



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 703 629 A2**

(51) Int. Cl.: **C10M 105/34** (2006.01)
C07C 69/34 (2006.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 01378/10

(71) Anmelder:
Panolin AG, Bläsimühle
8322 Madetswil (CH)

(22) Anmeldedatum: 25.08.2010

(72) Erfinder:
Patrick Lämmle, 8322 Madetswil (CH)
Bernardo Walterspiel, 8280 Kreuzlingen (CH)
Matthias Woydt, 12203 Berlin-Dahlem (DE)

(43) Anmeldung veröffentlicht: 29.02.2012

(74) Vertreter:
Keller & Partner Patentanwälte AG Winterthur,
Bahnhofplatz 18
8401 Winterthur (CH)

(54) **Esteröle.**

(57) Gemäss einem ersten Aspekt zeichnet sich ein Esteröl, insbesondere zur Herstellung eines Hydrauliköls und/oder eines Schmierstoffs, enthaltend ein Veresterungsprodukt aus wenigstens einem Monoalkohol mit wenigstens einer Mehrfachcarbonsäure, dadurch aus, dass der Monoalkohol und/oder die Mehrfachcarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammt. Entsprechend einem zweiten Aspekt zeichnet sich ein Esteröl, insbesondere zur Herstellung eines Hydrauliköls und/oder eines Schmierstoffs, enthaltend ein Veresterungsprodukt aus wenigstens einer Monocarbonsäure mit wenigstens einem Dialkohol, dadurch aus, dass der Dialkohol und/oder die Monocarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammt.

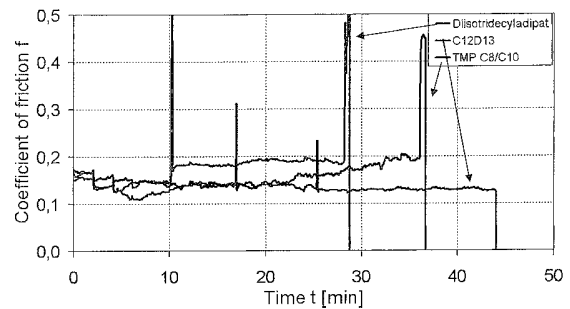


Fig. 1

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft Esteröl, insbesondere zur Herstellung eines Hydrauliköls und/oder eines Schmierstoffs, enthaltend ein Veresterungsprodukt aus wenigstens einem Monoalkohol mit wenigstens einer Mehrfachcarbonsäure. Weiter bezieht sich die Erfindung auf ein Esteröl, insbesondere zur Herstellung eines Hydrauliköls und/oder eines Schmierstoffs, enthaltend ein Veresterungsprodukt aus wenigstens einer Monocarbonsäure mit wenigstens einem Dialkohol. Zudem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Esterölen sowie die Verwendung von Esterölen.

Stand der Technik

[0002] Schmiermittel oder Schmierstoffe dienen insbesondere zur Reibungs- und Verschleissverringerung, zum Korrosionsschutz, zur Abdichtung, zur Kühlung, sowie zur Schwingungsdämpfung oder Kraftübertragung in mechanischen Systemen. Je nach vorgesehener Anwendung werden Schmiermittel in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand eingesetzt.

[0003] Insbesondere flüssige Schmiermittel sind in den unterschiedlichsten technischen Bereichen weit verbreitet und werden unter anderem eingesetzt als Motorenöle, Turbinenöle; Hydraulikflüssigkeiten oder Getriebeöle.

[0004] Eine bekannte Klasse von flüssigen Schmierölen sind esterbasierte Schmieröle, welche als Hauptkomponente organische Reaktionsprodukte von Carbonsäuren mit Alkoholen enthalten. Die Anforderungen an moderne Esteröle sind dabei vielfältig. Ein Esteröl muss beispielsweise im Hinblick auf Dichte, Viskosität, Viskositätsindex, Stockpunkt, Fließgrenze, Flammpunkt, Dichtungsverträglichkeit, Alterungsbeständigkeit, Toxizität und/oder biologische Abbaubarkeit den durch die vorgesehene Anwendung vorgegebenen Anforderungen genügen.

[0005] Die DE 10 2006 001 768 (Cognis) beschreibt z.B. Ester auf der Basis von verzweigten Guerbetalkoholen als Schmiermittel und Trägermedium für Hydraulikflüssigkeiten. Die Ester mit verzweigten Alkoholen können dabei auch aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.

[0006] Gegenstand der DE 10 2004 034 202 (SASOL) sind Estermischungen, z.B. als Hydrauliköle, bestehend aus dem Reaktionsprodukt eines verzweigten Alkohols mit einer Mehrfachcarbonsäure. Als verzweigte Alkohole sind insbesondere 2-Alkyl-verzweigte Alkohole erwähnt, wobei es sich bevorzugt um Guerbetalkohole handelt. Nachwachsende Rohstoffe sind jedoch nicht erwähnt.

[0007] Die DE 10 2006 027 602 (Cognis) beschreibt Schmierstoffe, beispielweise Getriebe-, Industrie- und Motorenöle und Hydrauliköle. Die Grundöle liegen dabei als Mischungen aus Kohlenwasserstoffen (Mineralöl, PAOs) mit hochviskosen Estern (HVE) vor, welche zudem Additive zur Verbesserung des Viskositätsindex aufweisen. Dabei werden Reaktionsprodukte aus Carbonsäuren und Alkoholen offenbart. Diese stammen aber nicht aus nachwachsenden Rohstoffen.

[0008] Bekannte Ester sind aber vergleichsweise aufwändig in der Herstellung und entsprechend weniger wirtschaftlich.

[0009] Obschon Esteröle an sich seit längerem bekannt sind, ist die wirtschaftliche und umweltverträgliche Herstellung von optimierten und flexibel einsetzbaren Esterölen nach wie vor eine grosse Herausforderung.

Darstellung der Erfindung

[0010] Aufgabe der Erfindung ist es, ein dem eingangs genannten technischen Gebiet zugehörendes Esteröl zu schaffen, welches möglichst kostengünstig und umweltverträglich herstellbar ist und insbesondere optimale Eigenschaften für Anwendungen als Schmieröl hat.

[0011] Eine erste Lösung der Aufgabe ist durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 41 definiert.

[0012] Ein erster Aspekt der Erfindung betrifft Esteröl, insbesondere zur Herstellung eines Hydrauliköls und/oder Schmierstoffs, enthaltend ein Veresterungsprodukt aus wenigstens einem Monoalkohol mit wenigstens einer Mehrfachcarbonsäure wobei der Monoalkohol und/oder die Mehrfachcarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammen.

[0013] Bei einem Verfahren zur Herstellung eines derartigen Esteröls, insbesondere zur Verwendung in einem Hydrauliköl und/oder einem Schmierstoff, wird ein Monoalkohol mit einer Mehrfachcarbonsäure zu einem Esteröl umgesetzt, wobei der Monoalkohol und/oder die Mehrfachcarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammen.

[0014] Prinzipiell kann dabei der Monoalkohol und/oder die Mehrfachcarbonsäure auch aus Mischungen aus nachwachsenden und fossilen Rohstoffen stammen. Es ist also nicht zwingend, dass der Monoalkohol und/oder die Mehrfachcarbonsäure ausschliesslich aus nachwachsenden Rohstoffen stammt. In einer bevorzugten Variante stammen jedoch der Monoalkohol und/oder die Mehrfachcarbonsäure im Wesentlichen ausschliesslich aus nachwachsenden Rohstoffen.

[0015] Unter einem nachwachsenden Rohstoff oder einem erneuerbaren Rohstoff wird in diesem Zusammenhang insbesondere eine organische Verbindung verstanden, die durch direkte Isolierung und/oder durch Veredelung aus organischen Rohmaterialien gewonnen wird, wobei die organischen Rohmaterialien vornehmlich der lebenden Natur entnommen sind. Als organische Rohmaterialien in Frage kommen beispielsweise Pflanzen. Nachwachsende Rohstoffe sind nicht zu verwechseln mit nicht-erneuerbaren Rohstoffen aus fossilen Quellen. Letztere sind z.B. Abbauprodukte von toten Pflanzen

und/oder Tieren, deren Entstehung sich in geologischen oder astronomischen Zeiträumen vollzieht, also weit vor 60'000 Jahren begonnen hat.

[0016] Nachwachsende Rohstoffe lassen sich von nicht-erneuerbaren Rohstoffen aus fossilen Quellen insbesondere durch den Anteil des radioaktiven ^{14}C -Kohlenstoffisotops im Rohstoff unterscheiden. Rohstoffe aus fossilen Quellen weisen aufgrund ihres Alters im Wesentlichen keine ^{14}C -Kohlenstoffisotope auf, während bei nachwachsenden Rohstoffen ein charakteristischer Anteil des ^{14}C -Kohlenstoffisotops vorliegt. ^{14}C -Kohlenstoffisotope werden ständig durch Kernreaktionen in der oberen Erdatmosphäre gebildet und gelangen über den Kohlenstoffkreislauf in die Biosphäre. Zwischen Neubildung und ständigem radioaktivem Zerfall liegt im Wesentlichen ein Gleichgewicht vor. Entsprechend stellt sich in lebenden Organismen der Biosphäre (Pflanzen, Tiere) in etwa das gleiche Verteilungsverhältnis von radioaktivem Kohlenstoff (^{14}C) zu nicht-radioaktivem Kohlenstoff (^{12}C und ^{13}C) ein, wie es auch in der Atmosphäre vorliegt. Die erfindungsgemässen Esteröle sind bezogen auf den Kohlenstoffanteil bevorzugt zu wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 60 Mol-%, noch weiter bevorzugt wenigstens 70 Mol-% aus nachwachsenden Rohstoffen gebildet.

[0017] Die zur Bestimmung des Anteils an ^{14}C -Kohlenstoffisotopen verwendete Radiokarbonmethode ist dem Fachmann an sich bestens bekannt. Die chemisch aufbereiteten Proben werden dabei z.B. durch die Zählrohrmethode nach Libby, durch Flüssigszintillationsspektrometrie und/oder durch einen massenspektrometrischen Nachweis in Beschleunigern analysiert. Dabei können auch die im Verlauf der erdgeschichtlichen Zeiten kurz- und langfristigen Schwankungen der Produktion der UC-Kohlenstoffisotope berücksichtigt werden.

[0018] Ein besonders geeignetes und standardisiertes Verfahren zur Bestimmung des Anteils an nachwachsenden Rohstoffen in einem zu prüfenden Erzeugnis ist z.B. in der Norm ASTM D6866-08 definiert. Dabei wird der aus nachwachsenden Rohstoffen stammende organische Anteil des Erzeugnisses im Verhältnis zum gesamten organischen Gehalt des Erzeugnisses bestimmt. Anorganischer Kohlenstoff und Substanzen ohne Kohlenstoffanteil werden nicht mit berücksichtigt. Das Verfahren basiert auf Flüssigszintillationsspektrometrie. Das dabei gemessene Verhältnis von ^{14}C zu ^{12}C im zu prüfenden Erzeugnis wird relativ zu einer Standardverbindung (Oxalsäure) bestimmt.

[0019] Unter dem Begriff Schmierstoff ist insbesondere ein Zwischenstoff zu verstehen, welcher der Verringerung von Reibung und Verschleiss, sowie zur Kraftübertragung, Kühlung, Schwingungsdämpfung, Dichtwirkung und/oder zum Korrosionsschutz dient. Insbesondere ist der in diesem Zusammenhang interessierende Schmierstoff ein Fluid.

[0020] Ein spezifischer Schmierstoff ist z.B. eine Hydraulikflüssigkeit. Eine Hydraulikflüssigkeit ist insbesondere ein Fluid, das zur Übertragung von Energie (Volumenstrom, Druck) in einem Hydrauliksystem einsetzbar ist. Bevorzugt ist die Hydraulikflüssigkeit ein Hydrauliköl, welches insbesondere nicht mit Wasser mischbar ist.

[0021] Wie sich herausgestellt hat, sind die erfindungsgemässen Esteröle gemäss dem ersten Aspekt, bei welchen der Monoalkohol und/oder die Mehrfachcarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammen, besonders vorteilhaft. Einerseits verfügen derartige Esteröle über vorteilhafte Eigenschaften im Hinblick auf die Verwendung als Schmierstoffe und Hydrauliköle. Insbesondere weisen derartige Esteröle zugleich gute Schmiereigenschaften und ein hohes Luftabscheidungsvermögen auf. Ebenso hat sich gezeigt, dass die Esteröle im Vergleich mit bekannten Schmierölen eine hohe Lebensdauer oder Alterungsbeständigkeit aufweisen.

[0022] Des Weiteren verfügen die erfindungsgemässen Esteröle über einen hohen Flammpunkt, so dass auch eine Verwendung bei höheren Ölsumpf- und Bauteiltemperaturen gefahrlos möglich ist. Zudem ist die Fliessgrenze (Pourpoint) der Esteröle relativ niedrig, wodurch die Esteröle auch bei geringen Temperaturen einsetzbar sind. Die Fliessgrenze bezeichnet für ein flüssiges Erzeugnis die Temperatur, bei der es bei Abkühlung gerade noch fließfähig ist. Somit lassen sich die erfindungsgemässen Esteröle in einem breiten Temperaturspektrum einsetzen.

[0023] Die Viskosität der erfindungsgemässen Esteröle liegt zudem in einem für Schmieröle und Hydraulikflüssigkeiten optimalen Bereich. Eine Anpassung der Viskosität durch Vermischung mit einem anderen, z.B. dickeren, Öl ist somit nicht erforderlich. Damit lassen sich die erfindungsgemässen Esteröle auch bei erhöhten Temperaturen einsetzen, ohne dass dabei Viskositätsveränderungen im Esteröl auftreten, wie dies bei vermischten Ölen aufgrund der unterschiedlichen Verdampfungsseigenschaften der einzelnen Ölkomponenten der Fall ist.

[0024] Auch eine meist nachteilige Zugabe von Viskositätsmodifizierenden Aufdickern ist bei den erfindungsgemässen Esterölen aufgrund der relativ hohen Viskosität nicht erforderlich. Das Luftabscheidungsvermögen der Esteröle wird somit nicht beeinträchtigt und das Problem der Aufweichung von Dichtungen, z.B. in Hydrauliksystemen, stellt sich mit den erfindungsgemässen Esterölen kaum.

[0025] Weiter ist der Viskositätsindex (VI), welcher die Temperaturabhängigkeit der kinematischen Viskosität eines Schmieröls charakterisiert, bei den erfindungsgemässen Esterölen relativ hoch. Die Esteröle zeigen somit also eine relativ geringe temperaturabhängige Viskositätsänderung, was für die meisten Anwendungen in der Praxis sehr vorteilhaft ist, da sie in einem breiten Temperaturbereich mit relativ konstanten Eigenschaften einsetzbar sind.

[0026] Wie sich gezeigt hat, sind auch die Verdampfungsverluste (NOACK) der erfindungsgemässen Esteröle relativ gering.

[0027] Darüber hinaus ermöglicht der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen eine besonders umweltverträgliche und wirtschaftliche Herstellung. Insbesondere durch den Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen vermögen die erfindungs-

gemässen Esteröle zugleich auch im Hinblick auf Toxikologie und biologische Abbaubarkeit zu überzeugen. Die erfindungsgemässen Esteröle weisen im Wesentlichen durchwegs eine relativ rasche und leichte biologische Abbaubarkeit auf.

[0028] Die Kombination aus der erfindungsgemässen chemischen Struktur und der Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen ermöglicht somit eine unerwartet wirtschaftliche Herstellung von Esterölen, welche als Schmierstoffe überraschend vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.

[0029] Mit Vorteil stammt die Mehrfachcarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen. Dies hat sich insbesondere im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit der Herstellung als vorteilhaft herausgestellt. Insbesondere ist die Mehrfachcarbonsäure aus Pflanzenölen herstellbar, welche bereits weltweit in grossen Mengen verfügbar sind. Aus nachwachsenden Rohstoffen oder Pflanzenölen lässt sich zudem eine Vielzahl von unterschiedlichen Mehrfachcarbonsäuren in relativ einfachen chemischen Verfahrensschritten gewinnen. Zudem wird die Einhaltung von aktuellen Umweltbestimmungen oder Umweltlabeln ermöglicht.

[0030] Es ist aber prinzipiell auch möglich, z.B. aus fossilen Rohstoffen synthetisierte Mehrfachcarbonsäure einzusetzen, sofern dies zweckdienlich scheint.

[0031] Bevorzugt ist die Mehrfachcarbonsäure gesättigt. Mit anderen Worten liegen zwischen den Kohlenstoffatomen der Mehrfachcarbonsäure bevorzugt nur Einfachbindungen vor. Wie sich gezeigt hat, sind Esteröle mit derartigen Mehrfachcarbonsäuren insbesondere oxidationsbeständiger und stabiler, was der Lebensdauer oder Alterungsbeständigkeit der Esteröle zu Gute kommt.

[0032] Unter Umständen können für spezifische Zwecke aber einfach oder mehrfach ungesättigte Mehrfachcarbonsäuren eingesetzt werden.

[0033] In einer weiteren bevorzugten Variante ist die Mehrfachcarbonsäure unverzweigt. Mit anderen Worten verfügt die Mehrfachcarbonsäure bevorzugt über eine unverzweigte Kohlenstoffkette, welche insbesondere linear ist. Dies hat sich für eine Vielzahl von Anwendungen als vorteilhaft erwiesen.

[0034] In einer anderen und ebenfalls vorteilhaften Variante kann die Mehrfachcarbonsäure jedoch auch verzweigt sein. Ob eine unverzweigte oder eine verzweigte Mehrfachcarbonsäure vorteilhafter ist, hängt unter anderem von den für das Esteröl verwendeten Monoalkoholen und den gewünschten Stoffeigenschaften des Esteröls ab. Durch die Verwendung von verzweigten Mehrfachcarbonsäuren kann unter Umständen die Fließgrenze abgesenkt und sowie der Flammpunkt erhöht werden, was für spezifische Anwendungen vorteilhaft sein kann. Zudem zeigen Esteröle mit verzweigten Mehrfachcarbonsäuren unter Umständen höhere Dichtungsverträglichkeiten auf. Weiter unten wird im Zusammenhang den Monoalkoholen noch näher auf diesen Aspekt eingegangen.

[0035] Bevorzugt weist die Mehrfachcarbonsäure 6-13 Kohlenstoffatome, insbesondere bevorzugt 8-13 Kohlenstoffatome, auf. Derartige Mehrfachcarbonsäuren lassen sich einerseits wirtschaftlich aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen und ermöglichen andererseits die Herstellung einer breiten Palette von Esterölen, welche als Schmierstoffe oder Hydrauliköle besonders geeignet sind.

[0036] Grundsätzlich ist es aber auch möglich, Mehrfachcarbonsäuren mit weniger als 6 oder mehr als 13 Kohlenstoffatomen vorzusehen. Je nach gewünschten Eigenschaften der Esteröle kann dies sogar vorteilhaft sein.

[0037] Besonders bevorzugt umfasst die Mehrfachcarbonsäure eine Dicarbonsäure. Damit lassen sich zusammen mit Monoalkoholen Dicarbonsäureester bilden, welche sich als Schmierstoffe und Hydrauliköle besonders gut eignen. Zudem ist die Herstellung von Dicarbonsäuren aus nachwachsenden Rohstoffen, z.B. Pflanzenölen, problemlos möglich, was der Wirtschaftlichkeit zu Gute kommt.

[0038] Grundsätzlich können aber auch andere Mehrfachcarbonsäuren, z.B. Tricarbonsäuren, eingesetzt werden.

[0039] Vorteilhafterweise umfasst die Dicarbonsäure insbesondere Adipinsäure (1,6-Hexandisäure; $\text{HOOC-C}_4\text{H}_8\text{-COOH}$), Suberinsäure (Octandisäure; $\text{HOOC-C}_6\text{H}_{12}\text{-COOH}$), Azelainsäure (Nonandisäure; $\text{HOOC-C}_7\text{H}_{14}\text{-COOH}$), Sebazinsäure (Decandisäure; $\text{HOOC-C}_8\text{H}_{16}\text{-COOH}$), Dodecandisäure ($\text{HOOC-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$) und/oder Brassylsäure ($\text{HOOC-C}_{11}\text{H}_{24}\text{-COOH}$). Diese unverzweigten Dicarbonsäuren mit 6, 8, 9, 10, 12 bzw. 13 Kohlenstoffatomen lassen sich aus nachwachsenden Rohstoffen bzw. Pflanzenölen herstellen. Zudem können mit diesen Dicarbonsäuren mit einer Vielzahl von aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnbaren Monoalkoholen für Schmiermittel oder Hydrauliköle geeignete Esteröle hergestellt werden.

[0040] Prinzipiell ist es aber auch denkbar, Mehrfachcarbonsäuren mit drei oder noch mehr Carbonsäuregruppen zu verwenden. Auch können andere als die vorstehenden Vertreter von Dicarbonsäuren eingesetzt werden, welche z.B. weniger als 6 Kohlenstoffatome oder mehr als 13 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispielsweise können verzweigte Derivate von Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure und/oder Brassylsäure eingesetzt werden.

[0041] Es kann auch vorteilhaft sein, eine Mischung aus wenigstens zwei unterschiedlichen Mehrfachcarbonsäuren vorzusehen. In diesem Fall lassen sich zum Einen die Eigenschaften der Esteröle noch präziser steuern und zum Anderen lässt sich das Herstellungsverfahren im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit weiter optimieren. Mit Vorteil stammen die wenigstens zwei unterschiedlichen Mehrfachcarbonsäuren aus nachwachsenden Rohstoffen.

[0042] In einer weiteren optionalen Variante ist die Mehrfachcarbonsäure eine cyclische Mehrfachcarbonsäure, insbesondere eine cyclische Dicarbonsäure, besonders bevorzugt 1,2-Cyclohexandicarbonsäure [CAS-#: 2305-32-0; $C_8H_{12}O_4$; $M_w = 172.2$] und/oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure [CAS* 619-82-9; $C_8H_{12}O_4$; $M_w = 172.2$].

[0043] Im Besonderen stammt der wenigstens eine Monoalkohol aus nachwachsenden Rohstoffen. Damit lassen sich die erfindungsgemässen Esteröle besonders wirtschaftlich über Fettsäuren aus Pflanzenölen herstellen. Dabei können eine Vielzahl von unterschiedlichen Monoalkoholen durch an sich bekannte chemische Reaktionen oleochemisch aus Fettsäuren gewonnen werden. Da jeweils wenigstens zwei Mol Monoalkohol pro Mol Mehrfachcarbonsäure umsetzbar sind, kann durch den Einsatz von Monoalkoholen aus nachwachsenden Rohstoffen zudem ein relativ hoher Anteil an nachwachsenden Rohstoffen im Reaktionsprodukt bzw. dem Esteröl erreicht werden.

[0044] Damit wird auch die Einhaltung von aktuellen Umweltbestimmungen oder Umweltlabel vereinfacht.

[0045] Besonders bevorzugt stammen sowohl die Mehrfachcarbonsäure als auch die Monoalkohole aus nachwachsenden Rohstoffen. Dadurch können die vorstehend genannten Vorteile weiter verbessert werden.

[0046] Es ist aber prinzipiell auch möglich, Monoalkohole aus fossilen Rohstoffen einzusetzen, sofern dies zweckdienlich erscheint.

[0047] Bevorzugt ist der wenigstens eine Monoalkohol gesättigt. Mit anderen Worten liegen zwischen den Kohlenstoffatomen des wenigstens einen Monoalkohols bevorzugt nur Einfachbindungen vor. Damit kann insbesondere die Oxidationsbeständigkeit und Stabilität des Esteröls verbessert werden.

[0048] In einer besonders vorteilhaften Variante sind sowohl die Mehrfachcarbonsäure als auch der wenigstens eine Monoalkohol gesättigt. Dadurch lässt sich die Oxidations- und Alterungsbeständigkeit stark verbessern.

[0049] Grundsätzlich kann der wenigstens eine Monoalkohol aber auch einfach oder mehrfach ungesättigt sein.

[0050] Vorteilhafterweise ist der wenigstens eine Monoalkohol unverzweigt. Damit verfügt der wenigstens eine Monoalkohol mit Vorteil über eine unverzweigte Kohlenstoffkette, welche insbesondere linear ist. Der Monoalkohol wird in diesem Fall auch als n-Monoalkohol bezeichnet. Dies hat sich für eine Vielzahl von Anwendungen als vorteilhaft erwiesen. Dies insbesondere bei einer Kombination mit unverzweigten Mehrfachcarbonsäuren und besonders mit unverzweigten Dicarbonsäuren.

[0051] In einer anderen vorteilhaften Variante kann der wenigstens eine Monoalkohol jedoch auch verzweigt sein. Durch die Verwendung von verzweigten Monoalkoholen kann unter Umständen die Fließgrenze abgesenkt und sowie der Flammpunkt erhöht werden, was für spezifische Anwendungen vorteilhaft sein kann. Zudem weisen Esteröle mit verzweigten Monoalkoholen unter Umständen höhere Dichtungsverträglichkeiten auf.

[0052] Verzweigte Monoalkohole haben sich insbesondere in Kombination mit unverzweigten Mehrfachcarbonsäuren und insbesondere unverzweigten Dicarbonsäuren als vorteilhaft erweisen. Verzweigte Mehrfachcarbonsäuren, insbesondere verzweigte Dicarbonsäuren, werden mit Vorteil in Kombination mit unverzweigten Monoalkoholen eingesetzt.

[0053] Prinzipiell können aber auch verzweigte Monoalkohole in Kombination mit verzweigten Mehrfachcarbonsäuren verwendet werden.

[0054] Verzweigte Monoalkohole weisen mit Vorteil eine Iso-Endverzweigung auf. Damit ist insbesondere gemeint, dass an der zweiten Position des von der Alkoholgruppe abgewandten Endes der Kohlenstoffkette eine Methylgruppe angeordnet ist oder abzweigt. Esteröle umfassend Monoalkohole mit Iso-Endverzweigungen haben sich in der Praxis insbesondere für Schmierstoffe und Hydrauliköle als vorteilhaft herausgestellt und zugleich lassen sich diese aus nachwachsenden Rohstoffen relativ kostengünstig herstellen.

[0055] Grundsätzlich sind auch anders verzweigte Monoalkohole einsetzbar. Unter Umständen resultieren damit jedoch Esteröle welche aufwändig und teuer in der Herstellung sind und/oder für Schmierstoffe oder Hydrauliköle weniger geeignet sind.

[0056] Besonders vorteilhaft verfügt der wenigstens eine Monoalkohol über 6-16, bevorzugt wenigstens 8-16, Kohlenstoffatome. Insbesondere bevorzugt weist der wenigstens eine Monoalkohol 9, 11, 12, 14 und/oder 16 Kohlenstoffatome auf. Derartige Monoalkohole lassen sich einerseits wirtschaftlich aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen und ermöglichen andererseits die Herstellung einer breiten Palette von Esterölen, welche als Schmierstoffe oder Hydrauliköle besonders geeignet sind. Dies insbesondere in Kombination mit einer Mehrfachcarbonsäure oder einer Dicarbonsäure mit 6-13 Kohlenstoffatomen.

[0057] Grundsätzlich ist es aber auch möglich, Monoalkohole mit weniger als 6 oder mehr als 16 Kohlenstoffatomen vorzusehen. Je nach gewünschten Eigenschaften der Esteröle kann dies unter Umständen auch vorteilhaft sein.

[0058] Vorteilhafterweise ist der wenigstens eine Monoalkohol ein Fettalkohol und insbesondere ein unverzweigter Fettalkohol aus der Gruppe 2-Octanol ($C_8H_{18}O$), 1-Nonanol ($C_9H_{20}O$), 1-Undecanol ($C_{11}H_{24}O$), 1-Dodecanol ($C_{12}H_{26}O$), 1-Tetradecanol ($C_{14}H_{30}O$) und/oder Cetylalkohol (auch bekannt als 1-Hexadecanol; $C_{16}H_{34}O$). Derartige Monoalkohole sind insbesondere wirtschaftlich aus nachwachsenden Rohstoffen erhältlich und für die erfindungsgemässen Esteröle beson-

ders geeignet. Ebenfalls vorteilhaft kann es sein, Mischungen aus zwei oder noch mehr unterschiedlichen Fettalkoholen einzusetzen. Derartige Mischungen werden auch als Schnitte bezeichnet.

[0059] Fettalkohole werden gängigerweise als Mischungen bzw. Schnitte aus verschiedenen Kohlenstoffkettenlängen angeboten. Im vorliegenden Fall sind insbesondere folgende Schnitte geeignet: C8-C10-Fettalkohole und/oder C16-C18-Fettalkohole. Daraus lassen sich beispielsweise folgende Esterprodukte bilden: Di-alkyl(C8-10) nonanedioate [CAS-#: 92969-93-2], Di-alkyl(C 16-18) nonanedioate [CAS* 92969-94-3], Mono-alkyl(C8-10) nonanedioate [CAS*92969-95-4] und/oder Mono-alkyl(C16-18) nonanedioate [CAS-#:92969-96-5].

[0060] In einer weiteren vorteilhaften Variante umfasst der wenigstens eine Monoalkohol Methyltetradecanol (13-Methyl-1-Tetradecanol; $C_{15}H_{33}O$). Dies ist ein gesättigter Iso-endverzweigter Monoalkohol.

[0061] Die in den letzten zwei Absätzen genannten Monoalkohole haben sich im Besonderen in Kombination mit Mehrfachcarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren mit 6-13 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 8-13 Kohlenstoffatomen, als vorteilhaft erwiesen. Besonders geeignet sind dabei Kombinationen mit Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäure und/oder Brassylsäure.

[0062] Es sind aber prinzipiell auch andere Alkohole und/oder Kombinationen mit anderen Mehrfachcarbonsäuren möglich.

[0063] Besonders bevorzugt ist die Mehrfachcarbonsäure eine Dicarbonsäure mit 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,12-Dodecandisäure, und der wenigstens eine Monoalkohol ein Alkohol mit 13 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1-Tridecanol und/oder Isotridecanol. Derartige Esteröle haben sich im Hinblick auf die Herstellung und die Eigenschaften als besonders vorteilhaft für Schmierstoffe und Hydrauliköle erwiesen.

[0064] Als besonders geeignet im Zusammenhang mit Schmierstoffen und/oder Hydraulikölen hat sich das Veresterungsprodukt aus der Dicarbonsäure Dodekandisäure und dem Monoalkohol Isotridecanol erwiesen. Das dabei gebildete Di-Isotridecyldodekandioat [C38H74O4; MW = 595.0] vermag insbesondere bezüglich viskosometrischen Eigenschaften (NOACK-Wert, Flammpunkt) zu überzeugen und weist bereits als unadditiviertes Grundöl gegenüber bekannten vollformulierten Schmierstoffen signifikante Vorteile auf (siehe hierzu auch Tabellen 2 und 3).

[0065] Je nach Anwendung können aber auch andere erfindungsgemässe Esteröle vorteilhafter sein.

[0066] Eine weitere Lösung der erfindungsgemässen Aufgabe ist durch die Merkmale der Ansprüche 18 und 42 definiert.

[0067] Ein zweiter Aspekt der Erfindung betrifft ein Esteröl, insbesondere zur Herstellung eines Hydrauliköls und/oder eines Schmierstoffs, enthaltend ein Veresterungsprodukt aus wenigstens einer Monocarbonsäure mit wenigstens einem Dialkohol, wobei der Dialkohol und/oder die Monocarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammt.

[0068] Bei einem Verfahren zur Herstellung eines derartigen Esteröls, insbesondere zur Verwendung in einem Hydrauliköl und/oder einem Schmierstoff, wird ein Dialkohol mit einer Monocarbonsäure zu einem Esteröl umgesetzt, wobei der Dialkohol und/oder die Monocarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammt.

[0069] Prinzipiell kann dabei Dialkohol und/oder die Monocarbonsäure auch aus Mischungen aus nachwachsenden und fossilen Rohstoffen stammen. Es ist also nicht zwingend, dass der Dialkohol und/oder die Monocarbonsäure ausschliesslich aus nachwachsenden Rohstoffen stammt. In einer bevorzugten Variante stammt jedoch der Dialkohol und/oder die Monocarbonsäure im Wesentlichen ausschliesslich aus nachwachsenden Rohstoffen.

[0070] Unter einem Dialkohol wird in diesem Zusammenhang insbesondere eine organische Verbindung mit genau zwei Hydroxygruppen verstanden. Dialkohole können auch als Diöle und/oder zweiwertige Alkohole bezeichnet werden.

[0071] Die erfindungsgemässen Esteröle gemäss dem zweiten Aspekt haben sich dabei als unerwartet vorteilhaft erwiesen. Im Besonderen eignen sich derartige Esteröle für Schmierstoffe und Hydrauliköle. So verfügen die Esteröle zugleich über gute Schmiereigenschaften und ein hohes Luftabscheidevermögen. Ebenso hat sich gezeigt, dass die Esteröle im Vergleich mit bekannten Schmierölen eine hohe Lebensdauer oder Alterungsbeständigkeit aufweisen.

[0072] Des Weiteren verfügen die erfindungsgemässen Esteröle über einen hohen Flammpunkt, so dass auch eine Verwendung bei höheren Temperaturen gefahrlos möglich ist. Zudem ist die Fließgrenze der Esteröle relativ niedrig, wodurch die Esteröle auch bei geringen Temperaturen einsetzbar sind. Somit lassen sich die erfindungsgemässen Esteröle in einem breiten Temperaturspektrum einsetzen.

[0073] Die Viskosität der erfindungsgemässen Esteröle liegt zudem in einem für Schmieröle und Hydraulikflüssigkeiten optimalen Bereich. Eine Anpassung der Viskosität durch Vermischung mit einem anderen, z.B. dickeren, Öl ist somit nicht erforderlich. Damit lassen sich die erfindungsgemässen Esteröle auch bei erhöhten Temperaturen einsetzen, ohne dass dabei Viskositätsveränderungen im Esteröl auftreten, wie dies bei vermischten Ölen aufgrund der unterschiedlichen Verdampfungseigenschaften der einzelnen Ölkomponenten der Fall ist.

[0074] Auch eine meist nachteilige Zugabe von Viskositätsmodifizierenden Aufdickern ist bei den erfindungsgemässen Esterölen aufgrund der relativ hohen Viskosität und des hohen Viskositätsindex (VI), welcher die Temperaturabhängigkeit der kinematischen Viskosität eines Schmieröls charakterisiert, nicht erforderlich. Das Luftabscheidevermögen der Esteröle wird somit nicht beeinträchtigt, da emulgierte Luftbläschen im Esteröl leichter abgeschieden werden können. Des Weiteren

ren stellt sich das Problem der Aufweichung von Dichtungen, z.B. in Hydrauliksystemen, mit den erfindungsgemässen Esterölen kaum.

[0075] Aufgrund des relativ hohen Viskositätsindex (VI) zeigen die Esteröle eine relativ geringe temperaturabhängige Viskositätsänderung, was für die meisten Anwendungen in der Praxis sehr vorteilhaft ist, da sie in einem breiten Temperaturbereich mit relativ konstanten Eigenschaften einsetzbar sind.

[0076] Wie sich gezeigt hat, sind auch die Verdampfungsverluste (NOACK) der erfindungsgemässen Esteröle relativ gering.

[0077] Darüber hinaus ermöglicht der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen eine besonders umweltverträgliche und wirtschaftliche Herstellung. Insbesondere durch den Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen vermögen die erfindungsgemässen Esteröle zugleich auch im Hinblick auf Toxikologie und biologische Abbaubarkeit zu überzeugen. Die erfindungsgemässen Esteröle weisen im Wesentlichen durchwegs eine relativ rasche und leichte biologische Abbaubarkeit auf.

[0078] Im Vergleich mit den Esterölen gemäss dem ersten Aspekt, werden beim zweiten Aspekt der Erfindung für die Herstellung der Esteröle direkt Monocarbonsäuren eingesetzt. Monocarbonsäuren sind mit unterschiedlichsten Strukturen auf dem Markt erhältlich, womit sich die Eigenschaften der Esteröle durch den Einsatz spezifischer Monocarbonsäuren relativ einfach gezielt anpassen lassen. Darüber hinaus können als Monocarbonsäuren auch Fettsäuren verwendet werden, welche unmittelbar aus nachwachsenden Rohstoffen oder Pflanzenölen erhältlich sind. Dies hat sich als besonders wirtschaftlich herausgestellt.

[0079] Bevorzugt stammt der Dialkohol aus nachwachsenden Rohstoffen. Dies hat sich insbesondere im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit der Herstellung als vorteilhaft herausgestellt. Dialkohole lassen sich z.B. in an sich bekannter Weise oleochemisch herstellen. Beispielsweise sind aus Pflanzenölen eine Vielzahl von unterschiedlichen Mehrfachcarbonsäuren durch oxidative Spaltung erhältlich, welche sich dann durch Reduktion zu Dialkoholen umsetzen lassen. Entsprechende Pflanzenöle sind bereits weltweit in grossen Mengen verfügbar. Aus nachwachsenden Rohstoffen oder Pflanzenölen lässt sich in relativ einfachen chemischen Verfahrensschritten somit eine Vielzahl von unterschiedlichen Mehrfachcarbonsäuren gewinnen, welche sich zu entsprechenden Dialkoholen umsetzen lassen. Zudem wird die Einhaltung von aktuellen Umweltbestimmungen oder Umweltlabeln ermöglicht.

[0080] Es ist aber prinzipiell auch möglich, z.B. aus fossilen Rohstoffen petrochemisch hergestellte Dialkohole einzusetzen, sofern dies zweckdienlich scheint.

[0081] Weiter bevorzugt stammt die Monocarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen. Damit lassen sich die erfindungsgemässen Esteröle in wenigen Verfahrensschritten über Fettsäuren aus Pflanzenölen herstellen. Die Fettsäuren können dabei direkt eingesetzt werden, ohne dass diese in zusätzlichen Reaktionsschritten zu Alkoholen oder anderen Derivaten umgesetzt werden müssen. Wie sich herausgestellt hat, ist diese Art der Herstellung besonders wirtschaftlich. Da jeweils wenigstens zwei Mol Monocarbonsäure pro Mol Dialkohol umsetzbar sind, kann durch den Einsatz von Monocarbonsäuren aus nachwachsenden Rohstoffen zudem ein relativ hoher Anteil an nachwachsenden Rohstoffen im Reaktionsprodukt bzw. dem Esteröl erreicht werden. Damit wird auch die Einhaltung von aktuellen Umweltbestimmungen oder Umweltlabel vereinfacht.

[0082] Besonders bevorzugt stammen sowohl der Dialkohol als auch die Monocarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen. Dadurch können die vorstehend genannten Vorteile weiter verbessert werden.

[0083] Es ist aber prinzipiell auch möglich, Monocarbonsäuren aus fossilen Rohstoffen einzusetzen, sofern dies zweckdienlich erscheint.

[0084] Bevorzugt ist der Dialkohol gesättigt. Mit anderen Worten liegen zwischen den Kohlenstoffatomen des Dialkohols bevorzugt nur Einfachbindungen vor. Damit kann insbesondere die Oxidationsbeständigkeit und Stabilität des Esteröls verbessert werden.

[0085] Grundsätzlich kann der Dialkohol aber auch einfach oder mehrfach ungesättigt sein.

[0086] In einer weiteren bevorzugten Variante ist der Dialkohol unverzweigt. Mit anderen Worten verfügt der Dialkohol bevorzugt über eine unverzweigte Kohlenstoffkette, welche insbesondere linear ist. Dies hat sich insbesondere für eine Vielzahl von Anwendungen des Esteröls als vorteilhaft erwiesen.

[0087] In einer anderen und ebenfalls vorteilhaften Variante ist der Dialkohol verzweigt, insbesondere einfach oder mehrfach methylverzweigt. Damit ist insbesondere gemeint, dass der Dialkohol eine verzweigte Kohlenstoffkette aufweist, von welcher wenigstens eine Methylgruppe (-CH₃) abzweigt. Insbesondere kann der Dialkohol z.B. ein Trimethylhexandiol (TMH) sein. Zusammen mit Iso-Nonansäure ergibt sich beispielsweise ein Veresterungsprodukt mit geringen Temperaturviskositäten und Fließpunkten ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 4.56 \text{ mm}^2/\text{s}$, $\eta_{40^\circ\text{C}} = 14.165 \text{ mm}^2/\text{s}$ (Kapillare), VI = 123, Fließgrenze = -51 °C.).

[0088] Ob ein unverzweigter oder ein verzweigter Dialkohol vorteilhafter ist, hängt unter anderem von den für das Esteröl verwendeten Monocarbonsäuren und den gewünschten Stoffeigenschaften des Esteröls ab. Durch die Verwendung von verzweigten Dialkoholen kann unter Umständen die Fließgrenze abgesenkt sowie der Flammpunkt erhöht werden, was für spezifische Anwendungen vorteilhaft sein kann. Zudem weisen Esteröle mit verzweigten Dialkoholen unter Umständen höhere Dichtungsverträglichkeiten auf. Insbesondere Methylverzweigungen haben sich dabei als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0089] Grundsätzlich sind aber anstelle oder zusätzlich zu Methylverzweigungen auch andere Verzweigungen, z. B. Ethyl- und/oder Propylverzweigungen, möglich.

[0090] Vorteilhafterweise weist der Dialkohol 6-14 Kohlenstoffatome auf. Derartige Dialkohole lassen sich einerseits wirtschaftlich aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen und ermöglichen andererseits die Herstellung einer breiten Palette von Esterölen, welche als Schmierstoffe oder Hydrauliköle besonders geeignet sind.

[0091] Grundsätzlich ist es aber auch möglich, Dialkohole mit weniger als 6 oder mehr als 14 Kohlenstoffatomen vorzusehen. Je nach gewünschten Eigenschaften der Esteröle kann dies auch vorteilhaft sein.

[0092] Besonders bevorzugt ist der Dialkohol ein endständiger Dialkohol. Bei endständigen Dialkoholen sind die Alkoholgruppen an den Enden der Kohlenstoffkette des Alkohols angeordnet. Damit lassen sich zusammen mit Monocarbonsäuren Esteröle bilden, welche sich als Schmierstoffe und Hydrauliköle besonders gut eignen. Zudem ist die Herstellung von Dialkoholen aus nachwachsenden Rohstoffen, z.B. Pflanzenölen, problemlos möglich, was der Wirtschaftlichkeit zu Gute kommt.

[0093] Der Dialkohol umfasst mit Vorteil einen oder mehrere Vertreter aus der Reihe 1,6-Hexandiol ($\text{HO-C}_6\text{H}_{12}\text{-OH}$), 1,7-Heptandiol ($\text{HO-C}_7\text{H}_{14}\text{-OH}$), 1,8-Octandiol ($\text{HO-C}_8\text{H}_{16}\text{-OH}$), 1,9-Nonandiol ($\text{HO-C}_9\text{H}_{18}\text{-OH}$), 1,10-Decandiol ($\text{HO-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-OH}$), 1,12-Dodecandiol ($\text{HO-C}_{12}\text{H}_{24}\text{-OH}$), 1,13-Tridecandiol ($\text{HO-C}_{13}\text{H}_{26}\text{-OH}$) und/oder deren Isomere. Mit Isomeren sind insbesondere Verbindungen mit der gleichen Summenformel gemeint, welche sich aber bezüglich Verknüpfung und/oder räumlicher Anordnung der einzelnen Atome unterscheiden. Mit derartigen Dialkoholen mit 6, 7, 8, 9, 10, 12 bzw. 13 Kohlenstoffatomen lassen sich eine Vielzahl von Esterölen bilden, welche sich wirtschaftlich aus nachwachsenden Rohstoffen herstellen lassen und welche für Schmierstoffe und Hydrauliköle besonders gut geeignet sind.

[0094] Prinzipiell ist es aber auch denkbar, Dialkohole mit drei oder noch mehr Hydroxygruppen zu verwenden. Auch können andere als die vorstehenden Vertreter von Dialkoholen eingesetzt werden, welche z.B. weniger als 6 Kohlenstoffatome oder mehr als 13 Kohlenstoffatome aufweisen.

[0095] Es kann auch vorteilhaft sein, eine Mischung aus wenigstens zwei unterschiedlichen Dialkoholen vorzusehen. In diesem Fall lassen sich zum Einen die Eigenschaften der Esteröle noch präziser steuern und zum Anderen lässt sich das Herstellungsverfahren im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit weiter optimieren. Mit Vorteil stammen die wenigstens zwei unterschiedlichen Dialkohole aus nachwachsenden Rohstoffen.

[0096] In einer weiteren bevorzugten Variante stammt die wenigstens eine Monocarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen. Damit lassen sich die erfindungsgemässen Esteröle beispielsweise besonders wirtschaftlich über Fettsäuren aus Pflanzenölen herstellen. Da jeweils wenigstens zwei Mol Monocarbonsäure pro Mol Dialkohol umsetzbar sind, kann durch den Einsatz von Monocarbonsäuren aus nachwachsenden Rohstoffen zudem ein relativ hoher Anteil an nachwachsenden Rohstoffen im Reaktionsprodukt bzw. dem Esteröl erreicht werden. Damit wird auch die Einhaltung von aktuellen Umweltbestimmungen oder Umweltlabeln vereinfacht.

[0097] Besonders bevorzugt stammen sowohl der Dialkohol als auch die Monocarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen. Dadurch können die vorstehend genannten Vorteile weiter verbessert werden.

[0098] Es ist aber prinzipiell auch möglich, Monocarbonsäuren aus fossilen Rohstoffen einzusetzen, sofern dies zweckdienlich erscheint.

[0099] Bevorzugt ist die wenigstens eine Monocarbonsäure gesättigt. Mit anderen Worten liegen zwischen den Kohlenstoffatomen der wenigstens einen Monocarbonsäure bevorzugt nur Einfachbindungen vor. Damit kann insbesondere die Oxidationsbeständigkeit und Stabilität des Esteröls verbessert werden.

[0100] In einer besonders vorteilhaften Variante sind sowohl der Dialkohol als auch die wenigstens eine Monocarbonsäure gesättigt. Dadurch lässt sich die Oxidations- und Alterungsbeständigkeit stark verbessern.

[0101] Vorteilhafterweise ist die wenigstens eine Monocarbonsäure unverzweigt. Damit verfügt die wenigstens eine Monocarbonsäure mit Vorteil über eine unverzweigte Kohlenstoffkette, welche insbesondere linear ist. Dies hat sich insbesondere im Hinblick auf eine optimale Viskosität des Esteröls für eine Vielzahl von Anwendungen als vorteilhaft erwiesen. Dies insbesondere bei einer Kombination mit unverzweigten Dialkoholen und besonders mit unverzweigten Dialkoholen.

[0102] In einer anderen vorteilhaften Variante kann die wenigstens eine Monocarbonsäure jedoch auch verzweigt sein. Insbesondere geeignet sind Monocarbonsäuren, welche einfach oder mehrfach methylverzweigt sind. Besonders bevorzugt weist die Monocarbonsäure eine Iso-Endverzweigung auf. Durch die Verwendung von derartigen verzweigten Monocarbonsäuren kann unter Umständen die Fließgrenze abgesenkt sowie der Flammpunkt erhöht werden, was für spezifische Anwendungen vorteilhaft sein kann. Zudem weisen Esteröle mit verzweigten Monocarbonsäuren unter Umständen höhere Dichtungsverträglichkeiten auf.

[0103] Verzweigte Monocarbonsäuren haben sich insbesondere in Kombination mit unverzweigten Dialkoholen und insbesondere unverzweigten Dialkoholen als vorteilhaft erwiesen. Verzweigte Dialkohole, insbesondere verzweigte Dialkohole, werden mit Vorteil in Kombination mit unverzweigten Monocarbonsäuren eingesetzt.

[0104] Prinzipiell können aber auch verzweigte Monocarbonsäuren in Kombination mit verzweigten Dialkoholen verwendet werden.

[0105] Insbesondere verfügt die wenigstens eine Monocarbonsäure über 6-16 Kohlenstoffatome, bevorzugt 9-16 Kohlenstoffatome. Derartige Monocarbonsäuren lassen sich einerseits wirtschaftlich aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen, z.B. in Form von Fettsäuren aus Pflanzenölen, und ermöglichen andererseits die Herstellung einer breiten Palette von Esterölen, welche als Schmierstoffe oder Hydrauliköle besonders geeignet sind. Dies insbesondere in Kombination mit Dialkoholen oder Dialkoholen mit 6-14 Kohlenstoffatomen.

[0106] Grundsätzlich ist es aber auch möglich, Monocarbonsäuren mit weniger als 6 oder mehr als 16 Kohlenstoffatomen vorzusehen. Je nach gewünschten Eigenschaften der Esteröle kann dies unter Umständen auch vorteilhaft sein.

[0107] Mit Vorteil ist die wenigstens eine Monocarbonsäure eine Fettsäure und insbesondere umfasst die wenigstens eine Monocarbonsäure einen oder mehrere Vertreter aus der Reihe von Caprylsäure ($C_7H_{15}-COOH$; auch als Octansäure bezeichnet), Pelargonsäure ($C_8H_{17}-COOH$; auch als Nonansäure bezeichnet), Caprinsäure ($C_9H_{19}-COOH$; auch als Decansäure bezeichnet), Undekansäure ($C_{10}H_{21}-COOH$), Laurinsäure ($C_{11}H_{23}-COOH$; auch als Dodekansäure bezeichnet), Tridekansäure ($C_{12}H_{25}-COOH$), Myristinsäure ($C_{13}H_{27}-COOH$; auch als Tetradekansäure bezeichnet), Hexadecansäure ($C_{15}H_{31}-COOH$, auch als Palmitinsäure bezeichnet) und/oder deren Isomere. Derartige Monocarbonsäuren sind insbesondere wirtschaftlich aus nachwachsenden Rohstoffen erhältlich und für die erfindungsgemässen Esteröle besonders geeignet.

[0108] Die im letzten Absatz genannten Monocarbonsäuren haben sich im Besonderen in Kombination mit Polyalkoholen, insbesondere Dialkohole, mit 6-14 Kohlenstoffatomen als vorteilhaft erwiesen. Besonders geeignet sind dabei Kombinationen mit einen oder mehreren Vertretern aus der Reihe 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,13-Tridecandiol und/oder deren Isomere.

[0109] Es sind aber prinzipiell auch andere Dialkohole und/oder Kombinationen mit anderen Mehrfachcarbonsäuren möglich.

[0110] In einer weiteren optionalen Variante ist die Monocarbonsäure eine cyclische Monocarbonsäure, insbesondere eine gesättigte cyclische Monocarbonsäure. Geeignet ist beispielsweise $CH_3-(CH_2)_x-C_6H_{10}-(CH_2)_y-COOH$ mit $x + y = 10$, besonders bevorzugt 9-(2'-n-propylcyclohexyl)-nonansäure [$CH_3-(CH_2)_2-C_6H_{10}-(CH_2)_8-COOH$]. Diese lässt sich direkt aus Leinöl, welches in den Samen von Flachs enthalten ist, durch alkalische Isomerisation gewinnen [siehe hierzu Beal et al.; JAOCS 42, 1115-1119 (1965)].

[0111] Besonders bevorzugt ist der Dialkohol ein Dialkohol mit 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,12-Dodecandiol, und die wenigstens eine Monocarbonsäure eine Monocarbonsäure mit 13 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1-Tridekansäure und/oder Isotridecasäure. Derartige Esteröle haben sich im Hinblick auf die Herstellung und die Eigenschaften als besonders vorteilhaft für Schmierstoffe und Hydrauliköle erwiesen.

[0112] In beiden Aspekten der Erfindung wird das erfindungsgemässe Esteröl bezogen auf den Kohlenstoffanteil bevorzugt zu wenigstens 25 Mol-%, insbesondere 50 Mol-%, insbesondere bevorzugt wenigstens 60 Mol-%, noch weiter bevorzugt wenigstens 70 Mol-% aus nachwachsenden Rohstoffen gebildet. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemässe Esteröl bis auf unvermeidbare Verunreinigungen ausschliesslich aus nachwachsenden Rohstoffen gebildet.

[0113] Damit lassen sich für Schmiermittel und Hydraulikflüssigkeiten besonders geeignete und leistungsfähige Esteröle in wirtschaftlicher Art und Weise herstellen, welche darüber hinaus auch aktuellen und zukünftigen Umweltbestimmungen zu genügen vermögen.

[0114] Prinzipiell kann auch ein geringerer Anteil als 50% an nachwachsenden Rohstoffen vorliegen. Die vorstehend genannten Vorteile entfallen dabei aber unter Umständen.

[0115] Wie sich gezeigt hat, beträgt ein Molekulargewicht des Veresterungsprodukts mit Vorteil wenigstens 400 g/mol, insbesondere wenigstens 550 g/mol. Dies gilt für beide erfindungsgemässen Aspekte. Es hat sich herausgestellt, dass sich derartige Esteröle insbesondere als Schmiermittel und Hydrauliköl besonders gut eignen. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die für Schmiermittel und Hydrauliköle besonders relevanten Stoffeigenschaften (Viskosität, Viskositätsindex, Flammpunkt oder Fließgrenze) bei derartigen Esterölen alle in einem praxistauglichen bis optimalen Bereich liegen.

[0116] Es sind aber auch Esteröle mit einem geringeren Molekulargewicht als 500 g/mol möglich. Dies kann aber für bestimmte Anwendungen der Esteröle gegebenenfalls nachteilig sein.

[0117] Bevorzugt weist das Veresterungsprodukt wenigstens 30 Kohlenstoffatome und/oder höchstens 50 Kohlenstoffatome auf. Wie sich gezeigt hat, ergeben sich durch Veresterungsprodukte mit wenigstens 30 Kohlenstoffatomen ausreichend hohe Viskositätswerte, so dass sich die entsprechenden Esteröle insbesondere für Hydrauliköl und/oder Schmierstoff eignen. Die Notwendigkeit der Zugabe von Additiven zur Verbesserung der Viskositätslage kann dadurch signifikant reduziert werden bzw. wird gar hinfällig. Zudem wurde gefunden, dass Esteröle enthaltend Veresterungsprodukte mit höchstens 50 Kohlenstoffatomen bezüglich Fliesseigenschaften für Hydrauliköle und/oder Schmierstoffe besonders geeignet sind. Besonders vorteilhaft enthalten die Esteröle Veresterungsprodukte mit wenigstens 30 Kohlenstoffatomen und/oder höchstens 50 Kohlenstoffatomen. Damit lassen sich in unerwarteter Weise zugleich die Fließgrenzen absenken sowie die Viskositätslage erhöhen.

[0118] Grundsätzlich können die Esteröle aber auch Veresterungsprodukte enthalten, welche weniger als 30 Kohlenstoffatome und/oder mehr als 50 Kohlenstoffatome aufweisen. Dies kann für spezielle Anwendungen sogar angezeigt sein.

[0119] Die erfindungsgemässen Esteröle lassen sich im Besonderen als Schmiermittel und/oder Hydrauliköl verwenden. Dies gilt sowohl für Esteröle gemäss dem ersten Aspekt als auch für Esteröle gemäss dem zweiten Aspekt.

[0120] Schmierstoffe und/oder Hydrauliköle, welche ein erfindungsgemässes Esteröl enthalten, weisen bevorzugt einen Anteil an Esteröl von wenigstens 50 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 75 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt wenigstens 93 Gew.-%, noch weiter bevorzugt wenigstens 96 Gew.-%, gemessen am Gesamtgewichts des Schmierstoffs auf.

[0121] Geringere Anteile an Esteröl sind zwar auch möglich, die Schmierstoffe oder Hydraulikflüssigkeit verfügen dann aber unter Umständen nicht mehr über die vorgenannten vorteilhaften Eigenschaften.

[0122] In einer bevorzugten Variante enthält der Schmierstoff und/oder die Hydraulikflüssigkeit Additive zur Verbesserung der Eigenschaften.

[0123] Mit Vorteil werden als Additive Antioxidantien, Verschleisschutzadditive, Metalldesaktivatoren, Korrosionsinhibitoren und/oder Entschäumer eingesetzt.

[0124] Als Antioxidantien sind insbesondere aminische Antioxidantien und/oder phenolische Antioxidantien von Vorteil. Geeignete aminische Antioxidantien sind alkylierte diphenylamine (alkylated DPA) und/oder N-Phenyl-alpha-Naphtylamin (PANA). Ein Anteil der aminischen Antioxidantien beträgt insbesondere 0.01-3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.1-0.5 Gew.-%.

[0125] Als phenolische Antioxidantien sind insbesondere butyl-hydroxy-toluol (BHT), 2,6-Di-tert-butyl-phenol (2,6-DTBP) und/oder Derivative von 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate vorteilhaft. Besonders geeignete Derivate sind dabei octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat und pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat. Ebenfalls vorteilhaft sind z.B. 6,6'-Di-tert-butyl-1,2,2'-methylene di-p-cresol [CAS* 119-47-1] und 4,4'-Methylen-bis-2,6 Di-tert-Butyl-phenol [CAS* 118-82-1]. Ein Anteil der phenolischen Antioxidantien beträgt insbesondere 0.01-5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.3-0.7 Gew.-%.

[0126] Insbesondere enthalten der Schmierstoff und/oder die Hydraulikflüssigkeit sowohl aminische Antioxidantien als auch phenolische Antioxidantien.

[0127] Vorteilhafterweise werden aschefreie Verschleisschutzadditive eingesetzt. Verschleisschutzadditive wie beispielsweise Zink-dithio-phosphate werden daher bevorzugt nicht eingesetzt. Geeignete Verschleisschutzadditive sind insbesondere, Aminphosphate, alkylierte Phosphate wie z.B. Tricresyl-phosphat, Triphenyl phosphorothionate und/oder sulfurierte Ester. Ein Anteil der Verschleisschutzadditive beträgt mit Vorteil 0.01-3 Gew.-%, insbesondere 0.6-1.0 Gew.-%.

[0128] Als Metalldesaktivatoren haben sich insbesondere Benzotriazol, Tolutriazol sowie entsprechende Mannichbasen und/oder Derivate von 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol als vorteilhaft erwiesen. Ein Anteil der Metalldesaktivatoren beträgt vorteilhafterweise 0.01-1 Gew.-%, bevorzugt 0.02-0.1 Gew.-%.

[0129] Geeignete Korrosionsinhibitoren sind beispielsweise alkylierte Succinylsäure und/oder Derivate davon, wie z.B. Halbester, Halbamide und/oder Aminephosphate. Der Anteil an Korrosionsinhibitoren liegt insbesondere bei 0.01-3 Gew.-%, bevorzugt 0.1-0.4 Gew.-%.

[0130] Als Entschäumer sind insbesondere geeignet: Alkyl-Polyacrylate, Metacrylat-Derivate und/oder Polydimethylsiloxane (PDMS). Ein vorteilhafter Anteil beträgt dabei 0.001-0.1 Gew.-%, bevorzugt 0.01-0.03 Gew.-%.

[0131] Die vorstehend genannten Antioxidantien, Verschleisschutzadditive, Metalldesaktivatoren, Korrosionsinhibitoren und/oder Entschäumer sind insbesondere chemisch kompatibel mit den erfindungsgemässen Esterölen. Mit den angegebenen Anteilen werden zudem optimale Wirkungen erzielt, ohne dass die Leistungsfähigkeit der Schmierstoffe und/oder Hydraulikflüssigkeiten beeinträchtigt wird. Prinzipiell können aber auch zusätzliche und/oder andere Additive eingesetzt werden. Auch möglich ist es auf einzelne oder alle der erwähnten Additive zu verzichten.

[0132] Die zur Herstellung für die Esteröle eingesetzten Monocarbonsäuren, Mehrfachcarbonsäuren, Monoalkohole und/oder Dialkohole werden bevorzugt aus Fettsäuren aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt. Insbesondere geeignet sind Palmöl und/oder Fettsäuren wie Ölsäure (C18:1; 9Z; #-9), Linolsäure (C18:2; 9Z, 12Z; #-6), Gadoleinsäure (C20:1; 11Z; #-9), Erucasäure (C22:1; 13Z; #-9), Petroselinäure (C18:1; 6Z; #-6), Arachidonsäure (C20:4; 5Z, 8Z, 11Z, 14Z; #-6) und/oder allgemein #-6-Fettsäuren verwendet. Die in Klammern hinter dem Namen der Fettsäure nach dem Buchstaben «C» folgende Zahl gibt jeweils die Anzahl Kohlenstoffatome an. Getrennt durch einen Doppelpunkt folgt die Anzahl Doppelbindungen in der Fettsäure und Angaben zu Position und Konfiguration (Z, E) der Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette. Ebenfalls aufgeführt ist der #-Typ der Fettsäure bzw. die Position der ersten Doppelbindung bezogen auf das letzte und von der Carboxygruppe am weitesten beabstandete Kohlenstoffatom («#») in der Kohlenstoffkette.

[0133] Insbesondere geeignet zur Herstellung der für die Esteröle eingesetzten Monocarbonsäuren, Mehrfachcarbonsäuren, Monoalkohole und/oder Dialkohole sind auch Hydroxyfettsäuren, insbesondere Rizinolsäure (C18:1; 9Z; 12R; 12-Hydroxy; #-9), Lesquerolsäure (C20:1; Z11; 14-Hydroxy) und/oder Vernolsäure (C18:1; 9Z; 13-Epoxy; #-9).

[0134] Derartige Rohstoffquellen erlauben insbesondere eine wirtschaftliche Herstellung von Esterölen für Schmierstoffe und Hydrauliköle. Dem Fachmann sind dabei eine Vielzahl von Pflanzenölen und/oder tierischen Fetten bekannt, aus welchen sich die vorstehend genannten Fettsäuren gewinnen lassen.

[0135] Grundsätzlich kann aber auch auf andere Quellen zurückgegriffen werden, falls dies vorteilhafter scheint.

[0136] Aus der nachfolgenden Detailbeschreibung und der Gesamtheit der Patentansprüche ergeben sich weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Merkmalskombinationen der Erfindung.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0137] Die beigefügten Zeichnungen zeigen:

- Fig. 1 Ein Diagramm, welches die Reibungskoeffizienten (f) in Abhängigkeit der Zeit bzw. Normalkraft in einem Schwingungs-Reibverschleiss-Test (gemäss SRV III; und Norm ASTM D 7421-08) für drei ausgewählte Esteröle darstellt;
- Fig. 2a - 2d Vier Diagramme, welche den Reibungskoeffizienten (f), die Normalkraft (F_N) und Auslenkung (Stroke dx) in dem der Fig. 1 zugrunde liegenden Schwingungs-Reibverschleiss-Test mit Diisotridecyladipat als Funktion der Zeit darstellen;
- Fig. 3a - 3d Vier Diagramme, welche den Reibungskoeffizienten (f), die Normalkraft (F_N) und Auslenkung (Stroke dx) in dem der Fig. 1 zugrunde liegenden Schwingungs-Reibverschleiss-Test mit Di(isotridecyl)dodecanedioat (C12D13) als Funktion der Zeit darstellen;
- Fig. 4a - 4d Vier Diagramme, welche den Reibungskoeffizienten (f), die Normalkraft (F_N) und Auslenkung (Stroke dx) in dem der Fig. 1 zugrunde liegenden Schwingungs-Reibverschleiss-Test mit Trimethylolpropan-Ester (TMP-C8/C10) als Funktion der Zeit darstellen.

Wege zur Ausführung der Erfindung

A) Carbonsäuren

Fettsäuren

[0138] Fettsäuren, wie Ölsäure, Linolsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Petroselinssäure, Arachidonsäure oder allgemein #-6-Fettsäuren lassen sich z.B. in an sich bekannter Weise über alkalische Verseifung aus den entsprechenden Triacylglyceriden gewinnen. Dabei werden die entsprechenden Fette oder Öle mit Basen gekocht. Die dabei erhaltenen Salze können dann mit Säuren neutralisiert werden, womit freie Fettsäuren oder Gemische aus freien Fettsäuren erhalten werden. Eine Trennung der unterschiedlichen Fettsäuren in den Gemischen erfolgt z.B. durch ein destillatives Trennverfahren.

[0139] Ölsäure kann z.B. aus Olivenöl, Erdnussöl, Avocadoöl, Gänsefett, Palmöl, Schweineschmalz, Sesamöl, Hammeltalg, Rindertalg und Sonnenblumenöl gewonnen werden. Linolsäure ist beispielsweise aus Safloröl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Maiskeimöl und Olivenöl erhältlich. Gadoleinsäure ist in Jojobaöl enthalten, während Erucasäure in verschiedenen Rapsorten und Meerkohlartern vorkommt. Des Weiteren ist Petroselinssäure aus Korianderöl und Arachidonsäure aus Tierfetten oder Fischtran gewinnbar.

Hydroxyfettsäuren

[0140] Rizinolsäure kann z.B. durch Hydrolyse von Rizinusöl, in dem die Substanz in Form von Triglyceriden vorkommt, gewonnen werden. Lesquerolsäure ist insbesondere aus dem Öl der Samen der Lesquerella fendleri erhältlich, während Vernolsäure aus den Samen der Vernonia galamensis, einer Pflanze aus der Familie der Sonnenblumen, durch Extraktion erhältlich ist.

Adipinsäure (C6):

[0141] Adipinsäure [Chemical Abstracts Nummer (CAS#): 124-04-09; $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$; Molekulargewicht (M_w) = 146,14] kann petrochemisch aus Cyclohexan durch zweifache Oxidation, z. B. mit Salpetersäure, oder aus Cyclohexanol gewonnen werden [K. Saro et al., «A green Route to adipic acid: direct Oxidation of cyclohexened with 30 percent hydrogen peroxide», Science, Vol. 281, S. 1646-1647 (1998)]. Möglich ist auch eine Oxidation von Cyclohexen mittels H_2O_2 (30%) über einem Phasentransfer-Katalysator (quaternäres Ammoniumhydrosulfat oder $\text{Na}_2\text{WO}_2+\text{CH}_3(\text{n-C}_6\text{H}_{17})_3\text{N]HSO}_4$).

[0142] Adipinsäure aus nachwachsenden Rohstoffen kann beispielsweise aus Xylose-Derivaten (C_5 -Zucker), durch Decarbonylierung von Furfurylalkohol (Furfural, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$) gewonnen werden. Ebenfalls möglich ist die Gewinnung aus Glucose (C_6 -Zucker), in Form von Sorbitol oder aus D-Glukose [K. M. Drahts et al., J. Am. Chem. Soc. 1994, Vol. 116, S. 399-400] über cis,cis-Muconsäure [CAS#M 119-72-81] und 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) durch thermische Zersetzung aus

Zucker. Des Weiteren kann Adipinsäure über eine oxidative Spaltung einer #-6-Fettsäure, wie z.B. Gamma-Linolensäure [$C_{18}H_{30}O_2$; $M_w = 278,43$] gewonnen werden.

[0143] Bei der oxydativen Spaltung von Gamma-Linolensäure als #-6-Fettsäure erhält man 2 mol Adipinsäure neben 2 mol Malonsäure, was eine effektive Ausbeute darstellt.

[0144] Auch möglich ist die Herstellung von Adipinsäure durch oxidative Spaltung von Arachidonsäure [CAS-# 506-32-11; $C_{20}H_{32}O_2$; $M_w = 304,46$].

[0145] Diese lässt sich wiederum über Mono- und Disaccharide, Hemizellulose (Holzkochung), Petroselinensäure und/oder 1,4-Butanediol darstellen. Ebenfalls möglich ist eine enzymatische Synthese aus Ammoniumadipat mit genetisch veränderten Mikroorganismen. Diesbezüglich wird auf die US 5 629 190 verwiesen.

[0146] Die Petroselinensäure [CAS*593-39-51, $C_{18}H_{34}O_2$; $M_w = 282,46$], ein Isomer der Ölsäure, als Cis- oder Transstereoisomer, hat am C6 eine ungesättigte Bindung, welche oxidativ gespalten werden kann, um direkt Adipinsäure zu erhalten, wobei zudem Laurinsäure bzw. n-Dodekansäure (eine C_{12} -Monocarbonsäure; $M_w = 200,31$) erhalten wird. Letztere kann dann, z.B. mit Lithiumaluminiumhydrid, zu 1-Dodecanol reduziert werden (Laurylalkohol; $C_{12}H_{26}O$; $M_w = 186,33$). Petroselinensäure selbst ist im Koriandersamen enthalten, aber auch in Fenchel.

Verzweigte Adipinsäurederivate (C9)

[0147] 3-Methyladipinsäure [CAS* 3058-01-3; $C_7H_{12}O_4$; $M_w = 160,2$], eine einfach methylverzweigte Adipinsäure, kann über Methylcyclohexanon aus Kresol gewonnen werden und ist auch kommerziell erhältlich (z. B. bei Sigma-Aldrich).

[0148] 2,2,3-Trimethyladipinsäure [CAS-#: 28472-18-6; $C_9H_{16}O_4$; $M_w = 188,2$], 2,2,4-Trimethyladipinsäure [CAS-#: 3586-39-8; $C_9H_{16}O_4$; $M_w = 188,2$] und 2,4,4-Trimethyladipinsäure [CAS* 3937-59-5; $C_9H_{16}O_4$; $M_w = 188,2$] sind mehrfach methylverzweigte Derivate von Adipinsäure, welche ebenfalls kommerziell erhältlich sind.

Azealinsäure (C9):

[0149] Azealinsäure [CAS* 123-99-9; $C_9H_{16}O_4$; mit $M_w = 188,22$] ist erhältlich durch eine oxidative Spaltung an der jeweiligen Doppelbindung von Ölsäure bzw. cis-9-Octadecensäure (CAS* 112-80-1; $C_{18}:1$; cis-9) mittels Ozon (Ozonolyse) bei ca. 100 °C oder den Reagentien H_2O_2 , NaOCl (mit Ruthenium- Katalysator), heisser Salpetersäure, $KMnO_4$ oder Chromsäure. Als Nebenprodukt wird zudem Pelargonsäure (CAS* 112-05-0; $C_9H_{18}O_2$; mit $M_w = 158,24$; auch Nonansäure genannt), eine Monocarbonsäure, erhalten. Diesbezüglich wird auch auf die US 2 823 113 und US 5 336 7931 verwiesen.

[0150] Bei Verwendung von Elaidinsäure bzw. trans-9-Octadecensäure [CAS* 112-79-8; $C_{18}H_{34}O_2$], welche dem trans-Isomer der Ölsäure entspricht, gilt sinngemäss das Gleiche.

[0151] Die erhaltene Pelargonsäure kann zu 1-Nonanol [CAS* 143-08-61, $M_w = 144,29$] als C_9 -Alkohol reduziert werden, um diese als nachwachsenden Alkohol in einem Dicarbonsäureester einzusetzen.

[0152] Azealinsäure ist aber in gleicherweise auch aus Gadoleinsäure bzw. Eicosensäure [CAS* 26764-41-0; $C_{20}:1$; #-9; $M_w = 310,51$] durch oxidative Spaltung erhältlich. Als Nebenprodukt entsteht dabei Undecansäure [CAS* 112-37-8; $M_w = 186,30$] als C_{11} -Monocarbonsäure, welche sich zu n-Undecanol [CAS* 112-45-2; $C_{11}H_{24}O$; $M_w = 172,30$] reduzieren lässt.

Brassylsäure (C13):

[0153] Brassylsäure ist über die in Rapsöl, Senföl oder dem Abessinischen Meerkohl enthaltene cis-Erucasäure bzw. cis-13-Docosensäure [CAS* 112-86-7; $C_{22}:1$; #-13; $M_w = 338,56$] oder das trans-Isomer trans-13-Docosensäure erhältlich. Durch oxidative Spaltung (in gleicher Weise wie bei der Azealinsäure beschrieben) wird Pelargonsäure als Monocarbonsäure und Brassylsäure bzw. Tridecandisäure [CAS* 505-52-2; $C_{13}H_{24}O_4$; $M_w = 244,3$] als gesättigte C_{13} -Dicarbonsäure gebildet.

Suberinsäure (C8):

[0154] Suberinsäure kann petrochemisch durch Ozonolyse von Cycloocten gewonnen werden. Auf der Basis nachwachsender Rohstoffe kann sie im Wesentlichen aus der Korkrinde und Kartoffelschalen gewonnen werden.

[0155] Korkpulver kann dabei durch Oxidation mit HN_3 zu Korksäure gespalten werden. Ebenso möglich ist die oxidative Spaltung von Rizinolsäure, Palmöl und Ölsäure, bei welcher neben Azelainsäure auch Suberinsäure gebildet wird, [siehe z.B. R. G. Kadesch; J. Am. Oil Chemists' Soc. Vol. 56, S. 845A-849A (1979) und darin erwähnte Referenzen].

[0156] Konkret ist Suberinsäure bzw. Octandisäure [CAS* 505-48-6; $C_8H_{14}O_4$; $M_w = 174,19$] z.B. bei geeigneter Reaktionsführung durch eine oxidative Spaltung an der Doppelbindung von Rizinolsäure (CAS-#: 141-22-0, 8040-35-5; 17026-54-9; 25607-48-1; 45260-83-1; $C_{18}H_{34}O_3$; $M_w = 298,46$), einer 12-Hydroxy-9-octadecensäure ($C_{18}:1$) aus Rizinusöl, erhältlich [J. W. Hill et al., Organic Syntheses, Coli. Vol. 2, S. 53 (1943) und Vol. 56, S. 4 (1933); M. J. Diamond et al., J. Am. Oil Chemists' Soc, Vol. 42, S. 882-884 (1965); R. G. Kadesch; J. Am. Oil Chemists' Soc. Vol. 31, S. 568-573 (1954)].

[0157] Durch eine alkalische Spaltung mit NaOH bei 180-270 °C erhält man Sebazinsäure-Natrium-Salz und 2-Octanol bzw. Caprylalkohol [$C_8H_{18}O$; $M_w = 130,22$].

Dodekandisäure (C12)

[0158] Der Samen der Lesquerella enthält ca. 55-60% der Hydroxyfettsäure 14-hydroxy-cis-11-Eicosansäure [CAS* 4103-20-2; C₂₀H₃₈O₃; M_w = 326.51], welche ebenfalls oxidativ in NaOH bei 180-250 °C spaltbar ist in Dodekandisäure [C₁₂H₂₂O₄] und 2-Octanol sowie 12-Hydroxydodekansäure [CAS* 505-95-31] und 2-Octanon [CAS* 111-13-7].

B) Herstellung von Monoalkoholen**2-Octanol, 1-Nonanol, n-Undecanol und 1-Dodecanol**

[0159] Mögliche Quellen und Verfahren zur Herstellung von 2-Octanol [C₈H₁₈O; M_w = 130.22], 1-Nonanol [CAS* 143-08-61, C₉H₂₀O; M_w = 144.29], n-Undecanol [CAS* 112-45-2; C₁₁H₂₄O; M_w = 172.30], 1-Dodecanol (Laurylalkohol; C₁₂H₂₆O; M_w = 186.33) sind bereits vorstehend im Zusammenhang mit der Herstellung von Dicarbonsäuren aus nachwachsenden Rohstoffen erwähnt.

Isononanol

[0160] 3,5,5-Trimethylhexylalkohol bzw. Isononylalkohol [CAS* 3452-97-9; C₉H₂₀O; M_w = 144.3], ein hochverzweigtes Isomer von Nonanol, wird von den Firmen EXXON und Kyowa Hakko Kogyo Co. Ltd. vertrieben.

1-Decanol

[0161] 1-Decanol [CAS* 112-30-1; C₁₀H₂₂O; M_w = 158.3] ist z.B. durch Hydrierung von Caprinsäure (C₉H₁₉COOH) erhältlich. Caprinsäure selbst kommt beispielsweise in Triglyceriden gebunden in Pflanzenölen vor und ist auch in Palmöl, Kokosöl und im Fett der Ziegenmilch enthalten.

Isodekanol

[0162] Isodekanol [CAS*: 25399-17-7; C₁₀H₂₂O; M_w = 158.3] ist beispielsweise unter dem Handelsnamen «EXXAL» über die Firma Exxon erhältlich. Daneben werden im Handel auch Gemische mit C₉-C₁₁-(-Alkoholen, welche reich an C₁₀-Alkoholen sind, angeboten [CAS* 93821-11-5 oder 68526-85-2].

1-Tridecanol

[0163] 1-Tridecanol bzw. n-Tridecanol [CAS* 112-70-9; C₁₃H₂₈O; M_w = 200.4] ist kommerziell mit einer Reinheit von >98% erhältlich (z. B. bei Sigma-Aldrich). Im Handel sind jedoch verschiedene Gemische mit 1-Tridecanol erhältlich. Z. B. von BASF ein Gemisch aus 1-Tridecanol mit 1-Dodecanol [CAS* 90583-91-8] oder von Shell unter dem Namen «Neodol 25» ein Gemisch aus C₁₀-C₁₇-Alkoholen, welches auch die C₁₃-Alkohole umfasst. Auch möglich zur Herstellung ist die Reduktion von Tridecansäure [CAS* 638-53-9; C₁₃H₂₆O₂; M_w = 214.3], welche in einigen Pflanzenölen zu finden ist (beispielsweise in den Samen der australischen Pflanze Stackhousiatryonil).

Isotridecanol

[0164] Isotridecanol bzw. 11-Methyldodecanol [CAS* 27458-92-0; C₁₃H₂₈O; M_w = 200.4] ist auf der Basis Propylentetramer [CAS* 6842-15-5] oder Tertapropylen/1-Dodecen [CAS-#112-41-4] und über basische Oxidation bei 250-300 °C erhältlich. Kommerziell vertrieben wird Isotridecanol z. B. von EXXON unter dem Produktnamen EXXAL13.

1-Tetradecanol

[0165] 1-Tetradecanol oder Myristylalkohol [CAS* 112-72-1; C₁₄H₃₀O; M_w = 214.4], technisch im Handel auch definiert als Gemisch aus geradzahigen und 100% linearen C₁₂-C₁₆-Alkoholen mit >95% Anteil an C₁₄-Alkoholen, kann durch Reduktion von Myristinsäure C14:0 [CAS* 544-63-81] gewonnen werden, welches in Kokosöl zu ca. 15-21% und in Palmkernöl zu ca. 14-18% enthalten ist.

Allgemeine Fettalkohole

[0166] Allgemein ist bekannt, dass sich Fettalkohole direkt aus pflanzlichen Rohstoffen gewinnen lassen. Fettalkohole mit 8 Kohlenstoffatomen (C8) bis 18 Kohlenstoffatomen (C18), wie z.B. 1-Octanol [CAS* 111-87-5; C₈H₁₈O], Decanol, Dodekanol (Laurylalkohol), Tetradecanol (Myristylalkohol) Hexadecanol (CAS* 36653-82-4; C₁₆H₃₄O; M_w = 242.44; auch Cetylalkohol genannt) und/oder Octadecanol (CAS* 112-92-5; C₁₈H₃₈O; M_w = 270.5; auch Stearylalkohol genannt), lassen sich beispielsweise durch Reduktion von entsprechenden Estern mit Natrium herstellen (Bouveault-Blanc-Reaktion). Auch können Fettalkohole durch Hydrierung an Kupfer- oder Kupfer/Cadmium-Katalysatoren hergestellt werden. Häufig werden Fettalkohole heute petrochemisch aus Erdöl hergestellt und sind entsprechend im Handel erhältlich. Aus nachwachsenden Rohstoffen lassen sich Fettalkohole insbesondere durch Hydrierung von Fettsäuren aus pflanzlichen Ölen herstellen. Dabei werden die Fettsäuren beispielsweise mit Lithiumaluminiumhydrid in an sich bekannter Weise zu den entsprechenden Fettalkoholen reduziert.

C) Herstellung von Polyolen

Neopentylglykol

[0167] Neopentylglykol bzw. 2,2-Dimethyl-1,3-Propandiol [CAS* 126-30-7; $C_5H_{12}O_2$; $M_w = 104.2$] ist kommerziell erhältlich oder kann über eine Hydrierung des Aldoladditionsprodukts aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd hergestellt werden (siehe hierzu WO 2008/000650 A1).

1,6-Hexandiol:

[0168] 1,6-Hexandiol [CAS* 629-11-8; $C_6H_{14}O_2$; $M_w = 118.2$] kann z.B. durch Reduktion von Adipinsäure mit Lithiumaluminiumhydrid oder deren Ester mit elementarem Natrium erhalten werden. Damit lässt sich 1,6-Hexandiol aus nachwachsenden Rohstoffen herstellen.

[0169] Auch möglich ist die Herstellung von 1,6-Hexandiol aus Glucitol [CAS* 50-70-4; $C_6H_{14}O_6$; $M_w = 182.2$; auch Sorbitol genannt]. Hierbei wird Glucitol an den Positionen 2, 3, 4 und 5 unter Abspaltung der Hydroxygruppen reduziert. Glucitol selbst ist in an sich bekannter Weise durch Hydrierung von Glucose aus Getreide, Rüben oder Rohrzucker erhältlich.

2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol

[0170] 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol [CAS* 144-19-4; $C_8H_{18}O_2$; $M_w = 146.2$] ist kommerziell erhältlich (Alfa Aesar, Hangzhou Dayang Chemical Co., Ltd).

2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol

[0171] 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol [CAS* 115-84-4; $C_9H_{20}O_2$; $M_w = 160.3$] ist ebenfalls kommerziell erhältlich (Sigma-Aldrich; Jinan Haohua Industry Co., Ltd.).

Weitere Dialkohole

[0172] Aus den vorstehend genannten Dicarbonsäuren lassen sich durch Reduktion, z.B. mit Lithiumaluminiumhydrid weitere Dialkohole bilden, welche für erfindungsgemässe Esteröle eingesetzt werden können.

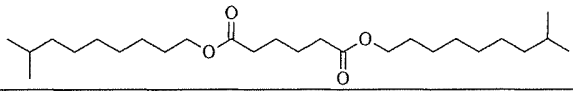
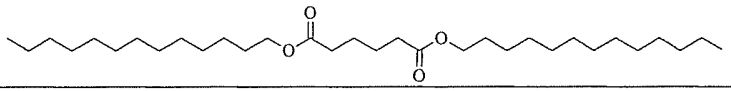
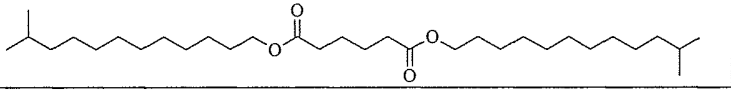
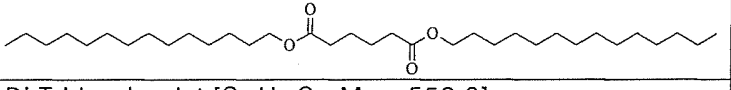
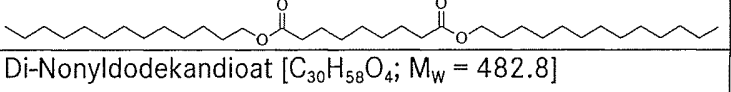
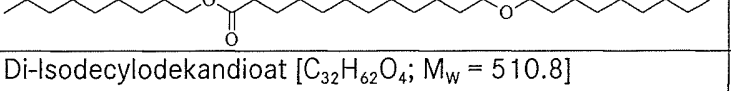
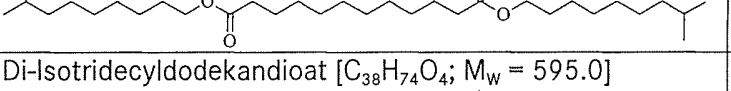
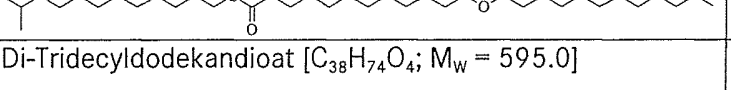
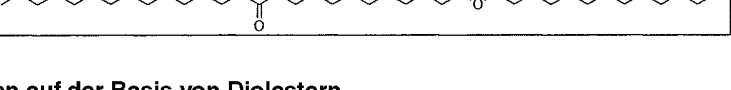
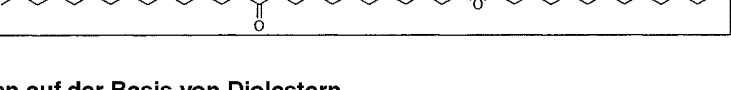
D) Raffination

[0173] Die z.B. aus der oxidativen Spaltung gewonnenen Mono- und Dicarbonsäuren und Alkohole werden unter Ausnutzung unterschiedlicher Stoffeigenschaften, wie z.B. Schmelzpunkt, Löslichkeiten (Extraktion, Heisswasser), Siedetemperaturen (selektive Destillation) und/oder Säurespaltung (H_2SO_4), durch dem Fachmann an sich bekannte Verfahren voneinander getrennt, um ausreichend reine Substanzen zu erhalten.

E) Herstellung von Diestern auf der Basis von Dicarbonsäureestern

[0174] Dicarbonsäureester können in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Monoalkoholen unter Abspaltung von Wasser hergestellt werden. Die Veresterung kann insbesondere säurekatalysiert (Fischer-Veresterung) erfolgen und ist dem Fachmann wohlbekannt. Für die Herstellung von Dicarbonsäureestern werden dabei insbesondere 2 mol Monoalkohole mit 1 mol Dicarbonsäure umgesetzt.

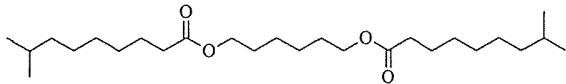
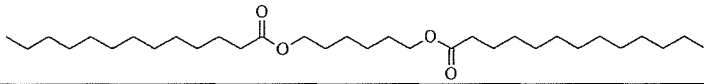
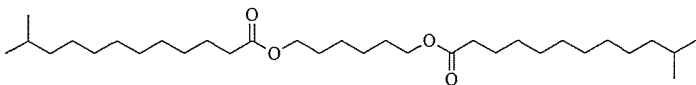
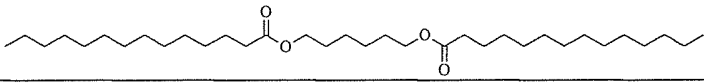
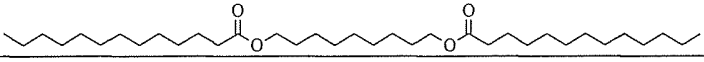
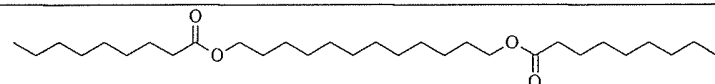
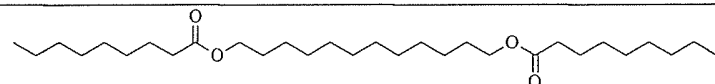
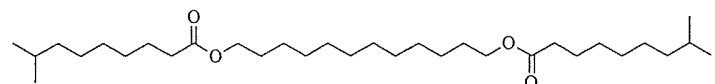
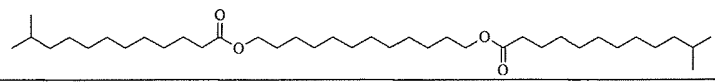
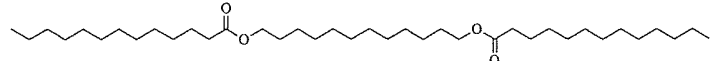
[0175] Die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Diester haben sich dabei im Praxistest für Hydrauliköle als besonders vorteilhaft erwiesen. Sämtliche Diester lassen sich zu 100% aus nachwachsenden Rohstoffen herstellen. In der letzten Spalte ist jeweils der maximale Anteil an nachwachsenden Rohstoffen aus der Dicarbonsäure (S) und aus den Monoalkoholen (A) im Diester angegeben.

Dicarbonsäure Monoalkohol	Dicarbonsäureester	Anteil nwR
Adipinsäure Isodekanol	Di-Isodecyladipat [C ₂₆ H ₅₀ O ₄ ; M _W = 426.7] 	S: 76.9% A: 23.1%
Adipinsäure 1-Tridecanol	Di-Tridecyladipat [C ₃₂ H ₆₂ O ₄ ; M _W = 510.8] 	S: 18.8% A: 81.2%
Adipinsäure Isotridecanol	Di-Isotridecyladipat [C ₃₂ H ₆₂ O ₄ ; M _W = 510.8] 	S: 18.8% A: 81.2%
Adipinsäure 1-Tetradecanol	Di-Tetradecyladipat [C ₃₄ H ₆₆ O ₄ ; M _W = 538.9] 	S: 18% A: 82%
Azealinsäure 1-Tridecanol	Di-Tridecylazelat [C ₃₅ H ₆₈ O ₄ ; M _W = 552.9] 	S: 26% A: 74%
Dodekandisäure 1-Nonanol	Di-Nonyldodekandioat [C ₃₀ H ₅₈ O ₄ ; M _W = 482.8] 	S: 40.0% A: 60.0%
Dodekandisäure Isodecanol	Di-Isodecylodekandioat [C ₃₂ H ₆₂ O ₄ ; M _W = 510.8] 	S: 37.5% A: 62.5%
Dodekandisäure Isotridecanol	Di-Isotridecylodekandioat [C ₃₈ H ₇₄ O ₄ ; M _W = 595.0] 	S: 31.6% A: 68.4%
Dodekandisäure 1-Tridecanol	Di-Tridecylodekandioat [C ₃₈ H ₇₄ O ₄ ; M _W = 595.0] 	S: 31.6% A: 68.4%
		

G) Herstellung von Esterölen auf der Basis von Diolesteren

[0176] Dialkoholester oder Diolester können durch Umsetzung von Dialkoholen mit Monocarbonsäuren erhalten werden. Für die Herstellung von Diolesteren werden insbesondere 2 mol Monocarbonsäuren mit 1 mol Diol umgesetzt.

[0177] Die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Diester haben sich dabei im Praxistest für Hydrauliköle als besonders vorteilhaft erwiesen. Auch die Diolester lassen sich zu 100% aus nachwachsenden Rohstoffen herstellen. In der letzten Spalte ist jeweils der maximale Anteil an nachwachsenden Rohstoffen aus dem Diol (A) und aus den Monocarbonsäuren (S) im Diolester angegeben.

Diol/ Monocarbonsäure	Diolester	Anteil nwR
1,6-Hexandiol Isodecansäure	Hexandioldiisodecanat [C ₂₆ H ₅₀ O ₄ ; M _W = 426.7] 	A: 23.1% S: 76.9%
1,6-Hexandiol 1-Tridecansäure	Hexandiolditridecanat [C ₃₂ H ₆₂ O ₄ ; M _W = 510.8] 	A: 18.8% S: 81.2%
1,6-Hexandiol Isotridecansäure	Hexandioldiisotridecanat [C ₃₂ H ₆₂ O ₄ ; M _W = 510.8] 	A: 18.8% S: 81.2%
1,6-Hexandiol Tetradecansäure	Hexandiolditetradecanat [C ₃₄ H ₆₆ O ₄ ; M _W = 538.9] 	A: 18% S: 82%
1,9-Nonandiol 1-Tridecansäure	Nonandiolditridekanat [C ₃₅ H ₆₈ O ₄ ; M _W = 552.9] 	A: 26% S: 74%
1,12-Dodecandiol Pelargonsäure	Dodecandioldipelargonat [C ₃₀ H ₅₈ O ₄ ; M _W = 482.8] 	A: 40.0% S: 60.0%
(Nonansäure)		
1,12-Dodecandiol Isodecansäure	Dodecandioldiisodecanat [C ₃₂ H ₆₂ O ₄ ; M _W = 510.8] 	A: 37.5% S: 62.5%
1,12-Dodecandiol Isotridecansäure	Dodecandioldiisotridecanat [C ₃₈ H ₇₄ O ₄ ; M _W = 595.0] 	A: 31.6% S: 68.4%
1,12-Dodecandiol 1-Tridecansäure	Dodecandiolditridecanat [C ₃₈ H ₇₄ O ₄ ; M _W = 595.0] 	A: 31.6% S: 68.4%

[0178] Die vorstehend beschriebenen Diester stellen lediglich Beispiel dar, welche im Rahmen der Erfindung modifiziert werden können.

[0179] Bei den vorstehend genannten Diestern auf der Basis von Adipinsäure ist es auch möglich, die Adipinsäure durch eines der folgenden verzweigten Derivate zu ersetzen: 3-Methyladipinsäure [CAS* 3058-01-3; C₇H₁₂O₄; M_w = 160.2], 2,2,3-Trimethyladipinsäure [CAS* 28472-18-6; C₉H₁₆O₄; M_w = 188.2], 2,2,4-Trimethyladipinsäure [CAS* 3586-39-8; C₉H₁₆O₄; M_w = 188.2] und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure [CAS* 3937-59-5; C₉H₁₆O₄; M_w = 188.2]. Damit lassen sich gegenüber den unverzweigten Varianten die Fließgrenzen absenken sowie die Viskositätslage leicht erhöhen.

[0180] Bei den vorstehend beschriebenen Dioleestern kann z.B. 1,6-Hexandiol auch durch verzweigte Diole aus der Reihe Neopentylglykol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol und/oder 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol hergestellt werden.

H) Hydrauliköle

[0181] Erfindungsgemässe Hydrauliköle weisen mit Vorteil wenigstens 93 Gew.-% eines Grundöls auf. Beispielsweise weist ein Hydrauliköl die in der folgenden Tabelle 1 beschriebene Zusammensetzung auf.

Tabelle 1:

[0182]

Komponente	Anteil [Gew.-%]
Aminische Antioxidantien	0.30
Phenolische Antioxidantien	0.50
Verschleisschutzadditive	0.80
Metalldesaktivatoren	0.04
Korrosionsinhibitoren	0.20
Entschäumer	0.02
Esteröl (Dicarbonsäureester und/oder Diolester)	98.14

I) Ausgewählte Diester/Viskosometrische Eigenschaften

[0183] Die nachstehende Tabelle 2 zeigt verschiedene viskosometrische Eigenschaften von ausgewählten Diestern. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, verfügen insbesondere die Diester mit mehr als 30 Kohlenstoffatomen über relativ hohe Viskositätslagen (vgl. $\eta_{40^\circ\text{C}}$ -Werte), was bei einer Verwendung als Hydrauliköl oder Schmierstoff besonders vorteilhaft ist. Die Werte in der Spalte OECD 301 B/F geben dabei die biologische Abbaubarkeit gemäss den an sich bekannten OECD-Testverfahren an. In der Spalte UBA-# sind die vom Deutschen Umweltbundesamt zugeordneten Nummern angegeben.

Tabelle 2:

[0184]

Grundöl	Flammpunkt [°C]	NOACK [%]	VI	Fließgrenze[°C]	$\eta_{40^\circ\text{C}}$ [mm ² /s]	$\eta_{100^\circ\text{C}}$ [mm ² /s]	UBA #	OECD 301 B/F [%]
Adipate								
Diisodecyladipat (C26)	235	15,5	148	-60	14,0	3,10		82
Di-n-Tridecyladipat (C32) [16958-92-2]							5278	

CH 703 629 A2

Diisotridecyladipat (C32) [26401-35-4]	227	8-10	139	-51	27,0	5,4	2362	92
Ditetradecyladipat (C34) [26720-19-4]			75		34,3	5,1		
Azelate								
Didecylazelat (C29) [2131-27-3]								
Di-Isodecylazelat (C29) [28472-97-1]	230	9,8	151	-65	18,1	4,3	3756	
Diundecylazelat (C31)								
Didodecylazelat (C33) [26719-99-3]								
Bis(2-hexyldecyl)azelat (C41)	278		160	-64	33,0	6,60		
Di(isotridecyl)azelat [27251-77-0]	258	4,0	124	-39	42,4	6,82		
Ditridecylazelat (C35) [26719-40-4]	243		145	-55	33,8	6,4		
Dodecandioate								
Dioctyldodecanedioat [42233-97-6]								
Diisooctyldodecanedioat [85392-86-5]								
Di(iso-C9)dodecanedioat [63003-34-9]		6,0	184	-25	23,2	5,28	4190	
Di(C9)dodecanedioat	245	5,0	189		24,8	5,6		
Di(isodecyl)dodecanedioat [63003-35-0]	266	3,5	161	-46	25,7	5,58		
Di(isodecyl)dodecanedioat		4,3	162	-41	23,4	5,2		93
Ditridecyldodecanedioat (C38) [27742-10-5]								
Di(isotridecyl)dodecanedioat (C38) [84731-63-5]	277	5,7	158	-57	42,0	7,5	4203	76
Dicetyldodecanedioat [42234-04-8]								
Diolester								
Dodecanedioldipelargonate		7,4	182	-38	25,25	5,58		
Hexandioldiisocaprilate (C26)		17,3	119	<-70	17,41	3,79		
Hexandioldiisomyristat (C34)								

J) Vergleichsversuche mit ausgewählten Diestern

[0184] Im Folgenden werden die drei unadditivierten Ester-Grundöle Trimethylolpropan-Ester (TMP-C8/C10), Diisotridecyladipat (DITA) und Di(isotridecyl)dodecanedioat (C12D13) sowie das voll-formulierte Hydrauliköl «PANOLIN HLP Synth» auf Basis von DITA (erhältlich bei Panolin, Schweiz) in Vergleichsversuchen gegenübergestellt.

[0185] Die verwendeten Schmierstoffe weisen dabei die in Tabelle 3 enthaltenen viskosometrischen Eigenschaften auf. Von den C12D13-Ester wurden zwei unabhängig voneinander hergestellte Proben berücksichtigt. Die Spalten « $CCS_{-25^{\circ}C}$ [mPas]» und « $CCS_{-20^{\circ}C}$ [mPas]» enthalten dabei Angaben aus dem sogenannten «Cold Crank Simulator» (Kaltstartsimulator) gemäss der Norm ASTM D5293 bei $-25^{\circ}C$ bzw. $-20^{\circ}C$. Die Spalte $HTHS_{150^{\circ}C}$ [mPas] gibt die so genannte «High-Temperature-High-Shear-Viskosität» (HTHS) bei erhöhter Temperatur an.

Tabelle 3:

[0186]

Schmierstoff	Dichte [g/cm ³]	Flammpunkt [°C]	NOACK [%]	VI	Fließgrenze [°C]	$CCS_{-25^{\circ}C}$ [mPas]	$CCS_{-20^{\circ}C}$ [mPas]	$\eta_{140^{\circ}C}$ [mm ² /s]	$\eta_{100^{\circ}C}$ [mm ² /s]	$\eta_{150^{\circ}C}$ [mm ² /s]	$HTHS_{150^{\circ}C}$ [mPas]
C12D13 (1. Probe)	0,9051	276	2,4	158	-48	3,210	1,910	40,47	7,573	3,453	2.70
C12D13 (2. Probe)	0,9020	261	2,9	156	-51	3,230		41,2	7,6		
DITA	0,91	244	10,0	139	-60			25	5		
TMP-C8/10	0,94	235	3,6	140	-30			22	4,5		
PANOLIN HLP Synth	0,918	240	4,3	146	-57			47,0	8,10		

[0186] In Tabelle 4 sind zur Orientierung zugehörige und aus Sicherheitsdatenblättern entnommene ökotoxikologische Angaben enthalten. Die Spalte «Aquatische Toxizität [mg/l]» enthält Angaben zu den Toxizitätstests gemäss den bekannten Testverfahren nach OECD 201, 202 und 203.

Tabelle 4:

[0187]

Schmierstoff	OECD 301 B/F [%]	Aquatische Toxizität [mg/l]			UBA#
		OECD 201	OECD 202	OECD 203	
C12D13 (1. Probe)					4203
C12D13 (2. Probe)	23				4203
DITA	87	> 1'000	> 100		2362
TMP-C8/10	64-88	140	600	> 10'000	5371
PANOLIN HLP Synth	67-90				

[0187] In Tabelle 3 fällt insbesondere positiv auf, dass die NOACK-Verdampfung (physikalische Verdampfung nach Noack, also 1 h bei 250 °C) bei unadditiviertem Di(isotridecyl)dodecanedioat (C12D13) mit 2,4-2,9% bereits als Grundöl deutlich geringer ausfällt als bei den Ester-Grundölen Trimethylolpropan-Ester (TMP-C8/C10) und Diisotridecyladipat (DITA). Trimethylolpropan-Ester (TMP-C8/C10) sind kommerziell bei verschiedenen Anbietern erhältlich und wurden zu Vergleichszwecken herangezogen.

[0188] Darüber hinaus ist der NOACK-Wert des C12D13-Grundöles auch geringer als derjenige des kommerziell erhältlichen Hydrauliköls «PANOLIN HLP Synth» (erhältlich bei Panolin, Schweiz), welches ein voll-formuliertes Hydrauliköl auf Basis von DITA ist. Vergleicht man den NOACK-Wert des C12D13-Grundöles mit «PANOLIN HLP Synth», kann erwartet werden, dass der NOACK-Wert bei einem aus C12D13 voll-formulierten Hydrauliköl deutlich unter 2,4-2,9% liegen wird. Dies bedeutet für die Umwelt weniger Ölverbrauch, sprich Eintrag in die Umwelt, und für den Nutzer weniger Nachfüllungskosten, was die Betriebskosten senkt und nochmals auch der Umwelt in Form von Ressourcenschonung zu Gute kommt.

[0189] Ein anderer Vorzug des C12D13-Grundöles stellt der hohe Flammpunkt von bis zu 276 °C dar, der ca. 36 K über dem des «PANOLIN HLP Synth» liegt. Dies ist ein deutlicher sicherheitstechnischer Gewinn und eröffnet zusätzlich durch geeignete Additivierung die Möglichkeit, den Flammpunkt in den Bereich schwerentflammbarer Hydraulikflüssigkeiten weiter anzuheben.

[0190] Das C12D13-Grundöl ist viskosometrisch, also z.B. bei der kinematischen Viskosität bei 40 °C, ohne den Zusatz von polymeren Viskositätsindex-Verbessern bzw. Verdickern, vergleichbar mit PANOLIN HLP Synth. Daraus ergibt sich ein besseres Schaumverhalten, da die Luftblasen nicht durch die Makromoleküle am Aufsteigen gehindert werden. Ferner ist davon auszugehen, dass die Tieftemperaturviskositäten einer polymerfreien oder im Polymergehalt reduzierten Formulierung auf Basis von C12D13 geringer ausfallen. Dadurch wird die Durchölung bei tiefen Temperaturen signifikant verbessert, der Schmierfilmaufbau in allen Schmierstellen der Baumaschine und deren Nebenaggregaten erfolgt schneller und das mit geringerer Pumpenleistung (Energieeffizienz). Damit wird der Verschleiss in den Tribosystemen (Reibstellen) gesenkt.

[0191] Das C12D13-Grundöl ist durch die Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe beim Deutschen Umweltbundesamt unter der Nummer 4203 in WGK 1 (schwach wassergefährdend, WGK = Wassergefährdungsklasse) eingestuft, was eine gute Voraussetzung für die Formulierung umweltfreundlicher Hydrauliköle darstellt.

[0192] Fig. 1 zeigt die Ergebnisse von Schwingungs-Reibverschleisstests (SRV, Modell III) mit den drei unadditivierten Ester-Grundölen Trimethylolpropan-Ester (TMP-C8/C10), Diisotridecyladipat (DITA) und Di(isotridecyl)dodecanedioat (C12D13).

[0193] Die Testversuche wurden nach der Norm ASTM D7421-08 (Fresslast) bei einer typischen Betriebstemperatur für Hydrauliköle von +80 °C durchgeführt. Die Frequenz betrug dabei 50 Hz bei einer Auslenkung von 1 mm (in positiver x-Richtung) und 2 mm (in negativer x-Richtung). Die Normalkraft wurde während den Versuchen alle 2 Minuten um 100 N erhöht.

[0194] Fig. 2a zeigt ein Diagramm, welches den Reibungskoeffizient (f) und die Normalkraft (F_N) von Diisotridecyladipat in positive x-Richtung als Funktion der Zeit darstellt. Fig. 2b zeigt entsprechend ein Diagramm, welches den Reibungskoeffizient (f) und die Normalkraft (F_N) von Diisotridecyladipat in negativer x-Richtung als Funktion der Zeit wiedergibt.

[0195] Fig. 2c zeigt die Funktion von Auslenkung (Stroke dx) die Normalkraft (F_N) von Diisotridecyladipat der positiven x-Richtung in Abhängigkeit der Zeit. Entsprechend ist in Fig. 2d die Auslenkung (Stroke dx) und die Normalkraft (F_N) von Diisotridecyladipat in negativer x-Richtung als Funktion der Zeit darstellt.

[0196] Die Fig. 3a - 3d zeigen Diagramme, welche die entsprechenden Daten für Di(isotridecyl)dodecanedioat (C12D13) wiedergeben, während die Fig. 4a - 4d in analoger Weise die Diagramme für Trimethylolpropan-Ester (TMP-C8/C10) zeigen.

[0197] Besonders bemerkenswert ist die hohe Fresslast von Di(isotridecyl)dodecanedioat (C12D13) von >1700 N nach einer Zeit von ca. 42 min (siehe z.B. Fig. 1). Dies ist für ein Grundöl ausserordentlich hoch, insbesondere in dieser niedrigen Viskositätslage, und wird von vollformulierten Schmierstoffen ohne zusätzliche Massnahmen nicht erreicht.

Patentansprüche

1. Esteröl, insbesondere zur Herstellung eines Hydrauliköls und/oder eines Schmierstoffs, enthaltend ein Veresterungsprodukt aus wenigstens einem Monoalkohol mit wenigstens einer Mehrfachcarbonsäure, dadurch gekennzeichnet, dass der Monoalkohol und/oder die Mehrfachcarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammt.
2. Esteröl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrfachcarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammt.
3. Esteröl nach einem der Ansprüche 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrfachcarbonsäure gesättigt ist.
4. Esteröl nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrfachcarbonsäure unverzweigt ist.
5. Esteröl nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrfachcarbonsäure verzweigt ist.
6. Esteröl nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrfachcarbonsäure 6-13 Kohlenstoffatome, bevorzugt 8-13 Kohlenstoffatome, aufweist.
7. Esteröl nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrfachcarbonsäure eine Dicarbonsäure umfasst.
8. Esteröl nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäure Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure und/oder Brassylsäure enthält.
9. Esteröl nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Monoalkohol aus nachwachsenden Rohstoffen stammt.
10. Esteröl nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Monoalkohol gesättigt ist.
11. Esteröl nach einem der Ansprüche 1-10, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Monoalkohol unverzweigt ist.
12. Esteröl nach einem der Ansprüche 1-10, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Monoalkohol verzweigt ist.
13. Esteröl nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Monoalkohol eine Iso-Endverzweigung aufweist.
14. Esteröl nach einem der Ansprüche 1-13, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Monoalkohol 6-16, bevorzugt wenigstens 8-16, Kohlenstoffatome aufweist, wobei der wenigstens eine Monoalkohol besonders bevorzugt 9, 11, 12, 14 und/oder 16 Kohlenstoffatome aufweist.
15. Esteröl nach einem der Ansprüche 1-14, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Monoalkohol ein Fettalkohol ist.
16. Esteröl nach einem der Ansprüche 1-15, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Monoalkohol 1-Nonanol, n-Undecanol, 1-Dodecanol, 1-Tetradecanol und/oder Cetylalkohol umfasst.
17. Esteröl nach einem der Ansprüche 1-16, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Monoalkohol Methyltetradecanol umfasst.
18. Esteröl, insbesondere zur Herstellung eines Hydrauliköls und/oder eines Schmierstoffs, enthaltend ein Veresterungsprodukt aus wenigstens einer Monocarbonsäure mit wenigstens einem Dialkohol, dadurch gekennzeichnet, dass der Dialkohol und/oder die Monocarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammt.
19. Esteröl nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Dialkohol aus nachwachsenden Rohstoffen stammt.
20. Esteröl nach einem der Ansprüche 18-19, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammt.

CH 703 629 A2

21. Esteröl nach einem der Ansprüche 18-20, dadurch gekennzeichnet, dass der Dialkohol gesättigt ist.
22. Esteröl nach einem der Ansprüche 18-21, dadurch gekennzeichnet, dass der Dialkohol unverzweigt ist.
23. Esteröl nach einem der Ansprüche 18-21, dadurch gekennzeichnet, dass der Dialkohol verzweigt ist, insbesondere einfach oder mehrfach methylverzweigt.
24. Esteröl nach einem der Ansprüche 18-23, dadurch gekennzeichnet, dass der Dialkohol 6-14 Kohlenstoffatome aufweist.
25. Esteröl nach einem der Ansprüche 18-24, dadurch gekennzeichnet, dass der Dialkohol ein endständiger Dialkohol ist.
26. Esteröl nach einem der Ansprüche 24-25, dadurch gekennzeichnet, dass der Dialkohol wenigstens einen Vertreter aus der Reihe Hexandiol, Heptandiol, Octandiol, Nonandiol, Decandiol, Dodecandiol, Tridecandiol und/oder deren Isomere enthält.
27. Esteröl nach einem der Ansprüche 18-26, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Monocarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammt.
28. Esteröl nach einem der Ansprüche 18-27, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Monocarbonsäure gesättigt ist.
29. Esteröl nach einem der Ansprüche 18-28, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Monocarbonsäure unverzweigt ist.
30. Esteröl nach einem der Ansprüche 18-28, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Monocarbonsäure verzweigt ist, insbesondere einfach oder mehrfach methylverzweigt.
31. Esteröl nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Monocarbonsäure eine Iso-Endverzweigung aufweist.
32. Esteröl nach einem der Ansprüche 18-31, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Monocarbonsäure 6-16 Kohlenstoffatome, bevorzugt 9-16 Kohlenstoffatome, aufweist.
33. Esteröl nach einem der Ansprüche 18-32, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Monocarbonsäure eine Fettsäure ist.
34. Esteröl nach einem der Ansprüche 18-33, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Monocarbonsäure Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridekansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und/oder deren Isomere umfasst.
35. Esteröl nach einem der Ansprüche 1-34, dadurch gekennzeichnet, dass das Veresterungsprodukt bezogen auf den Kohlenstoffanteil zu wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 60 Mol-%, noch weiter bevorzugt wenigstens 70 Mol-% aus nachwachsenden Rohstoffen gebildet ist.
36. Esteröl nach einem der Ansprüche 1-35, dadurch gekennzeichnet, dass ein Molekulargewicht des Veresterungsprodukts wenigstens 400 g/mol, insbesondere 550 g/mol beträgt.
37. Esteröl nach einem der Ansprüche 1-35, dadurch gekennzeichnet, dass das Veresterungsprodukt wenigstens 30 Kohlenstoffatome und/oder höchstens 50 Kohlenstoffatome aufweist.
38. Verwendung eines Esteröls nach einem der Ansprüche 1-37 als Schmiermittel und/oder Hydrauliköl.
39. Schmierstoff und/oder Hydrauliköl enthaltend ein Esteröl nach einem der Ansprüche 1-37.
40. Schmierstoff und/oder Hydrauliköl nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Esteröl wenigstens 50 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 75 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 90 Gew.-%, des Gesamtgewichts des Schmierstoffs und/oder Hydrauliköls beträgt.
41. Schmierstoff und/oder Hydrauliköl nach einem der Ansprüche 39-40, dadurch gekennzeichnet, dass Additive enthalten sind, wobei als Additive Antioxidantien, Verschleisschutzadditive, Metalldesaktivatoren, Korrosionsinhibitoren und/oder Entschäumer vorliegen.
42. Verfahren zur Herstellung eines Esteröls, insbesondere zur Verwendung in einem Hydrauliköl und/oder einem Schmierstoff, wobei ein Monoalkohol mit einer Mehrfachcarbonsäure zu einem Esteröl umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Monoalkohol und/oder die Mehrfachcarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammen.
43. Verfahren zur Herstellung eines Esteröls, insbesondere zur Verwendung in einem Hydrauliköl und/oder einem Schmierstoff, wobei ein Dialkohol mit einer Monocarbonsäure zu einem Esteröl umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Dialkohol und/oder die Monocarbonsäure aus nachwachsenden Rohstoffen stammen.
44. Verfahren nach einem der Ansprüche 42 oder 43, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkohole und/oder Carbonsäuren aus Fettsäuren aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.
45. Verfahren nach einem der Ansprüche 42-44, dadurch gekennzeichnet, dass als Fettsäuren Palmöl, Ölsäure C18:1 (cis-9), Linolsäure (C18:2, #-9, #-12), Gadoleinsäure (C20: 1 #-9), Erucasäure (C22:1 #-9), Petroselinsäure (C18:1; #-6), Arachidonsäure und/oder #-6-Fettsäuren verwendet werden.

CH 703 629 A2

46. Verfahren nach einem der Ansprüche 44-45, dadurch gekennzeichnet, dass Hydroxyfettsäuren, insbesondere Rizinolsäure (C18:1; 9Z; 12R; 12-Hydroxy; #-9), Lesquerolsäure (C20:1; Z11; 14-Hydroxy) und/oder Vernolsäure (C18:1; 9Z; 13-Epoxy; #-9), verwendet werden.

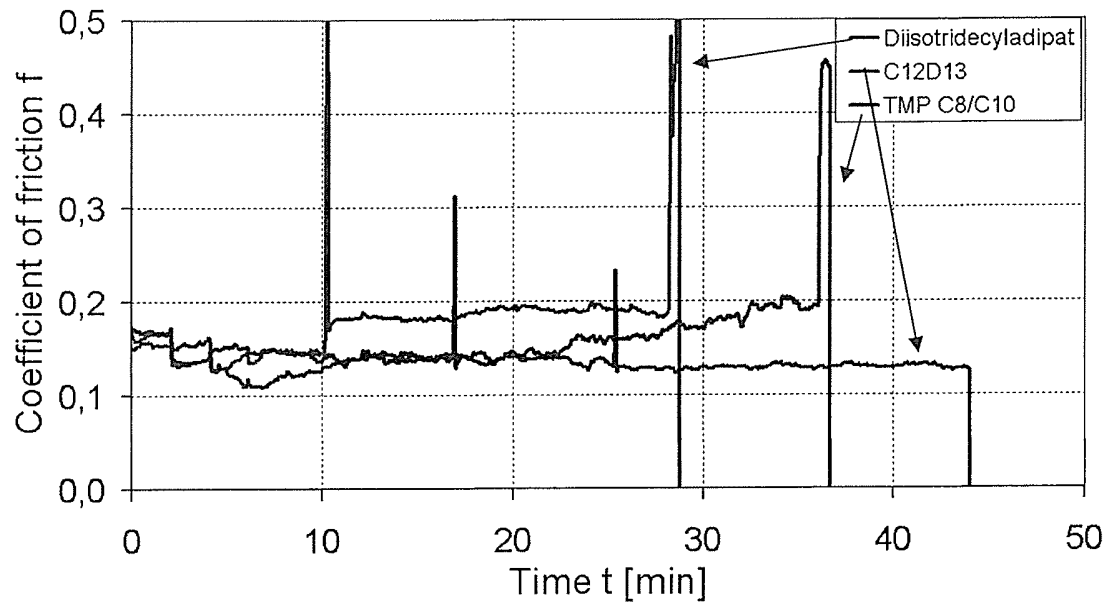


Fig. 1

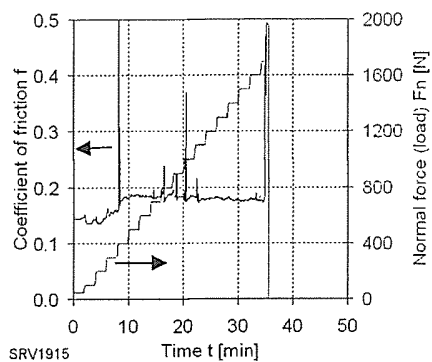


Fig. 2a

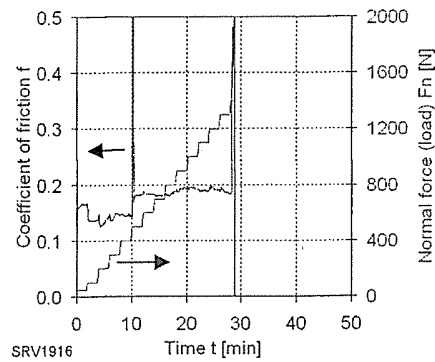


Fig. 2b

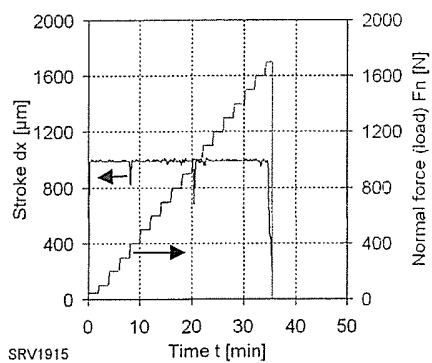


Fig. 2c

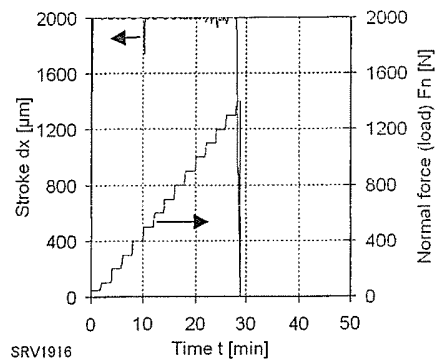


Fig. 2d

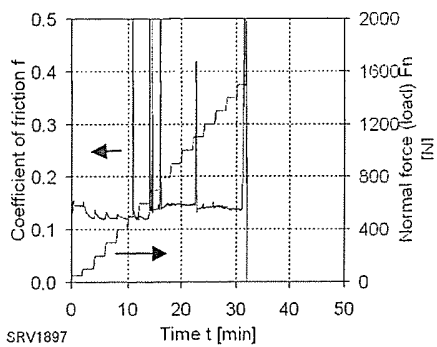


Fig. 3a

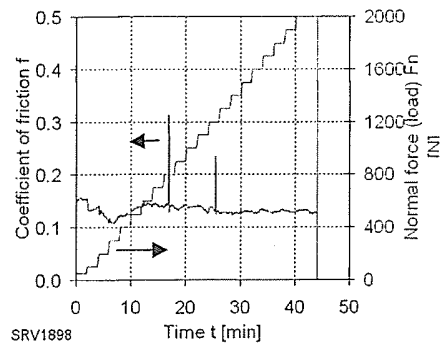


Fig. 3b

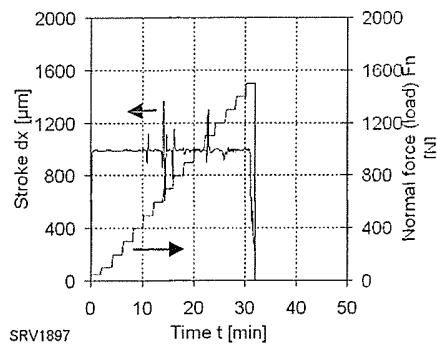


Fig. 3c

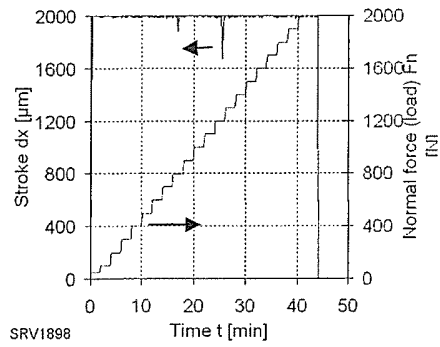


Fig. 3d

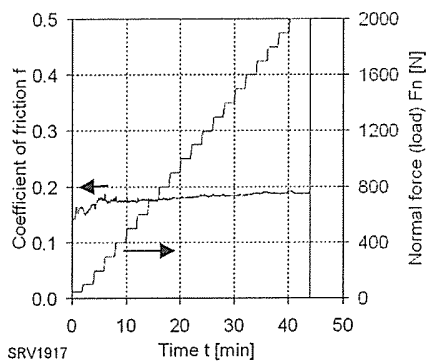


Fig. 4a

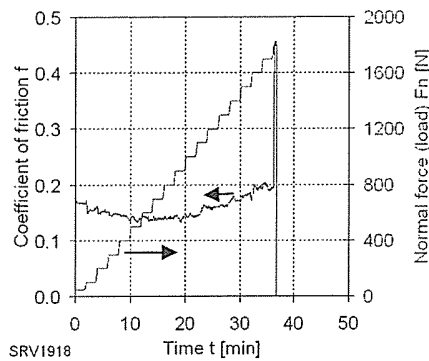


Fig. 4b

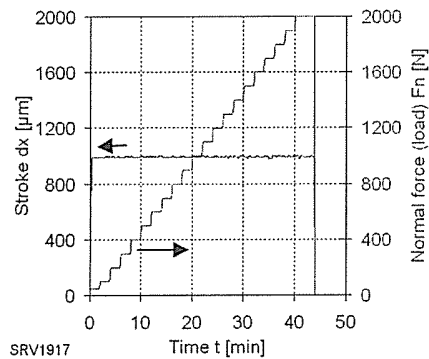


Fig. 4c

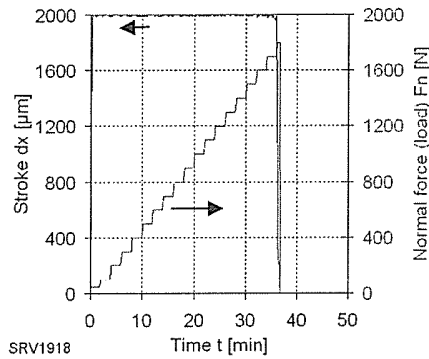


Fig. 4d