



(10) **DE 10 2015 210 097 B3** 2016.09.08

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 210 097.9**

(22) Anmeldetag: **01.06.2015**

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: **08.09.2016**

(51) Int Cl.: **C10M 177/00 (2006.01)**

C10M 105/32 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Azhdari, Ahmad, Shiraz, IR; Talebanpourbayat, Mahmood, Shiraz, IR; Yousefzadehshirazi, Seyed Mohammadbagher, Shiraz, IR

(74) Vertreter:

Taruttis, Stefan, Dr., 30159 Hannover, DE

(72) Erfinder:

Yousefzadehshirazi, Seyed Mohammadbagher, Shiraz, IR; Azhdari, Ahmad, Shiraz, IR; Talebanpourbayat, Mahmood, Shiraz, IR

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	7 252 779	B2
EP	1 621 601	A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels, Schmiermittel und Verwendung eines Schmiermittels**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schmier- und Dichtungsmittels, den mit dem Verfahren erhältlichen Schmiermittel, sowie die Verwendung des Schmiermittels als Schmiermittel, auf Basis depolymerisierten Polyethylterephthalats (PET), durch Umsetzen mit einem starken Oxidationsmittel, anschließendes Umsetzen mit zumindest einer gesättigten C₁₆- bis C₂₀-Carbonsäure, und Umsetzen dieses Produkts mit Rizinusöl in Gegenwart eines starken Oxidationsmittels, und optional Mischen des Polyesteröls mit einem Fettsäuremetallsalz, das z.B. ausgewählt ist aus Metallsalzen von C₁₆- bis C₂₀-Carbonsäuren.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels, das mit dem Verfahren erhältliche Schmiermittel, sowie die Verwendung des Schmiermittels jeweils gemäß den Ansprüchen. Sie betrifft ferner die Verwendung bevorzugt als schmierendes Dichtungsmittel, insbesondere in Kontakt mit Kohlenwasserstoffen, z.B. als schmierendes Dichtungsmittel in Armaturen, die Kohlenwasserstoffe leiten, oder in Motoren, z.B. zwischen Zylinderwandung und Kolben und/oder als Zusatz zu Schmiermitteln auf Mineralölbasis. Armaturen, die Kohlenwasserstoffe leiten, sind z.B. Ventile, Hydraulikzylinder und Pumpen. Das mit dem Verfahren erhältliche Schmiermittel zeichnet sich dadurch aus, dass es gegen Kohlenwasserstoffe beständig ist, die z.B. unter Erdgas, Erdöl, Mineralöl, Raffinerieprodukte aus Erdöl oder Erdgas, z. B. Benzin, Diesel, flüssiges Paraffin sind. Das Schmiermittel weist eine gute Haftung auf metallischen Oberflächen auf, z.B. an Zylindern und Kolben, in Ventilsitzen und in Gleitlagern. In einer ersten Ausführungsform hat das Schmiermittel eine flüssige Konsistenz.

[0002] In einer zweiten Ausführungsform, die bevorzugt ist, weist das Schmiermittel eine ausreichende Festigkeit bzw. Viskosität auf, z.B. eine pastöse Konsistenz, die zur Verwendung als Dichtungsmittel geeignet ist. Entsprechend betrifft die Erfindung auch die Verwendung zur schmierenden Dichtung von Armaturen, die Kohlenwasserstoffe leiten.

Stand der Technik

[0003] Für Armaturen in der Gasindustrie sind dichtende Schmiermittel auf Teflonbasis bekannt. Diese haben den Nachteil, dass sie einer Phasenseparation unterliegen können und/oder ihre Schmierfähigkeit verlieren, z.B. trocknen, die Haftung z.B. in Ventilsitzen zu gering oder nicht dauerhaft ist, und z.B. eine Betriebszeit z.B. in Gasventilen von nur ca. 2 Monaten haben.

[0004] Die US 7252779 B2 beschreibt ein Schmiermittel, das durch Umsetzen von Ricinusöl mit Propanol in Gegenwart von Phosphorsäure oder Schwefelsäure.

[0005] Die EP 1621601 A1 beschreibt die Herstellung eines Schmierfetts durch Epoxidieren eines Pflanzenöls, das anschließend mit einem Petrolöl oder Pflanzenöl gemischt, dann neutralisiert und nach der Verseifungsreaktion gekühlt wird.

Aufgabe der Erfindung

[0006] Der Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein alternatives Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels und ein alternatives Schmiermittel bereitzu-

stellen, bevorzugt ein Verfahren und ein damit herstellbares Schmiermittel, das als schmierendes Dichtungsmittel geeignet ist und gegen Kohlenwasserstoffe beständig ist. Bevorzugt soll das Verfahren auf Basis von preiswerten Rohstoffen, insbesondere auf Basis von Hausmüll bzw. von Material für die Wiederaufarbeitung erfolgen können, weiter bevorzugt mit geringem apparativem Aufwand und/oder einfachen Verfahrensschritten ausführbar sein.

Beschreibung der Erfindung

[0007] Die Erfindung löst die Aufgabe mit den Merkmalen der Ansprüche, insbesondere durch ein Verfahren mit den Schritten

1. Bereitstellen depolymerisierten Polyethylenterephthalats (PET) durch Depolymerisieren von PET, dabei Abtrennen entstehenden freien Glykols,
2. Umsetzen des depolymerisierten PET, von dem freies Glykol abgetrennt ist, mit konzentrierter Schwefelsäure (65%), insbesondere zu 1 bis 2 Gew.-% in Bezug zu depolymerisiertem PET, um ein Produkt von Schritt 2 zu erhalten, wobei die konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt wird, bis die Mischung ca. 100°C bis 130°C, insbesondere 120°C bis 110°C erreicht, bevorzugt bei Umgebungsdruck in einem offenen Kessel, und
3. anschließendes Umsetzen des Produkts von Schritt 2 mit zumindest einer gesättigten C₁₆- bis C₂₀-Carbonsäure, insbesondere zu 20 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-%, in Bezug zu dem Produkt von Schritt 2 in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure (65%), zur Herstellung eines Produkts von Schritt 3, und
4. Umsetzen des Produkts von Schritt 3 mit Ricinusöl, bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% auf Basis des Produkts von Schritt 3, in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure (65%), wobei bevorzugt das Mischen des Produkts von Schritt 3 mit Ricinusöl vor der vollständigen Umsetzung des depolymerisierten PET mit der gesättigten C₁₆- bis C₂₀-Carbonsäure erfolgt, optional anschließendes Titrieren der konzentrierten Schwefelsäure, z.B. mittels Zugabe von Lauge zur Einstellung eines neutralen pH-Werts, z.B. NaOH und/oder KOH, zur Herstellung eines Polyesteröls, und
5. optional nach Schritt 4 Mischen des Polyesteröls mit einem Fettsäuremetallsalz, das z.B. ausgewählt ist aus Metallsalzen von C₁₆- bis C₂₀-Carbonsäuren, insbesondere Metallsalzen der Stearinsäure, wobei das Metall z.B. ausgewählt ist aus Lithium, Calcium, Zink, Natrium, Kalium und Mischungen dieser, insbesondere zu 25 bis 30 Gew.-% in Bezug zur Masse des Polyesteröls, weiter optional Zumischen von Wasser, Ricinusöl und/oder Paraffinwachs, zur Herstellung eines Schmier- und Dichtungsmittels.

[0008] Bevorzugt wird das Produkt von Schritt 5 anschließend bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 40 bis 60 °C, bevorzugter bei 50 °C gelagert, z.B. für ca. 3 Monate bis z.B. 6 Monate, anschließend bei niedrigerer Temperatur bzw. kann bei Anwendungs- bzw. Betriebstemperatur verwendet werden. Diese Lagerung verbessert die Eigenschaften, vermutlich durch Vervollständigung der Reaktionen der Bestandteile.

[0009] Generell bevorzugt werden alle Schritte unter ständigem Mischen, insbesondere ständigem Rühren in einem Rührkessel durchgeführt.

[0010] Bevorzugt wird Schritt 2 ausgeführt, bis 100g dieses Produkts nach Mischen mit 3 bis 5g NaOH, in 20 ml Wasser gelöst, geliert. Bevorzugt wird Schritt 3 dann durchgeführt, wenn dieser Punkt erreicht ist.

[0011] Das erfindungsgemäße Schmiermittel der ersten Ausführungsform ist durch das Verfahren erhältlich, wenn das Verfahren nach Schritt 4 beendet wird und wird vorliegend als Polyesteröl bezeichnet. Dieses eignet sich zur Verwendung als Zusatz zu Schmierölen, insbesondere auf Mineralölbasis, oder als Schmier- und Dichtungsmittel für Armaturen, insbesondere für Ventile.

[0012] In der zweiten Ausführungsform, wenn das Verfahren nach Schritt 5 beendet wird, wird ein Schmier- und Dichtungsmittel erhalten, das eine cremartige bis halbfeste Konsistenz aufweist und insbesondere zur Verwendung als Schmier- und Dichtmittel für Armaturen, insbesondere für Ventile geeignet ist, die mit Kohlenwasserstoffen in Kontakt kommen, z.B. Armaturen für Öl und Gas.

[0013] Das Depolymerisieren von PET, bzw. das Bereitstellen von depolymerisiertem PET, erfolgt erfindungsgemäß durch Umsetzen von PET mit einem zumindest dreiwertigen Polyol, z.B. ausgewählt aus der Gruppe, die Glycerin und/oder längerkettige Polyole mit zumindest 3 Hydroxylgruppen umfasst, in Gegenwart einer starken Base, z.B. NaOH, KOH, insbesondere zu 1 bis 2 Gew.-% in Bezug auf das eingesetzte PET, bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 280°C, bevorzugt 180 bis 250°C, bei entsprechendem Überdruck, z.B. einem Überdruck von 1 bis 2 bar oder bis 1,5 bar, oder bei Umgebungsdruck. Dabei kann die Reaktion in einer Mischung durchgeführt werden, die aus dem zumindest dreiwertigen Polyol und PET sowie der starken Base besteht. Bevorzugt wird bei dieser Reaktion entstehender Dampf abgetrennt, z.B. durch Kondensatbildung. Denn es hat sich gezeigt, dass der Dampf Glykol enthält, der die Eigenschaften des Schmiermittels nachteilig beeinflusst. Das Depolymerisieren von PET mittels NaOH und /oder KOH in Gegenwart eines Polyols mit zumindest drei Hydroxylgruppen, bevorzugt Glycerin, hat den Vorteil, dass preisgünstige Chemikalien eingesetzt werden.

[0014] Auch haben die Schritte 1 bis 5, insbesondere Schritte 1 bis 4, den Vorteil, dass preisgünstige Chemikalien eingesetzt werden und nur Drucke und Temperaturen auftreten, die ohne großen apparativen Aufwand realisiert werden können.

[0015] Das für die Depolymerisierung eingesetzte PET besteht bevorzugt aus PET, d.h. ist frei von anderen Polymeren. Das für die Depolymerisierung eingesetzte PET weist weiter bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht von 198 g/mol auf, und/oder eine intrinsische Viskosität von 0,7 bis 0,85, z.B. von 0,78. Solches PET wird auch als Flaschenqualität (engl. „bottle grade“) bezeichnet. (Bevorzugt besteht das eingesetzte PET aus Behältern bzw. Verpackungen für Lebensmittel, insbesondere Flaschen, die bevorzugt zerkleinert sind, z.B. zu Chips, und gereinigt sind, z.B. mit Wasser gespült, und weiter bevorzugt von anderen Bestandteilen abgetrennt sind, z.B. von Papier und anderen Kunststoffen. Solches PET ist als Bestandteil von Hausmüll bzw. als Material für die Wiederaufarbeitung erhältlich.

[0016] Ein Vorteil des Verfahrens liegt daher in der Verwertung von PET, insbesondere von PET aus Behältern für Lebensmittel, die z.B. aus Hausmüll abgetrennt sind. Entsprechend betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Wiederverwertung von PET durch Herstellung eines Schmiermittels aus PET.

[0017] Bevorzugt weist die gesättigte C₁₆- bis C₂₀-Carbonsäure zu zumindest 30 Gew.-% Stearinsäure auf, z.B. 45 bis 55 Gew.-% Palmitinsäure, 30 bis 40 Gew.-% Stearinsäure, optional 6 bis 12 Gew.-% ungesättigte Fettsäuren, z.B. Ölsäure, und maximal 10 Gew.-% andere gesättigte Fettsäuren.

[0018] Die in Schritt 2 eingesetzte konzentrierte Schwefelsäure kann als Oxidationskatalysator wirken und führt zu einer rot-braunen Färbung sowie zu einer Viskositätserhöhung des depolymerisierten PET. Die konzentrierter Schwefelsäure wird in Schritt 2 bevorzugt bei einer Temperatur des depolymerisierten PET von 100 bis 110 °C zugesetzt und die Temperatur wird erhöht, z.B. auf 105 bis 115 °C, bevorzugt auf 110 °C. Die konzentrierte Schwefelsäure ist z.B. 65%ige Schwefelsäure, die z.B. auf eine Konzentration von z.B. 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-% in Bezug auf eingesetztes PET zugesetzt werden kann.

[0019] In Schritt 2 ist die Temperatur zu kontrollieren, insbesondere eine hinreichend niedrige Temperatur einzustellen, um ein Gelieren bzw. Verfestigen des depolymerisierten PET zu vermeiden. Bevorzugt erfolgt Schritt 2 unter Rühren mit ansteigender Rührerdrehzahl, z.B. von anfänglichen 15 Upm bis 45 Upm für einen herkömmlichen Rührkessel.

[0020] Im Anschluss an Schritt 2 wird das Produkt kühlen gelassen, z.B. auf Raumtemperatur.

[0021] In Schritt 3 erfolgt das Umsetzen des Produkts von Schritt 2 durch Einmischen einer gesättigten C₁₆- bis C₂₀-Carbonsäure und konzentrierter Schwefelsäure, bevorzugt bei maximal Raumtemperatur, mit anschließender Erwärmung unter Rühren von ca. 40 bis 60 °C auf eine Temperatur von ca. 110 bis 130 °C, bevorzugt 120 °C, mit anschließender Haltezeit für 1,5 bis 3 h, bevorzugt 2h, bei dieser Temperatur.

[0022] Das Schmiermittel der ersten Ausführungsform wird nach Schritt 4 erhalten. In dieser Ausführungsform ist das Schmiermittel bei Raumtemperatur flüssig und eignet sich als Schmieröl, das beständig gegen Mineralöl ist, z.B. zur Verwendung als Schmiermittel in Verbrennungsmotoren, insbesondere als Zusatz zu Schmieröl auf Mineralölbasis.

[0023] Das Umsetzen des Polyesteröls mit Rizinusöl führt zu einer Erhöhung der Viskosität, die derzeit auf eine Vernetzung durch die Rizinolsäure zurückgeführt wird, die aus dem Rizinusöl abgespalten wird.

[0024] Das Fettsäuremetallsalz, das im optionalen Schritt 5 zugemischt wird, ist bevorzugt Lithium-, Zink-, Calcium- und/oder Natriumstearat. Das Mischen des Produkts aus Schritt 3 in Schritt 4 mit einem Fettsäuremetallsalz, bevorzugt bei einer Temperatur von 60 bis 80 °C, bevorzugt 70 °C, verbessert die Beständigkeit des erhaltenen dichtenden Schmiermittels gegen Kohlenwasserstoffe bzw. verringert die Löslichkeit des erhaltenen dichtenden Schmiermittels in Kohlenwasserstoffen. Überdies erhöht das Einmischen des Fettsäuremetallsalzes den Erweichungs- bzw. Schmelzpunkt des Produkts von Schritt 5 gegenüber dem Produkt von Schritt 4, bevorzugt ohne die Beständigkeit gegen Mineralöl oder Gas signifikant zu verringern.

[0025] Optional zusätzlich zu dem Fettsäuremetallsalz wird bevorzugt Rizinusöl, z.B. 30 bis 20 Gew.-% in Bezug zum Polyesteröl von Schritt 4 und Wasser, z.B. 30 Gew.-% in Bezug zum Polyesteröl von Schritt 4 zugemischt. Bevorzugt erfolgt das Einmischen von Rizinusöl in Schritt 5 im Anschluß an das Einmischen von Fettsäuremetallsalz, insbesondere bei einer Temperatur von 100 bis 120 °C, z.B. 110 °C, wobei die Mischung für z.B. zumindest 20 min, z.B. ca. 40 min unter Rühren bei dieser Temperatur gehalten wird. Die Viskosität des Produkts kann durch die zugemischte Masse an Rizinusöl und/oder Wasser eingestellt werden.

[0026] Weiter optional kann Paraffinwachs für ein optisch klareres Produkt zugemischt werden, z.B. bis zu 10 Gew.-% in Bezug zum Polyesteröl von Schritt 4. Bevorzugt wird Paraffinwachs bei einer Temperatur oberhalb der Raumtemperatur, z.B. bei 70 °C zugemischt. Das Zumischen von Paraffinwachs verbessert die Eigenschaften des Produkts nicht wesentlich.

[0027] Das Schmiermittel der zweiten Ausführungsform wird nach Schritt 5 erhalten.

[0028] Optional kann das Schmiermittel zugemischtes Molybdändisulfid (MoS₂), z.B. bis zu 10 bis 12 Gew.-% und/oder Bentonit, z.B. bis zu 10 bis 12 Gew.-%, und/oder Graphit und/oder Aluminiumoxid enthalten, insbesondere jeweils feinteilig oder nanopartikulär.

[0029] Im Vergleich mit einem Schmiermittel auf Teflonbasis, das unter der Marke NORDSTROM von American Nordstrom erhältlich ist und eine Betriebszeit von maximal 2 Monaten hatte, zeigte das erfindungsgemäße Schmiermittel in baugleichen Gasventilen und unter gleichen Betriebsbedingungen eine signifikant längere Betriebszeit, z.B. von zumindest 3 Monaten, bevorzugt von zumindest 4 oder zumindest 6 Monaten.

[0030] Das Schmiermittel auf Teflonbasis zeigte eine Trennung einer flüssigen öligen Phase von einer festeren Phase, hatte anfänglich und über die Betriebsdauer eine geringere Haftung am Ventilsitz und änderte seine Viskosität von anfänglich pastenförmig zu grobkörnig, was bei dem erfindungsgemäßen Schmiermittel nicht der Fall war. Das Schmiermittel auf Teflonbasis zeigte eine Farbveränderung zu grün, was auf Oxidation hinweisen könnte. Das Schmiermittel auf Teflonbasis trocknete bei der bloßen Lagerung aus, was bei dem erfindungsgemäßen Schmiermittel nicht der Fall war. Die Dichtungswirkung des erfindungsgemäßen Schmiermittels war signifikant höher.

[0031] Das Verfahren kann durchgehend in einem Behälter, insbesondere in genau einem temperierbaren Rührkessel, durchgeführt werden. Entsprechend kann das Verfahren mit geringem apparativem Aufwand durchgeführt werden.

Beispiel 1: Herstellung des Schmiermittels

[0032] In einem Druckgefäß aus Kohlenstoffstahl wurden 45 g Glycerin vorgelegt und auf 200 °C bei 1,1 bar Überdruck erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde Natriumhydroxid, fest, bis zu einem Gehalt von 0,01 bis 0,05 Gew.-% zugesetzt. Zu der entstandenen Mischung wurden 43 g PET, nämlich Flocken aus PET-Flaschen ohne Gehalt mit anderen Kunststoffen, zugesetzt. Die Mischung wurde im geschlossenen Behälter unter Rühren über eine Dauer ca. 3 h auf ca. 240 °C erwärmt und anschließend bei 240 °C für 1 h gehalten und danach abkühlen gelassen. Während der Depolymerisierung von PET wurde der Dampf mittels eines Kondensators oder durch Austretenlassen in die Umgebung abgetrennt, um im Dampf enthaltenes Glykol zu entfernen. Durch diese Reaktion wurde depolymerisiertes PET erzeugt.

[0033] Das depolymerisierte PET wurde auf ca. 110 °C abkühlen gelassen oder aktiv auf diese gekühlt, dann wurde in Bezug zum depolymerisierten PET 1, 5 Gew.-% 65%ige Schwefelsäure als Oxidationskatalysator zugesetzt und die Temperatur wurde auf ca. 120 °C erhöht. Die Konzentration des Oxidationskatalysators und die Temperatur wurden daher so niedrig gehalten, dass keine Gelierung auftrat. Die Reaktion wurde für ca. 2 h bei ca. 120 °C laufen gelassen, wobei das Produkt eine rot-braune Färbung annahm und sehr klebrig wurde bzw. eine höhere Viskosität erreichte. Dieses Produkt von Schritt 2 wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Zu diesem Produkt wurde ein Stearinsäuregemisch zu 30 Gew.-% auf Basis des Produkts zugemischt. Die Mischung wurde langsam, z.B. über 1 h, unter Rühren auf ca. 120 °C erwärmt und für ca. 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Das Stearinsäuregemisch wies die folgende Zusammensetzung auf: 50 Gew.-% Palmitinsäure, 35 Gew.-% Stearinsäure, 9 Gew.-% Ölsäure, 7 Gew.-% andere gesättigte Fettsäuren. Das Gemisch wurde anschließend auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, um das Produkt von Schritt 3 zu erhalten. Das Produkt von Schritt 3 wurde in Gegenwart von 65%iger Schwefelsäure mit 30 bis 40 Gew.-% Rizinusöl in Bezug auf das Produkt von Schritt 3 gemischt und unter Rühren auf eine Temperatur von ca. 120 °C erwärmt und ca. 2 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Zur Neutralisierung der verbleibenden Schwefelsäure wurde NaOH zugesetzt, um als Produkt von Schritt 4 Polyesteröl zu erhalten. Dieses Polyesteröl bildet das Schmiermittel in der ersten Ausführungsform mit einer bei Raumtemperatur ölähnlichen Konsistenz und eignete sich als Schmieröl, das gegen Mineralöl und Erdgas eine gute Beständigkeit aufwies und/oder von diesen signifikant weniger ausgewaschen wurde als Schmieröl auf Basis von Mineralöl.

Beispiel 2: Herstellung eines dichtenden Schmiermittels

[0034] Die Herstellung des Polyesteröls wurde nach Beispiel 1 durchgeführt und diesem wurde 10 bis 20 Gew.-% Calciumstearat, 10 bis 20 Gew.-% Lithiumstearat und 10 bis 20 Gew.-% Zinkstearat als C₁₆- bis C₂₀-Carbonsäure, jeweils bezogen auf das in Beispiel 1 hergestellte Polyesteröl, bei Raumtemperatur zugemischt, bevorzugt bis zur Homogenität, und anschließend wurde die Mischung unter Rühren auf ca. 70 °C erwärmt. Das Produkt eignete sich als dichtendes Schmiermittel.

[0035] Zur Veränderung der Viskosität wurde dem Produkt optional 30 Gew.-% Wasser und 30 bis 20 Gew.-% Rizinusöl, jeweils bezogen auf die Mischung mit den Stearaten und unter Rühren in ca. 40 min langsam auf ca. 110 °C erwärmt. Die Mischung beginnt zu gelieren. Vor der Verfestigung werden optio-

nal in Bezug zur Masse der Mischung 7 bis 10 Gew.-% Paraffinwachs zugemischt. Dieses Produkt der zweiten Ausführungsform, insbesondere ohne Paraffinwachs, ist als dichtendes Schmiermittel bevorzugt und hat bei Raumtemperatur eine halb feste Konsistenz, ist zur Verwendung bei -25 °C bis ca. +200 °C geeignet, weist z.B. eine Penetrationstiefe (ASTM D217 P(O) oder P(60), 1/10 mm) von 180 bis 210 auf, eine hellbraune Farbe, hohe Klebrigkeit bzw. Haftung auf Metalloberflächen und einen Tropfpunkt von > 220 °C auf. Dieses dichtende Schmiermittel wies eine Beständigkeit, insbesondere gegen Lösen, gegenüber Kerosin, Heizöl, Gasöl, saurem oder gesüßtem Erdgas (getrocknet, mit Wassergehalt oder Gaskondensat), Flüssiggas, Glycol und einigen Lösungsmitteln auf Erdölbasis auf.

[0036] Das Verfahren konnte durchgängig in 1 beheizbarem Rührkessel durchgeführt werden.

[0037] Das Produkt unterliegt keiner Phasentrennung bei der Lagerung.

Beispiel 3: Verwendung des Schmiermittels in einem Gasventil

[0038] Das in Beispiel 2 bevorzugt erhaltene dichtende Schmiermittel wurde in einem Gasventil eingesetzt. Die Betriebsdauer als dichtendes Schmiermittel in Ventilen, die gegenüber Kerosin, Heizöl, Gasöl, saures oder gesüßtem Erdgas (getrocknet, mit Wassergehalt oder Gaskondensat), oder Flüssiggas leiten, betrug mindestens 4 Monate, bevorzugt zumindest 6 Monate, im Vergleich zu einer Betriebsdauer von ca. 2 Monaten für ein dichtendes Schmiermittel auf Teflonbasis.

[0039] Bei Gasventilen, insbesondere bei Kegelhähnen, ergibt das bevorzugte dichtende Schmiermittel von Beispiel 2 verringerte Drehmomente beim Betätigen.

[0040] Das Polyesteröl von Beispiel 1 wurde mit hoher Standzeit als Schmiermittel für Gewindegänge in einem Gasventil eingesetzt.

Beispiel 4: Herstellung eines dichtenden Schmiermittels

[0041] Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei als C₁₆- bis C₂₀-Carbonsäure 25 bis 30 Gew.-% Lithiumstearat, bezogen auf das eingesetzte Polyesteröl eingemischt wurde und die Mischung auf 70 °C erwärmt wurde. Nach dem Andicken wurden 30 Gew.-% Wasser und 20 Gew.-% Rizinusöl, jeweils bezogen auf die Masse Polyesteröl, eingemischt und die Mischung wurde auf 110 °C unter Rühren erwärmt. Vor dem Erstarren wurden optional zumindest 2 Gew.-%, bevorzugt 7 bis 10 Gew.-% Paraffinwachs (fest), bezogen auf die Mischung, eingemischt. Das Produkt

hatte zumindest nach einer Lagerung bei 50 °C für 3 Monate einen Schmelzpunkt von > 200 °C und eine milchig-weiße Farbe.

[0042] Alternativ wurde statt Lithiumstearat 25 bis 30 Gew.-% Calciumstearat in einem ansonsten gleichen Verfahren eingemischt. Das Produkt hatte eine hohe Viskosität, einen Schmelzpunkt von > 180 °C und eine rötlich-gelbe Farbe.

[0043] Alternativ wurde statt Lithiumstearat 25 bis 30 Gew.-% Calciumstearat in einem ansonsten gleichen Verfahren eingemischt. Das Produkt hatte eine hohe Viskosität, einen Schmelzpunkt von > 220 °C und eine dunkelbraune Farbe.

Beispiel 5: Verwendung des dichtenden Schmiermittels zwischen Kolben und Zylinder

[0044] Das bevorzugte dichtende Schmiermittel von Beispiel 2 wurde in jeweils einem Benzinmotor und einem Dieselmotor, die jeweils eine hohe Betriebsdauer in einem PKW hatten, auf die Innenwände der Zylinder aufgebracht. Die Verbrennung von Motoröl wurde signifikant reduziert.

[0045] Es wird angenommen, dass das Schmiermittel Unebenheiten zwischen Zylinder und Kolben bzw. Kolbenringen ausgleicht und einen Übertritt von Motoröl in den Verbrennungsraum minimiert.

Beispiel 6: Verwendung des Polyesteröls als Zusatz zu Motoröl auf Mineralölbasis

[0046] Das Polyesteröl von Beispiel 1 konnte als Zusatz in Motoröl auf Mineralölbasis in einem Benzinmotor und einem Dieselmotor verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels mit den Schritten

1. Depolymerisieren von Polyethylenterephthalat (PET) in Gegenwart einer starken Base und einem zumindest dreiwertigen Polyol bei 150 bis 280°C und Abrennen dabei entstehenden freien Glykols zum Bereitstellen depolymerisierten Polyethylenterephthalats (PET),

2. Umsetzen des depolymerisierten PET, von dem freies Glykol abgetrennt ist, mit konzentrierter Schwefelsäure, bis die Mischung 100°C bis 130°C erreicht, um ein Produkt von Schritt 2 zu erhalten,

3. anschließendes Umsetzen des Produkts von Schritt 2 mit zumindest einer gesättigten C₁₆- bis C₂₀-Carbonsäure in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure zur Herstellung eines Produkts von Schritt 3 und

4. Umsetzen des Produkts von Schritt 3 in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure mit 30 bis 40 Gew.-% Rizinusöl zur Herstellung eines Polyesteröls.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass Schritt 2 bei 105 bis 115 °C erfolgt und in Schritt 3 die gesättigte C₁₆- bis C₂₀-Carbonsäure und die konzentrierte Schwefelsäure bei maximal Raumtemperatur eingemischt werden und die Mischung anschließend unter Rühren auf 110 bis 130 °C erwärmt wird.

3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch den anschließenden Schritt, dass

5. das Polyesteröl mit einem Fettsäuremetallsalz, das ausgewählt ist aus Metallsalzen von C₁₆- bis C₂₀-Carbonsäuren, gemischt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Fettsäuremetallsalz das Lithium-, Calcium-, Zink-, Natrium- oder Kaliumsalz der Stearinsäure ist oder eine Mischung von zumindest zweien dieser.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die C₁₆- bis C₂₀-Carbonsäure zu zumindest 30 Gew.-% Stearinsäure, 45 bis 55 Gew.-% Palmitinsäure, 6 bis 12 Gew.-% ungesättigte Fettsäuren, und maximal 10 Gew.-% andere gesättigte Fettsäuren aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt 5 zusätzlich 30 bis 20 Gew.-% Rizinusöl, 30 Gew.-% Wasser und/oder Paraffinwachs, jeweils in Bezug zum Polyesteröl von Schritt 4, zugemischt wird und die Mischung unter Rühren auf 100 bis 120 °C erwärmt und für zumindest 20 min bei dieser Temperatur gehalten wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, gekennzeichnet durch den anschließenden Schritt, dass das Produkt von Schritt 5 für zumindest 2 Monate bei zumindest 40 °C gelagert wird.

8. Schmiermittel, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche.

9. Verwendung eines Schmiermittels, das durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 erhältlich ist, als Schmiermittel oder dichtendes Schmiermittel in Kontakt mit Kerosin, Heizöl, Gasöl, saurem oder gesüßtem Erdgas (getrocknet, mit Wassergehalt oder Gaskondensat), Flüssiggas, Glycol, Schmieröl auf Mineralölbasis oder Lösungsmittel auf Erdölbasis.

10. Verwendung nach Anspruch 9 zur Schmierung und/oder schmierenden Dichtung zumindest zweier gegeneinander beweglicher Metallteile, gekennzeichnet durch das Anordnen des Schmiermittels auf den Metallteilen, wobei das Schmiermittel in Kontakt mit Kerosin, Heizöl, Gasöl, saurem oder gesüßtem

Erdgas (getrocknet, mit Wassergehalt oder Gaskondensat), Flüssiggas, Glycol, Schmieröl auf Mineralölbasis oder Lösungsmittel auf Erdölbasis steht.

Es folgen keine Zeichnungen