



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 531 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 10 M 135/22

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 10 M / 333 564 1	(22)	13. 10. 89	(44)	23. 04. 92
(71)	Hydrierwerk Zeitz, O - 4900 Zeitz 2, DE				
(72)	Büchner, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Pinn, Ingrid, Dipl.-Chem.; Schreier, Erwin, Dipl.-Chem.; Viola, Horst, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	ADDINOL Mineralöl GmbH Lützkendorf, Hauptstraße 1, O - 4206 Krumpa; Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, Mommsenstraße 13, O - 8027 Dresden, DE				

(54) Verfahren zur Additivierung von Schmierstoffen I

(55) Additivierung von Schmierstoffen; Hochdruckzusätze; Alkylreste; Arylreste

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren für Schmierstoffe durch Additivierung mit einem multivalenten Schmierstoffzusatz, der besonders in Getriebe- und anderen Ölen vorteilhaft einsetzbar ist. Die Herstellung hochbelastungsfähiger Schmierstoffe ist durch Verwendung von 2,3-Butin-1,4-Dithioäthern mit Alkylresten und bzw. oder Arylresten als EP-Zusätze einzeln oder im Gemisch charakterisiert. Die Additivierung mit 2,3-Butin-1,4-Dithioäthern liefert Schmierstoffe mit sehr guter Rezepturstabilität und hohem Lasttragevermögen. Es erübrigt sich der Einsatz von Stabilisatoren.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Additivierung von Schmierstoffen mit multivalenten Hochdruckzusätzen durch Vermischen der unlegierten oder legierten Schmierstoffe mit 0,1 bis 10 Ma.-Teilen in % schwefelorganischer Verbindungen mit kovalent zweiwertigem Schwefel, **gekennzeichnet dadurch**, daß als verschleißmindernder Zusatz 2,3-Butin-1,4-Dithioäther mit Alkylresten im Bereich C_1 bis C_{12} und bzw. oder Arylresten einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Alkylreste vorzugsweise im Bereich C_1 bis C_2 und bzw. oder Phenyl-, Xylyl- und Toluylreste einzeln oder im Gemisch als Arylrest zur Anwendung kommen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für Schmierstoffe durch Additivierung mit einem multivalenten Schmierstoffzusatz, der insbesondere in Getriebe- und anderen Ölen vorteilhaft einsetzbar ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, zur Schmierung von Maschinen und Aggregaten den dafür verwendeten Schmierölen Schwefel bzw. Schwefelverbindungen zuzusetzen, um damit verbunden eine Erhöhung der Druckaufnahmefähigkeit der Öle zwecks Senkung des Verschleißes während des Betriebes zu erreichen. Der Schwefel bildet auf der Metalloberfläche eine Reaktionsschicht, die dem Verschleiß entgegenwirkt. Die Wirksamkeit derartiger Schwefelverbindungen hängt in entscheidendem Maße von der Reaktionsfähigkeit und dem Gehalt des Schwefels ab. So ist bekannt, daß organische Polysulfide diesen Ansprüchen am besten gerecht werden, wobei die Wirksamkeit mit steigendem Schwefelgehalt wächst. Bekannt sind Schwefelverbindungen mit 5–10% Schwefelgehalt.

So beschreibt z. B. Klamann, D., in „Schmierstoffe und verwandte Produkte“, Verlag Chemie, Weinheim 1982, Seite 94, die Wirksamkeit von Disulfiden und insbesondere von Polysulfiden, z. B. geschwefelten Polyisobutenen, Polypropen oder Polystyrol und geschwefelten Fettölen. Klamann hebt die Wirksamkeit der Polysulfide gegenüber den Disulfiden hervor und führt diese auf den labilen Bindungszustand der Schwefelatome in den Polysulfiden zurück.

Polysulfid enthaltende Öle neigen zur Ausscheidung von Schwefel, sind also instabil. Die Instabilität erwies sich als ein großer Nachteil bei der Polysulfidanwendung.

Ein weiterer Nachteil der Hochdruckadditives auf Polysulfidbasis besteht darin, daß der Herstellungsprozeß aufwendig ist und vorwiegend von nicht verfügbarem Isobuten ausgeht.

Hingegen ist die Nichtwirksamkeit bzw. ungenügende Wirksamkeit von Thioäthern Stand der Technik. Es sind keine Thioäther bekannt, die als EP-Additives auf dem Markt sind.

So weisen z. B. Allum Ford und Forbes in Journal of Institut of Petroleum 51 (1965) 145–162 und in Journal of Institut of Petroleum 53 (1967) 119–123 die unbedeutende Wirksamkeit der Thioäther nach. Die Thioäther sind nicht in der Lage, das Lasttragevermögen der unlegierten Öle zu steigern. Bestenfalls können geringfügige Steigerungen erzielt werden.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Additivierung von Schmierstoffen zu finden, bei denen die zusätzliche Inhibierung der Schmierstoffe zwecks Stabilisierung entfällt. Dabei soll das Verfahren kostengünstig gestaltet werden und ein hohes Lasttragevermögen erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Additivierung von Schmierstoffen mit multivalenten Hochdruckzusätzen durch Vermischen des unlegierten oder legierten Schmierstoffs mit 0,1 bis 10 Ma.-Teile in % schwefelorganischer Verbindungen mit kovalent zweiwertigem Schwefel zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem als verschleißmindernder Zusatz 2,3-Butin-1,4-Dithioäther mit Alkylresten im Bereich von C_1 bis C_{12} und bzw. oder Arylresten einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung werden insbesondere Alkylreste im Bereich von C_1 bis C_2 und bzw. oder Phenyl-, Xylyl-, Toluylreste einzeln oder im Gemisch als Arylreste eingesetzt. Dabei wurde überraschend gefunden, daß durch die Zugabe von 2,3-Butin-1,4-Dithioäthern ein gutes Lasttragevermögen bei einer sehr guten Lagerstabilität des Additives und der Rezeptur sowie Dauerstabilität und Dauerwirksamkeit der Schmierstoffe bei den Betriebstemperaturen erreicht wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte weisen im Gegensatz zu den mit Buntmetall-Deaktivatoren stabilisierten Polysulfiden eine befriedigende Kupferkorrosion auf und sind aus verfügbaren Rohstoffen herstellbar.

Ein weiterer Vorteil gegenüber den Polysulfidzusätzen besteht darin, daß bei hohen Schwefelgehalten bis 43 Ma.-Teile in % mit einer geringeren Wirkstoffkonzentration ein hohes Lasttragevermögen erzielt wird.

Die Dauerwirkung des erfindungsgemäßen Produktes ist gegenüber den nach dem Stand der Technik bekannten Produkten verbessert. Als 2,3-Butin-1,4-Dithioäther kommen Verbindungen mit Alkylresten von C₁ bis C₁₂ zum Einsatz. Für die Herstellung der Ölrezepturen sind sowohl mineralische als auch synthetische Öle geeignet. Als mineralische Öle können solche verwendet werden, wie sie nach den bekannten Raffinationsverfahren hergestellt werden. Es sind weiterhin tierische, pflanzliche und synthetische Öle wie z. B. Olefinpolymere, Esteröle und Polyalkylenglykole verwendbar. Weiterhin ist auch die Verwendung anderer bekannter Zusätze in Kombination mit der erfindungsgemäßen Verwendung des 2,3-Butin-1,4-Dithioäther-Zusatzes möglich. So können wie bekannt, Detergent-Zusätze, VI-Verbesserer, Oxidationsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren usw. eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße Anwendung des 2,3-Butin-1,4-Dithioäthers bezieht sich auf einen Bereich von 0,1 bis 10 Ma.-Teile in % vorzüglich von 1–7 Ma.-Teile in %.

Ausführungsbeispiele

1. In einem Mineralölydroraffinat der Viskositätslage $60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 60°C werden 2 Ma.-Teile in % 2,3-Butin-1,4-Dimethyldithioäther gelöst. Der VKA-Test dieser Lösung ergibt einen Schweißwert von 2000 N. Die Öllösung ist stabil und klar. Die so hergestellte Ölmischung wird 24 Stunden bei 120°C belastet. Der VKA-Wert beträgt danach unverändert 2000 N.
2. Ein nach US-PS 4204969 hergestelltes mit speziellen Inhibitoren und Stabilisatoren Polysulfid wird in einem Mineralöl entsprechend Beispiel 1 gelöst. Der VKA-Schweißwert der 2 Ma.-Teile in % enthaltenen Lösung beträgt 2600 N. Nach einer Belastung von 24 Stunden bei 120°C sinkt der VKA-Schweißwert auf 2400 N. Die Lösung trübt sich durch Schwefelausscheidung.
3. In einem Rapsöl der Viskositätslage $30 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (VKA-Schweißlast = 1410 N) werden 2 Ma.-Teile in % 2,3-Butin-1,4-Dimethyldithioäther gelöst. Die Lösung hat eine VKA-Schweißlast von 2110 N, bleibt nach mehr als 2 Monaten Lagerzeit klar und stabil.
4. Nach dem Stand der Technik ergeben 7 % Dibutylthioäther in einem Neutralöl I auf Mineralölbasis einen VKA-Schweißwert von 1200 N.
5. Nach dem Stand der Technik ergeben 3,7 % Trithioacetone in einem Neutralöl I auf Mineralölbasis einen VKA-Schweißwert von 1400 N.