um die Löslichkeit und die Kompatibilität mit den verwendeten Additiven zu verbessern, die thermische Stabilität und die Oxidationsstabilität zu erhöhen und die Getriebeölzubereitung mit der gewünschten Niedrigtemperaturviskosität zu versehen. Ein EP/AW-Additivpacket wird verwendet, um einen Verschleiß der Getrieberäder zu vermeiden. Schließlich wird ein niedrigviskoses PAO (das heißt eines mit  $V_k,_{100}$  von 4 bis 10 mm<sup>2</sup>/s), das auch als PAO 4 bis PAO 10 bezeichnet wird, und/oder ein Mineralöl mit einem hohen Viskositätsindex (VI) normalerweise als ein Grundfluid vorliegen. In dem Fall, dass ein vollständig synthetisches Mehrbereichs-Getriebeöl gewünscht wird, wird ein niedrigviskoses PAO verwendet.

[0035] Es ist jedoch gefunden worden, dass es, obwohl die gegenwärtigen synthetischen Mehrbereichs-Getriebeöle, die ein synthetisches Dickungsmittel enthalten, in einer Vielzahl von anspruchsvollen Anwendungen eine befriedigende Leistung zeigen, immer noch einen Bedarf für eine Verbesserung gibt, um den zunehmenden Anforderungen an moderne Getriebeöle wie etwa für kommerzielle Schwerlastfahrzeuge und für Personenautos mit langen Abflussintervallen, oder die in Lebenssysteme eingefüllt sind, zu begegnen. Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Mehrbereichs-Getriebeölzubereitung mit einer verbesserten Leistung insbesondere in Getriebekästen für Schwerlastfahrzeuge bereitzustellen, die zudem vollständig synthetisch sein kann, obwohl das letztere nicht spezifisch benötigt wird.

[0036] Es ist gefunden worden, dass durch Verwendung der hier vorher beschriebenen Komplexester als einem Dickungsmittel die vorstehenden Aufgaben gelöst werden können.

[0037] Demgemäß bezieht sich die vorliegende Erfindung zudem auf eine Mehrbereichs-Getriebeölzubereitung, umfassend:

- (a) 5–45 Gew.-Teile des vorher beschriebenen Komplexesters als einem Dickungsmittel,
- (b) 5–45 Gew.-Teile eines Esters mit einer kinematischen Viskosität bei 100°C von 2 bis 10 mm<sup>2</sup>/s,
- (c) 5–60 Gew.-Teile eines Mineralöls mit einem VI von wenigstens 90 und/oder einem Polyalphaolefin mit einer kinematischen Viskosität bei 100°C von 4 bis 10 mm<sup>2</sup>/s, und
- (d) 5–15 Gew.-Teile der üblichen Getriebeöladditive, wobei die Summe der Mengen der Komponenten (a) bis (d) 100 Gew.-Teile beträgt.

[0038] Die Komponenten (b), (c) und (d) können jeder Ester, jedes Mineralöl und/oder Polyalphaolefin und Additive sein, die als nützlich bekannt sind oder bereits in Mehrbereichs-Getriebeölzubereitungen verwendet werden.

[0039] Die Komponente (b), der niedrigviskose Ester, kann jeder Ester sein, der zur Verbesserung der Additivlöslichkeit und -kompatibilität ebenso wie zur Verbesserung der thermischen und der Oxidationsstabilität und zum Vermitteln der gewünschten Niedrigtemperaturviskosität an die Getriebeölzubereitung geeignet ist. Bevorzugt ist die Komponente (b) ein Ester eines Neopentylpolyols, geeigneter Weise Trimethylolpropan, mit wenigstens einer aliphatischen gesättigten Monocarbonsäure mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Ein Beispiel für einen solchen Ester ist kommerziell unter dem Handelsnamen PRIOLUBE 3970® erhältlich.

[0040] Die Komponente (c) kann ein Mineralöl oder ein PAO sein, das einen VI von wenigstens 90 haben sollte. Es ist jedoch bevorzugt, ein PAO zu verwenden, insbesondere PAO 6 und PAO B.

[0041] Die Komponente (d) kann jede erhältliche EP/AW-Additivpackung für Getriebeöl sein, von der bekannt ist, dass sie für Automobil- und Industriegerüteölzubereitungen nützlich ist.

[0042] Die Komplexester können in einem chargenweisen (batch) oder kontinuierlichen Verfahren hergestellt werden. Die Erfindung stellt des Weiteren ein Verfahren für die Herstellung eines Komplexesters bereit, das das Umsetzen von wenigstens einem polyfunktionellen Alkohol, wenigstens einer polyfunktionellen Carbonsäure und einem Mittel zum Kettenabbruch umfasst, wobei

- (a) der polyfunktionelle Alkohol ein gehindertes oder nicht gehindertes aliphatisches Polyol ist,
- (b) die polyfunktionelle Carbonsäure aus einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen und dimerisierten und/oder trimerisierten Fettsäuren oder Mischungen von diesen besteht, unter der Voraussetzung, dass die dimerisierten und trimerisierten Fettsäuren nicht mehr als 35 Gew.-% der Gesamtmenge der verwendeten polyfunktionellen Carbonsäure bilden,
- (c) das Mittel zum Kettenabbruch entweder eine aliphatische Monocarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus geradkettigen Säuren mit 7 bis 22 Kohlenstoffatomen, verzweigten gesättigten Säuren mit 7 bis 24 Kohlenstoffatomen, geraden oder verzweigten ungesättigten Säuren mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und Mischungen von diesen oder wenigstens einen aliphatischen, geraden oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten monofunktionellen Alkohol mit wenigstens 14 Kohlenstoffatomen umfasst, und
- (d) der Komplexester eine kinematische Viskosität bei 100°C ( $V_{k,100}$ ) von 30 bis 1000 mm<sup>2</sup>/s hat.

[0043] Die Erfindung wird weitergehend durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, ohne den Umfang der Erfindung durch diese Beispiele zu beschränken.

#### Beispiel 1

[0044] Zwei Komplexester wurden durch Veresterung der folgenden Mischungen hergestellt:

Ester A (nicht erfindungsgemäß):

19 Gew.-Teile Trimethylolpropan

22 Gew.-Teile Dodecandicarbonsäure

59 Gew.-Teile Isostearinsäure Ester B:

18 Gew.-Teile Trimethylolpropan

18 Gew.-Teile Decandicarbonsäure

6 Gew.-Teile dimere Säure

58 Gew.-Teile Isostearinsäure

[0045] Ester A hat eine  $V_{k,100}$  von 117,0 mm<sup>2</sup>/s und eine  $V_{k,40}$  von 1360 mm<sup>2</sup>/s.

[0046] Ester B hat eine  $V_{k,100}$  von 121,6 mm<sup>2</sup>/s und eine  $V_{k,40}$  von 1445 mm<sup>2</sup>/s.

[0047] Jeder Komplexester wurde zu einer Getriebeölzubereitung mit der folgenden Zusammensetzung zubereitet:

30,0 Gew.-Teile Komplexester A oder B

35,8 Gew.-Teile PAO 8

25,0 Gew.-Teile PRIOLUBE 3970

9,2 Gew.-Teile HITEC 381 (Warenzeichen), eine schwefel/phosphorhaltige EP/AW-Additivpackung, die von der Ethyl Corporation verkauft wird.

[0048] Die Zubereitung, die den Komplexester A enthält, wird als Zubereitung A bezeichnet, und die Zubereitung, die den Komplexester B enthält, als Zubereitung B.

[0049] Die beiden Zubereitungen A und B wurden einem strengen Sichtungstest unterzogen, der der CEC L-48-A-95 (A)-Oxidationstest war, der auch als der GFC-Test bekannt ist. Dieser Test ist weitläufig bekannt und wird in der Industrie verwendet, um die Oxidationsstabilität von Schmierölen, die in Automobilübertragungen verwendet werden, durch künstliches Altern zu messen.

[0050] In dem Test werden Proben durch Aufheizen auf eine Temperatur von 160°C und durch Durchleiten von Luft durch die Proben mit einer Strömungsrate von 10 Litern pro Stunde über eine Dauer von 192 Stunden

Oxidationsbedingungen unterzogen. Um die Härte des Tests zu erhöhen und die hervorragenden Eigenschaften der Komplexester A und B zu demonstrieren, wurde die Testdauer jedoch auf 300 Stunden ausgedehnt. [0051] Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben.

#### Vergleichsbeispiel 1

[0052] Eine den Zubereitungen A und B ähnliche Getriebeölzubereitung (Zubereitung C), die lediglich anstelle eines Komplexesters 30 Gew.-Teile PAO 100 als ein Dickungsmittel umfasste, wurde ebenfalls dem strengen Sichtungstest des Beispiels 1 unterzogen.

[0053] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Leistung der Getriebeölzubereitung

Zubereitung	A	B (erfindungs- gemäß)	C
Veränderung von $V_{k,100}$ (%)	9	15	32
Veränderung von $V_{k,40}$ (%)	16	24	84
in Pentan unlösliche Anteile (%)	0,11	0,15	0,65
in Toluol unlösliche Anteile (%)	0,11	0,12	0,59

[0054] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, zeigen die Zubereitungen A und B eine signifikant bessere Leistung als die Zubereitung C, sowohl hinsichtlich einer Veränderung der Viskosität als auch hinsichtlich unlöslicher Anteile, was anzeigt, dass die Oxidationsstabilität der Zubereitungen A und B besser als die der Zubereitung C ist. Während der Oxidation verändert sich nämlich die Viskosität und unlösliche Anteile werden gebildet. Je kleiner die Veränderung der Viskosität ist und je weniger unlösliche Anteile gebildet werden, umso besser ist die Oxidationsstabilität.

#### Patentansprüche

1. Komplexester, der durch eine Veresterungsreaktion zwischen wenigstens einem polyfunktionellen Alkohol und wenigstens einer polyfunktionellen Carbonsäure und einem Mittel zum Kettenabbruch erhalten wird, wobei:

- (a) der polyfunktionelle Alkohol ein gehindertes oder nicht gehindertes aliphatisches Polyol ist;
- (b) die wenigstens eine polyfunktionelle Carbonsäure aus einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen und dimerisierten und/oder trimerisierten Fettsäuren oder Mischungen von diesen besteht, vorausgesetzt, dass die dimerisierten und trimerisierten Fettsäuren nicht mehr als 35 Gew.-% der Gesamtmenge an verwendeter polyfunktioneller Carbonsäure bilden,
- (c) das Mittel zum Kettenabbruch entweder eine aliphatische Monocarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus geradkettigen gesättigten Säuren mit 7 bis 22 Kohlenstoffatomen, verzweigten gesättigten Säuren mit 7 bis 24 Kohlenstoffatomen, geraden oder verzweigten ungesättigten Säuren mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und Mischungen von diesen oder wenigstens einen aliphatischen, geraden oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten monofunktionellen Alkohol mit wenigstens 14 Kohlenstoffatomen umfasst; und
- (d) der resultierende Komplexester eine eine kinematische Viskosität bei 100°C ( $V_{k,100}$ ) von 30 bis 1000 mm²/s hat.

2. Komplexester nach Anspruch 1, wobei der polyfunktionelle Alkohol ein gehindertes Polyol ist, bevorzugt ein Neopentylpolyol.

3. Komplexester nach Anspruch 2, wobei das Neopentylpolyol Trimethylolpropan oder Pentaerythritol ist.

4. Komplexester nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die aliphatische Dicarbonsäure 9 bis 12 Kohlenstoffatome hat.

5. Komplexester nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Mittel zum Kettenabbruch Isostearinsäure ist.

6. Komplexester nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komplexester eine kinematische Viskosität bei 100°C von 100 bis 140 mm<sup>2</sup>/s haben.

7. Komplexester nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyol, die polyfunktionelle Carbonsäure und das Mittel zum Abbruch in den folgenden Mengen verwendet werden:

15–20 Gew.-Teile Polyol,

20–25 Gew.-Teile polyfunktionelle Carbonsäure und

55–65 Gew.-Teile an Mittel zum Kettenabbruch.

8. Funktionelle Fluidzusammensetzung, die einen wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definierten Komplexester umfasst.

9. Funktionelle Fluidzusammensetzung nach Anspruch 8, die des weiteren eine Additivpackung, die eine schwefel- und/oder phosphorhaltige Extremdruck- und/oder Antiabrieb-Verbindung enthält, in einem Gewichtsverhältnis des Komplexesters zu der Additivpackung von 1 : 3 bis 9 : 1 umfasst.

10. Verwendung des Komplexesters nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als ein funktionelles Fluid.

11. Verwendung eines Komplexesters nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als ein Additiv und/oder als ein Grundfluid und/oder als ein Dickungsmittel in einer funktionellen Fluidzusammensetzung.

12. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11, bei der das funktionelle Fluid oder die funktionelle Fluidzusammensetzung ein Schmieröl, ein Übertragungsöl, ein Getriebeöl, ein Achsenöl, ein automatisches Übertragungsfluid, ein hydraulisches Fluid, ein Viertaktöl, ein Brennstoffadditiv, ein Kompressoröl, eine Schmiere, ein Kettenöl oder ein Schmieröl für Metallverarbeitungs- oder Metallwalzanwendungen ist.

13. Verfahren für die Herstellung eines Komplexesters, das ein Umsetzen von wenigstens einem polyfunktionellen Alkohol, wenigstens einer Carbonsäure und einem Mittel zum Kettenabbruch umfasst, wobei

(a) der polyfunktionelle Alkohol ein gehindertes oder nicht gehindertes aliphatisches Polyol ist,

(b) die polyfunktionelle Carbonsäure aus einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen und dimerisierten und/oder trimerisierten Fettsäuren oder Mischungen aus diesen besteht, vorausgesetzt, dass die dimerisierten und trimerisierten Fettsäuren nicht mehr als 35 Gew.-% der Gesamtmenge der verwendeten polyfunktionellen Carbonsäure bilden,

(c) das Mittel zum Kettenabbruch entweder eine aliphatische Monocarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus geradkettigen gesättigten Säuren mit 7 bis 22 Kohlenstoffatomen, verzweigten gesättigten Säuren mit 7 bis 24 Kohlenstoffatomen, geraden oder verzweigten ungesättigten Säuren mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und Mischungen aus diesen oder wenigstens einen aliphatischen, geraden oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten monofunktionellen Alkohol mit wenigstens 14 Kohlenstoffatomen umfasst, und

(d) der Komplexester eine kinematische Viskosität bei 100°C ( $V_{k,100}$ ) von 30 bis 1000 mm<sup>2</sup>/s hat.

14. Mehrbereichs-Getriebeölbereitung, umfassend:

(a) 5–45 Gew.-Teile wenigstens eines Komplexesters gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als ein Dickungsmittel,

(b) 5–45 Gew.-Teile eines Esters mit einer kinematischen Viskosität bei 100°C von 2 bis 10 mm<sup>2</sup>/s,

(c) 5–60 Gew.-Teile eines Mineralöls mit einem VI von wenigstens 90 und/oder eines Polyalphaolefins mit einer kinematischen Viskosität bei 100°C von 4 bis 10 mm<sup>2</sup>/s, und

(d) 5–15 Gew.-Teile der üblichen Getriebeöladditive, wobei die Summe der Mengen der Komponenten (a) bis (d) 100 Gew.-Teile beträgt.

15. Getriebeölbereitung nach Anspruch 14, wobei der niedrigviskose Ester ein Ester von Neopentylpolyol, bevorzugt von Trimethylolpropan, mit wenigstens einer aliphatischen gesättigten Monocarbonsäure mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

16. Getriebeölbereitung nach Anspruch 14 oder 15, wobei die Komponente (c) ein Polyalphaolefin aus-

DE 698 16 843 T2 2004.04.15

gewählt aus PAO 6 und PAO 8 ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen