

Patent applications.

Preparation of Lube and Transformer  
Oils by Esterification

Bag 3041 — 34

---

Target 30/4.02

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Verwalter des Aufsichtsrats: Carl Bosch.

Vorstand: Hermann Schöler, Vorstand,  
Fritz Geyssler, Heinrich Ehrlich, August v. Reberlein, Carl Kusch, Fritz von Meer, Christian Schneider, Georg v. Scheuler,  
Otto Amberg, Max Böttgenmann, Ernst Böhm, Heinrich Böhmke, Bernhard Düll, Paul Haeffiger, Max Jäger, Genehilde Jauch, Friedrich Jülich, Hans Kuhn, Carl L. Lautenschlager, Wilhelm R. Mann, Heinrich Oster,  
Wilhelm Ott, Otto Schart, Hermann Stöckel, Hans Walthar, Edward Weber-Andreas, Carl Wurster.

## Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 30 StGB.
2. Weiterzugeben nur an diejenigen, bei Postbeförderung als „Geheimbrief“.
3. Aufsichtnahme unter Verantwortung des Empfängers unter geheimer Verschluss.

Unser Zeichen: O.Z.11761

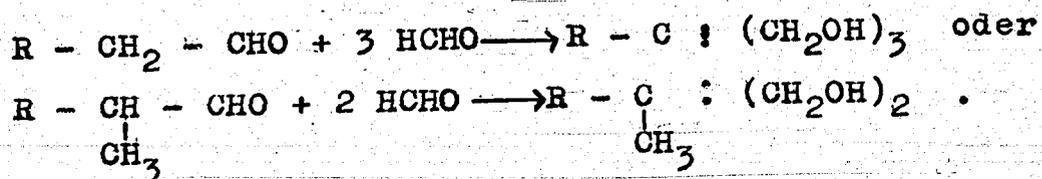
Ludwigshafen a.Rh., den 6. September 1939  
We/R.

## Verfahren zur Herstellung wertvoller Öle.

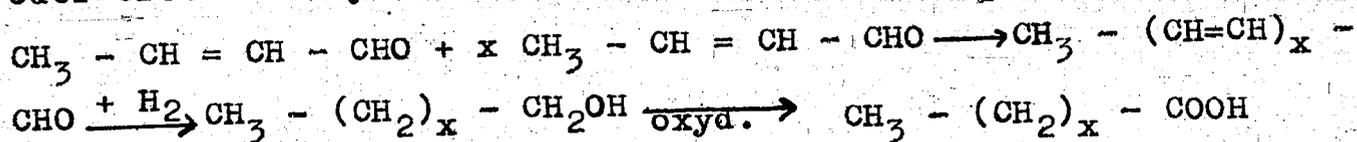
Es wurde gefunden, dass man wertvolle Öle erhält, wenn man aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, die zwei oder mehr primäre Alkoholgruppen enthalten, mit Fettsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen verestert.

Die genannten Oxyverbindungen können die Alkoholgruppen in beliebiger Stellung enthalten; wichtig ist nur, dass keine der Alkoholgruppen sekundär oder tertiär ist. Beispielsweise kommen Verbindungen der Formeln  $\text{HO} - \text{R} - \text{OH}$ ,  $\text{R} \equiv (\text{CH}_2\text{OH})_3$  oder  $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{matrix} = (\text{CH}_2\text{OH})_2$  in Frage, wobei R und R' aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit gerader oder verzweigter Kette und zweckmässig nicht über etwa 20 Kohlenstoffatomen bedeuten. Besonders gut eignen sich Methylolverbindungen, die den beiden letztgenannten Formeln entsprechen. Solche Methylolverbindungen können in beliebiger Weise hergestellt werden, beispielsweise durch die bekannte Einwirkung von Formaldehyd auf aliphatische Aldehyde mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, die eine gerade oder verzweigte Kohlenstoffkette haben können, wie Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, n-Laurinaldehyd.

n-Oleylaldehyd, Isobutyraldehyd, 2-Methylpentanal oder 2.4-Dimethylpentanal. Die genannte Umsetzung mit Formaldehyd verläuft im Sinne der nachstehenden Gleichungen:

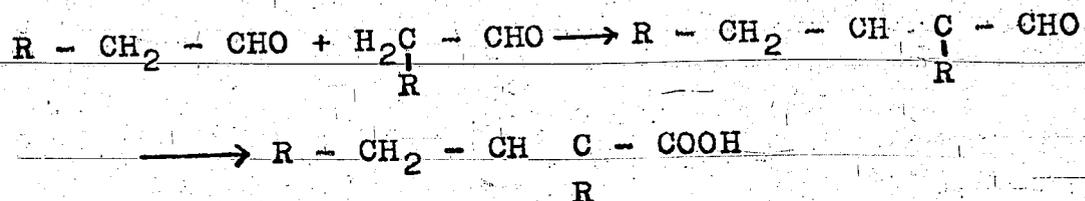


Für die Veresterung verwendet man vorteilhaft gesättigte Fettsäuren. Diese können geradkettig oder verzweigt sein. Geradkettige Säuren erhält man z.B. durch die Verseifung natürlicher Fette und Öle oder auch auf synthetischem Wege, z.B. durch Oxydation von Paraffin oder ähnlichen aliphatischen Kohlenwasserstoffen in der flüssigen Phase oder synthetisch aus Acetaldehyd oder Crotonaldehyd, die z.B. gemäss folgendem Schema



bewirkt werden kann.

Verzweigte Fettsäuren können z.B. durch Oxydation der entsprechenden Alkohole, die ihrerseits durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff erhältlich sind oder auch aus geradkettigen Aldehyden im Sinne des nachstehenden Schemas hergestellt werden:



Die Veresterung kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Vorteilhaft wird die Methylolverbindung und die Säure in

Gegenwart eines mit Wasserdampf leicht flüchtigen Stoffes, wie Benzol oder Toluol, und unter Zusatz eines Kondensationsmittels, wie konzentrierter Schwefelsäure oder Benzolsulfonsäure, erhitzt und dabei das gebildete Wasser zusammen mit dem Benzol oder Toluol oder dergl. abdestilliert. Man kann aber auch andere bekannte Veresterungsverfahren anwenden, beispielsweise die Methylolverbindungen mit den Anhydriden oder Chloriden der in Frage kommenden Säuren behandeln. Stets müssen alle OH - Gruppen der Methylolverbindungen verestert werden.

Die so erhaltenen Ester besitzen hervorragende dielektrische Eigenschaften und eignen sich daher vorzüglich als Isolieröle für elektrische Zwecke, z.B. für die Isolierung von Transformatoren, Schaltern oder Kabeln. Vor allem sind sie aber wertvolle Schmieröle und können für diesen Zweck entweder allein oder in Mischung miteinander oder auch mit anderen Schmiermitteln, insbesondere natürlichen oder synthetischen Kohlenwasserstoffölen, verwendet werden. Sie zeichnen sich dabei durch eine sehr gute Schmierfähigkeit und hervorragende Temperaturbeständigkeit aus und eignen sich daher besonders gut für die Schmierung von Verbrennungskraftmaschinen.

Durch die Wahl der Komponenten für die Veresterung hat man es in der Hand, die Eigenschaften der Schmieröle in der gewünschten Weise zu beeinflussen. Verwendet man für die Veresterung gesättigte Fettsäuren mit gerader Kette, insbesondere solche mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen, so erhält man Öle, deren Viskosität sich mit steigender Temperatur nur wenig ändert, die also einen

sehr guten Viskositätsindex haben. Solche Öle haben allerdings in der Regel einen verhältnismässig hohen Stockpunkt. Verwendet man andererseits gesättigte Fettsäuren mit verzweigter Kette, so erhält man Öle mit sehr tiefem Stockpunkt, aber geringerem Viskositätsindex. Es gelingt aber, Öle herzustellen, die sowohl einen sehr guten Viskositätsindex als auch einen sehr tiefen Stockpunkt besitzen, wenn man die Methylolverbindungen mit Gemischen von geradkettigen und verzweigten gesättigten Fettsäuren verestert.

#### Beispiel 1.

Zu einer Mischung von 1 Mol Propionaldehyd und 3 Mol Formaldehyd gibt man im Verlaufe von etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde eine 50prozentige wässrige Lösung von 1 Mol Natriumhydroxyd, ohne die Masse zu kühlen. Die Temperatur steigt dabei bis zum Sieden der Lösung an. Wenn die Reaktion beendet ist, reagiert die Lösung nicht mehr alkalisch. ~~Nunmehr wird im Vakuum das Wasser abdestilliert und darauf der~~ Rückstand mit 3 bis 4 Liter Methanol oder Propanol zum Sieden erhitzt. Man filtriert dann das ausgeschiedene Natriumformiat ab, destilliert das Methanol bzw. Propanol ab und erhält als Destillationsrückstand rohes Trimethyloläthan, das unmittelbar zur Veresterung verwendet werden kann.

1 g-Mol Trimethyloläthan und 3 g-Mol eines Gemisches von Fettsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen, das als Vorlauf bei der Gewinnung seifenbildender Fettsäuren durch Oxydation von Paraffin in der flüssigen Phase gewonnen wurde, werden in 200 g Benzol oder Toluol nach Zugabe von 2 g konzentrierter Schwefelsäure oder Benzolsulfonsäure erhitzt. Das gebildete Wasser destilliert zusammen mit

dem Benzol oder Toluol ab. Nach beendeter Reaktion wird der Ester mit Sodalösung gewaschen und einer Nachbehandlung mit Bleicherde unterworfen. Man erhält ein Produkt, dessen Viskosität bei  $38^{\circ}$   $4,23^{\circ}\text{E}$  und bei  $99^{\circ}$   $1,437^{\circ}$  beträgt, und das einen Viskositätsindex von 133,9 und einen Stockpunkt von  $-24^{\circ}$  aufweist.

Verwendet man an Stelle der genannten Säuren ein Gemisch von Carbonsäuren mit verzweigter Kette, die ebenfalls 9 bis 11 Kohlenstoffatome enthalten und die durch Oxydation der Alkohole des sogenannten Isobutylöles (womit ein Gemisch sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen mit 4 und mehr Kohlenstoffatomen gemeint ist, das bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff, z.B. bei der Methanolsynthese entsteht) erhalten wurden, so entsteht ein Produkt, dessen Viskosität bei  $38^{\circ}$   $5,65^{\circ}\text{E}$  und bei  $99^{\circ}$   $1,44^{\circ}\text{E}$  beträgt, und das einen Viskositätsindex von 64,7 und einen Stockpunkt von  $-48^{\circ}$  hat.

Arbeitet man in gleicher Weise mit einem Gemisch von aliphatischen Carbonsäuren mit verzweigter Kette mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen, das durch Oxydation der Alkohole des Isobutylöles erhalten wurde, so entsteht ein Öl, das eine Viskosität von  $4,44^{\circ}\text{E}$  bei  $38^{\circ}$  und von  $1,392^{\circ}\text{E}$  bei  $99^{\circ}$ , einen Viskositätsindex von 82,3 und einen Stockpunkt von  $-54^{\circ}$  hat.

Verwendet man das vorstehend genannte Gemisch von Säuren mit verzweigter Kette mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen zusammen mit 7,5% Seifenfettsäuren, d.h. Gemischen geradkettiger Fettsäuren von 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, so erhält man ein Öl mit der Viskosität  $4,93^{\circ}\text{E}$  bei  $38^{\circ}$  und  $1,446^{\circ}\text{E}$  bei  $99^{\circ}$ , dem Viskositäts-

index 100,7 und dem Stockpunkt  $-41^{\circ}$ . Verwendet man 10% der genannten Seifenfettsäuren, so erhält man ein Öl, dessen Viskosität bei  $38^{\circ}$   $4,88^{\circ}\text{E}$  und bei  $99^{\circ}$   $1,443^{\circ}\text{E}$  beträgt, und das einen Viskositätsindex von 100,6 und einen Stockpunkt von  $-28^{\circ}$  hat.

Benutzt man zur Veresterung des Trimethyloläthans mit einem Gemisch von aliphatischen Carbonsäuren mit verzweigter Kette der oben genannten Art mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen, das durch Oxydation der Alkohole des Isobutylöles erhalten wurde, so erhält man ein Produkt mit einer Viskosität von  $4,45^{\circ}\text{E}$  bei  $38^{\circ}$  und  $1,384^{\circ}\text{E}$  bei  $99^{\circ}$ , einem Viskositätsindex von 77,3 und einem Stockpunkt von  $-47^{\circ}$ . Verwendet man die genannten Carbonsäuren mit verzweigter Kette zusammen mit 50% Laurinsäure, so erhält man ein Öl mit einer Viskosität von  $4,72^{\circ}\text{E}$  bei  $38^{\circ}$  und  $1,434^{\circ}\text{E}$  bei  $99^{\circ}$ , einem Viskositätsindex von 101,3 und einem Stockpunkt von  $-57,5^{\circ}$ .

#### Beispiel 2.

Man setzt in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise 1 Mol n-Butyraldehyd mit 3 Mol Formaldehyd zu Trimethylolpropan um. Dieses wird nun mit einem Gemisch aus aliphatischen Carbonsäuren mit verzweigter Kette mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen, das durch Oxydation der Alkohole des Isobutylöles erhalten wurde, und 10% aliphatischer Carbonsäuren mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, die bei der Oxydation von Paraffin als Vorlauf gewonnen wurden, in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise verestert. Man erhält ein Öl, dessen Viskosität bei  $38^{\circ}$   $4,28^{\circ}\text{E}$  und bei  $99^{\circ}$   $1,397^{\circ}\text{E}$  beträgt, und das einen Viskositätsindex von 97,2 und einen Stockpunkt von  $-48^{\circ}$  zeigt.

Ein Teil dieses Esters wird mit 9 Teilen eines Kohlenwasserstoffschmieröles gemischt, das eine Viskosität von  $47,4^{\circ}\text{E}$  bei  $38^{\circ}$  und  $3,68^{\circ}\text{E}$  bei  $99^{\circ}$ , den Viskositätsindex 106 und den Stockpunkt  $-23^{\circ}$  hat. Die Mischung zeigt die folgenden Eigenschaften: Viskosität  $33,2^{\circ}\text{E}$  bei  $38^{\circ}$ ,  $3,05^{\circ}\text{E}$  bei  $99^{\circ}$ , Viskositätsindex 109, Stockpunkt  $-27^{\circ}$ . Werden das Kohlenwasserstoffschmieröl und die Mischung mit dem Ester unter den gleichen Betriebsbedingungen in einem Otto-Prüfmotor verglichen, so ergibt das Kohlenwasserstofföl eine Laufzeit von 11 Stunden, die Mischung eine solche von 14 Stunden. Setzt man dem Kohlenwasserstofföl statt des genannten Esters 5% eines polymerisierten Ricinusöls zu, so ergibt sich eine Laufzeit von nur 5 Stunden bei den gleichen Betriebsbedingungen.

#### Beispiel 3.

Zu einem Gemisch von 1 Mol Laurinaldehyd und 3 Mol Formaldehyd gibt man soviel Methanol, dass vollständige Lösung eintritt, und fügt nun in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise die berechnete Menge 50prozentiger Natronlauge zu. Die Masse wird wie in Beispiel 1 angegeben aufgearbeitet. Das erhaltene Trimethylolundekan wird mit dem im Beispiel 2 angewandten Gemisch aliphatischer Carbonsäuren mit verzweigter Kette und 7 bis 13 Kohlenstoffatomen in der in Beispiel 1 angegebenen Weise verestert. Das Reaktionsprodukt zeigt eine Viskosität von  $4,62^{\circ}\text{E}$  bei  $38^{\circ}$  und von  $1,415^{\circ}\text{E}$  bei  $99^{\circ}$ , einem Viskositätsindex von 92,9 und einem Stockpunkt von  $-50^{\circ}$ .

#### Beispiel 4.

Eine Mischung von 1 Mol 2-Methylpentanal-(1) und 2 Mol Formaldehyd wird entsprechend den Angaben in Beispiel 1 mit

Natronlauge kondensiert. Das neutral reagierende Reaktionsgut wird als obere Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und anschliessend destilliert. Das Dimethylolpentan siedet unter 10mm Druck bei 120 bis 140°. Es wird entsprechend den Angaben in Beispiel 1 mit einem Gemisch aliphatischer Carbonsäuren mit verzweigter Kette, die 9 bis 13 Kohlenstoffatome enthalten, und das durch Oxydation der Alkohole des Isobutylöles der Methanolsynthese erhalten wurde, verestert. Das erhaltene Öl hat eine Viskosität von 2,86°E bei 38° und 1,287°E bei 99°, einen Viskositätsindex von 103 und einen Stockpunkt von -59°.

Setzt man den genannten Carbonsäuren 15% eines bei der Paraffinoxydation gewonnenen Gemisches geradkettiger Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen zu, so erhält man ein Öl, dessen Viskosität 3,18°E bei 38° und 1,338°E bei 99° beträgt, und das einen Viskositätsindex von 124,7 und einen Stockpunkt von -17° hat.

#### Beispiel 5.

Man setzt 1 Mol 2,4-Dimethylpentanal-(1) in der in Beispiel 4 beschriebenen Weise mit 2 Mol Formaldehyd um. Das erhaltene Dimethylolhexan (Siedepunkt 125 bis 145° bei 10mm Druck) wird entsprechend den Angaben in Beispiel 1 mit einem Gemisch aliphatischer Carbonsäuren mit verzweigter Kohlenstoffkette und 9 bis 13 Kohlenstoffatomen, das durch Oxydation der Alkohole des Isobutylöles erhalten wurde, verestert und liefert so ein Öl mit einer Viskosität von 2,42°E bei 38° und 1,26°E bei 99°, einem Viskositätsindex von 125,3 und einem Stockpunkt von -55°.

Verwendet man die genannten Carbonsäuren mit verzweigter Kette zusammen mit 15% eines bei der Oxydation von Paraffin gewonnenen Fettsäuregemisches, so zeigt das Veresterungsprodukt eine Viskosität von 2,94°E bei 38° und 1,16°E bei 99°, einem Viskositätsindex von 127,3 und einem Stockpunkt von -13°.

#### Beispiel 6.

Ein Gemisch aus Hexyl- und Heptylalkoholen mit verzweigter Kette, das durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff erhalten wurde, wird zu den entsprechenden Aldehyden dehydriert und entsprechend den Angaben in Beispiel 4 in die Dimethylolverbindungen übergeführt. Man erhält so ein Gemisch aus Dimethylolpentan und Dimethylolhexan. Eine Mischung aus 60% dieses Gemisches und 40% Trimethyloläthan wird mit einem Säuregemisch verestert, das 7 bis 11 Kohlenstoffatome enthält und das als Vorlauf bei der Oxydation von Paraffin zu Fettsäuren gewonnen wurde. Der erhaltene Ester hat eine Viskosität von 2,02°E bei 38° und 1,213°E bei 99°, einen Viskositätsindex von 146,4 und einen Stockpunkt von -70°.

#### Beispiel 7.

1 Mol 1,4-Butandiol wird verestert mit 2 Mol eines Gemisches aliphatischer Carbonsäuren mit verzweigter Kette, die durch alkalische Oxydation der von 140 bis 250° siedenden Alkohole des Isobutylöles erhalten wurden. Die Veresterung erfolgt gemäss den Angaben von Beispiel 1. Man erhält ein Öl mit einer Viskosität von 1,67°E bei 38° und 1,17°E bei 99°, dem Viskositätsindex 192 und dem Stockpunkt -76°. Dieses Öl wird zu gleichen Teilen mit einem synthetisch hergestellten Kohlenwasserstofföl gemischt, das

eine Viskosität von 40,8°E bei 38° und 3,53°E bei 99°, den Viskositätsindex 112 und den Stockpunkt -36° hat. Die Mischung hat eine Viskosität von 5,25°E bei 38° und 1,59°E bei 99°, den Viskositätsindex 149 und den Stockpunkt -57°.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung wertvoller Öle, dadurch gekennzeichnet, dass man aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, die zwei oder mehr primäre Alkoholgruppen enthalten, mit Fettsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen verestert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Veresterung ein Gemisch aus Fettsäuren mit gerader Kette und Fettsäuren mit verzweigter Kette verwendet.
3. Die Verwendung von Estern aus Fettsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, die zwei oder mehr primäre Alkoholgruppen enthalten, allein oder im Gemisch untereinander oder mit anderen Schmiermitteln, insbesondere natürlichen oder synthetischen Kohlenwasserstoffölen, als Schmieröle.