



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 10 M 1/54
C 10 M 1/48
C 10 M 1/26



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

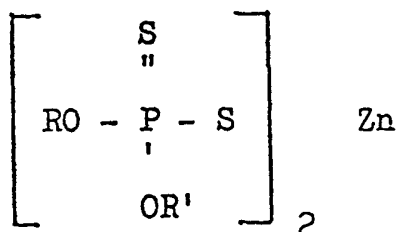
⑪

638 560

⑳ Gesuchsnummer:	8249/78	㉚ Inhaber:	Exxon Research and Engineering Company, Linden/NJ (US)
㉑ Anmeldungsdatum:	02.08.1978		
㉓ Priorität(en):	22.08.1977 US 826544	㉛ Erfinder:	Harold Shaub, New Providence/NJ (US) Walter E. Waddey, Westfield/NJ (US)
㉔ Patent erteilt:	30.09.1983		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	30.09.1983	㉜ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Lagerbeständige Schmierölmasse.**

⑤⑦ Die lagerbeständige Schmierölmasse enthält neben Schmieröl 0,01 - 5,0 Gewichtsteile Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphat der Formel

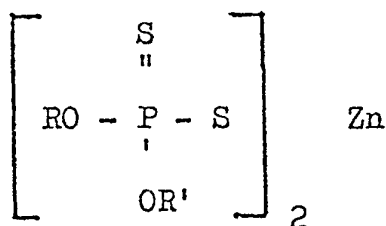


worin R und R' gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten. Ebenfalls enthält die Schmierölmasse 0,01 bis 1,0 Gewichtsteile eines Esters einer Polycarbonsäure mit einem Glycol und 0,1 bis 30 Gewichtsteile eines aschefreien Dispersionsmittels, das eine öllöslich machende Gruppe aus einem hochmolekularen, aliphatischen Kohlenwasserstoff gebunden enthält, wobei alle Gewichte auf 100 Gewichtsteile des Schmieröls gerechnet sind.

Die beschriebene Schmierölmasse weist verbesserte Gleiteigenschaften auf und verleiht eine verschleissverhindernde Wirkung.

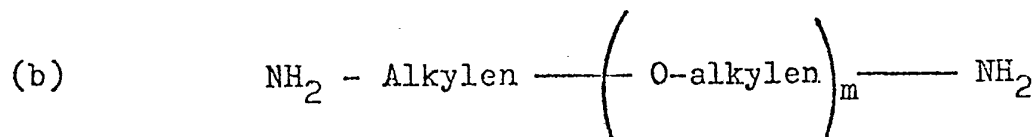
PATENTANSPRÜCHE

1. Lagerbeständige Schmierölmasse, Schmieröl enthaltend, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,01 bis 5,0 Gewichtsteilen Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphat der Formel

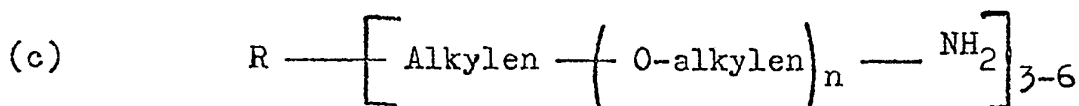


worin R und R' gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste mit 1-18 Kohlenstoffatomen bedeuten, 0,01 bis 1,0 Gewichtsteilen eines Esters einer Polycarbonsäure mit einem Glycol und 0,1 bis 30 Gewichtsteilen eines aschefreien Dispersionsmittels, das eine öllöslich machende Gruppe aus einem hochmolekularen, aliphatischen Kohlenwasserstoff gebunden enthält, wobei alle Gewichte auf 100 Gewichtsteile des Schmieröles gerechnet sind.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aschefreie Dispersionsmittel aus Alkenylbernsteinsäure bzw. -bernsteinsäureanhydrid gewonnen ist, bei dem die Alkenylgruppe ein Molekulargewicht von mindestens 900 aufweist.



wobei m einen Wert von 3 bis 70 besitzt; oder



wobei n den Wert von 1 bis 40 besitzt, unter der Bedingung, dass die Summe aller n zwischen 3 und 70 liegt, während R ein mehrwertiges, gesättigtes Kohlenwasserstoffradikal mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen und einer Wertigkeit von 3 bis 6 bedeutet; oder



in der R ein einwertiges, organisches Radikal mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, das gegebenenfalls mit bis zu 6 alkoholischen Hydroxylgruppen substituiert ist.

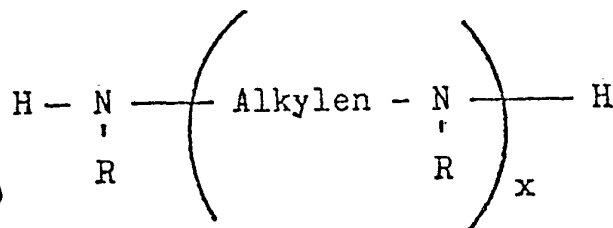
5. Masse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkenylbernsteinsäureanhydrid Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid ist.

6. Masse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das aschefreie Dispersionsmittel aus einem Amin und Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid hergestellt worden ist, wobei das Mengenverhältnis zwischen 0,3:1 und 20:1 Molen des Anhydrids zum Amin liegt, wobei der Stickstoffgehalt des aus dem Amin hergestellten Dispersionsmittels unter 2 Gew.-% liegt.

7. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das aschefreie Dispersionsmittel ein Reaktionsprodukt von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid und mindestens einer der folgenden Verbindungen darstellt: Polyäthylenamine, Polyoxyäthylen- und Polyoxopropylamine und Pentaerythrit.

3. Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das aschefreie Dispersionsmittel ein stickstoffhaltiges Derivat einer Alkenylbernsteinsäure oder eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids ist oder ein Ester, der sich von einer Alkenylbernsteinsäure oder einem Alkenylbernsteinsäureanhydrid und einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen, Phenolen oder Naphtholen herleitet.

4. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aschefreie Dispersionsmittel das Reaktionsprodukt einer Alkenylbernsteinsäure oder eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids und einem Amin der folgenden Formel ist



in der x eine ganze Zahl von 1 bis 10, R Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen darstellt, und das Alkylenradikal eine gerade- oder verzweigte Kette mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen besitzt; oder

8. Masse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das aschefreie Dispersionsmittel ein Reaktionsprodukt von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid und mindestens einer der folgenden Verbindungen darstellt: Tetraäthylenpentamin, Polyäthylendiamin, Polyoxypylendiamin, Trismethylolaminomethan und Pentaerythrit.

9. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffgruppen der Zinkverbindung Alkylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen.

10. Masse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Ester gemäß Anspruch 1 aus einer Dicarbonsäure mit 9 bis 42 Kohlenstoffatomen zwischen den beiden Carboxylgruppen und einem Glycol gebildet ist, das aus Alkandiolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einem Oxaalkandiol mit 4 bis 200 Kohlenstoffatomen besteht.

11. Masse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäure ein Dimeres einer konjugierten Fettsäure mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen zwischen den beiden Carboxylgruppen darstellt.

12. Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen Schmierölmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zinkkomponente oder die Esterkomponente oder beide getrennt in dem aschefreien Dispersionsmittel vordispersiert werden, bevor sie mit der Schmierölmasse kombiniert werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12 zur Herstellung einer lagerbeständigen Schmierölmasse nach Anspruch 5.

14. Verfahren nach Anspruch 12 zur Herstellung einer lagerstabilen Schmierölmasse nach Anspruch 8.

15. Verfahren nach Anspruch 12 zur Herstellung einer lagerbeständigen Schmierölmasse nach Anspruch 10.

Die Erfindung bezieht sich auf eine lagerbeständige Schmierölmasse, die einen Zusatz enthält, welcher der Masse insbesondere verbesserte Gleiteigenschaften und eine verschleissverhindernde Wirkung verleiht.

Es gibt bekanntlich vielerlei Umstände, besonders unter sogenannten Grenzschnierbedingungen, bei denen zwei aufeinander reibende Flächen geschmiert oder in anderer Weise geschützt werden müssen, um einen Verschleiss zu verhindern und eine kontinuierliche Bewegung zu sichern. Überdies ist es in den meisten Fällen, bei denen die Reibung zwischen zwei Flächen die zur Herbeiführung der Bewegung erforderliche Kraft erhöht und wobei die Bewegung einen entscheidenden Teil eines Energieumwandlungssystems darstellt, besonders erwünscht, eine Schmierung in der Weise zu erreichen, welche eine derartige Reibung so weit als möglich verhindert. Es ist ebenso allgemein bekannt, dass sowohl ein Verschleiss wie die Reibung mit verschiedenem Ausmass an Erfolg durch Zusatz eines geeigneten Additivs oder einer Kombination solcher Mittel zu einem natürlichen oder synthetischen Schmiermittel vermindert werden können. In ähnlicher Weise lässt sich wiederum mit verschiedenem Erfolg durch Zusatz eines oder mehrerer geeigneter Additive eine kontinuierliche Bewegung sichern.

Während es mancherlei bekannte Additive gibt, die als Verschleiss-hindernde, das Gleitvermögen verbessernde Höchstdruckmittel bezeichnet werden können und einige davon tatsächlich mehr als eine dieser Funktionen erfüllen mögen, wobei sie noch andere wertvolle Dienste leisten können, ist es ebenfalls bekannt, dass einige dieser Zusätze in verschiedener physikalischer oder chemischer Weise wirken und oft miteinander im Wettbewerb stehen, d.h. sie konkurrieren in bezug auf die Oberfläche der bewegenden Metallteile, die einer Schmierung unterworfen werden. Infolgedessen muss auf die Auswahl dieser Zusätze ausserordentliche Sorgfalt verwandt werden, um ihre Verträglichkeit und Wirksamkeit sicherzustellen.

Zu den Additiven, von denen es bekannt ist, dass sie Oxydations- und Verschleiss-hindernde Eigenschaften besitzen, gehören die Metall-Dikohlenwasserstoffdithiophosphate. Die meist verwendeten Additive dieser Klasse sind Zinkdialkyldithiophosphate, die gewöhnlich in Schmierstoffzusammensetzungen benutzt werden. Solche Zinkverbindungen zeigen zwar eine ausgezeichnete Oxydationsbeständigkeit und überlegene verschleiss-hindernde Eigenschaften, man hat jedoch bisher angenommen, dass sie die Reibung zwischen sich bewegenden Flächen erhöhen oder jedenfalls die Fähigkeit zur Vermeidung einer solchen Reibung deutlich vermindern. Infolgedessen hat man angenommen, dass Massen, die Zinkdialkyldithiophosphate enthalten, nicht das erwünschte, beste Schmiervermögen besitzen, und es wurde sogar vermutet, dass die Verwendung von Massen, welche derartige Verbindungen enthalten, zu deutlichen Energieverlusten bei der Vermeidung von Reibung führen, selbst wenn Mittel, welche die Gleiteigenschaften verbessern, in der Masse vorhanden sind.

Bekannte Verfahren, um das Problem der Energieverluste infolge hoher Reibung, beispielsweise bei Ölen, die für Motorkurbelgehäuse bestimmt sind, zu lösen, bestehen beispielsweise in der Verwendung von Ölen auf der Basis teurer synthetischer Ester oder im Zusatz von unlöslichen Molybdänsulfid, das jedoch den Nachteil hat, der Ölzusammensetzung ein schwarzes oder trübes Aussehen zu verleihen.

Zusatzmischungen von öllöslichen dimeren Säuren und Polyolen, die im US-Patent 3 180 832 beschrieben sind, und durch Reaktion dieser Bestandteile hergestellte Ester, wie sie im US-Patent Nr. 3 429 817 angegeben sind, besitzen gute verschleiss-hindernde Eigenschaften, wie es in diesen Patenten angegeben ist. Hinsichtlich der Mischung des US-Patents 3 180 832 wurde ausserdem gezeigt, dass sie reibungsvermindernden Eigenschaften besitzen. Die Verwendung solcher Additive scheint jedoch keine praktische Alternative zur Verwendung bei üblichen Zinkdialkyldithiophosphaten enthaltenen Ölen zur Schmierung unter Grenzbedingungen, beispielsweise bei Kurbelgehäuseölen, darzustellen, bei denen die Verhütung einer Abnutzung durch kräftige Belastung ein ernsthaftes Problem darstellt und bei denen Zinkdialkyldithiophosphat infolge seiner verschleissverhindernden Eigenschaften unter Höchstdruck benutzt wird. Dies beruht auf der Tatsache, dass die Mischung, wie sie im US-Patent 3 180 832 angegeben ist, in Ölen für Motorkurbelgehäuse nicht anwendbar ist, da ihr saurer Bestandteil korrodierend wirkt und mit den üblicherweise verwendeten Zinkverbindungen reagiert, die zur Verminderung der Abnutzung der Ventilhebel dient. Wenn andererseits billigere, kurzkettige Glycole benutzt werden, um die Mischung besser verkäuflich zu machen, dampfen diese kurzkettigen Glycole unter normalen Verbrauchsbedingungen ab. Auch die in dem US-Patent 3 429 817 angegebenen Esterverbindungen zeigen das Bestreben, mit dem Zinkdialkyldithiophosphat zu reagieren und können gegebenenfalls einen Niederschlag oder Ausfällen derartiger Zusätze aus der Schmierölzusammensetzung bewirken, so dass es sich um eine unbeständige Zusammensetzung handelt.

Im Hinblick auf die obigen Ausführungen scheint die Notwendigkeit zur Verbesserung von Schmierölmassen, die das Arbeiten bewegter Teile unter Grenzbedingungen mit verminderter Reibung ermöglichen, offensichtlich gegeben. Gleichermassen ist ein Bedürfnis für solche Zusammensetzungen, die übliche Grundöle und andere gebräuchliche Additive enthalten und ohne Verlust anderer erwünschter Schmiereigenschaften verwendet werden können, besonders solche die durch Zinkdialkyldithiophosphate erreicht werden, offensichtlich gegeben.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die vorgenannten und weiteren Nachteile der bekannten Schmierölzusätze und der hiermit hergestellten Schmiermittelzusammensetzungen mit lagerbeständigen Schmierölmassen gemäss der Erfindung überwunden werden können, die eine Additivkombination enthalten, welche aus Zinkkohlenwasserstoffdithiophosphat, einem Ester einer Polycarbonsäure mit einem Glycol und einem aschefreien Dispersionsmittel besteht, das ein hochmolekulares, aliphatisches Kohlenwasserstofföl mit einer daran sitzenden löslichen machenden Gruppe enthält:

Es ist somit ein Ziel der Erfindung, eine Kombination von Schmierölzusätzen zu schaffen, die mindestens ein Zinkkohlenwasserstoffdithiophosphat aufweist, das bei der Verwendung in Schmierölzusammensetzungen unter Grenzbedingungen die Reibung vermindert.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer Kombination von Zusätzen mit einem Gehalt von Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphat, die gemeinsam mit anderen üblichen Additiven und üblichen Grundölen verwendet werden kann, um dabei eine Schmierstoffzusammensetzung zu schaffen, die annehmbare verschleiss-hindernde, Reibungs-, Oxydations- und Korrosionverhütende Eigenschaften unter Höchstdruck besitzt und dabei eine gute Lagerbeständigkeit aufweist. Diese und andere Ziele werden aus der folgenden Beschreibung deutlich werden.

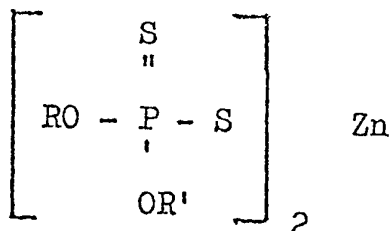
Gemäss vorliegender Erfindung werden die vorgenannten und weitere Ziele und Vorteile mit einer Schmiermassenzu-

sammensetzung erreicht, die eine Kombination von Additiven aufweist, und zwar:

- (1) ein Zinkkohlenwasserstoffdithiophosphat,
- (2) einen Ester einer Polycarbonsäure mit einem Glycol,
- (3) einem aschefreien Dispersionsmittel, das ein hochmolekulares, aliphatisches Kohlenwasserstoff mit einer sich daran befindlichen löslichen machenden Gruppe enthält.

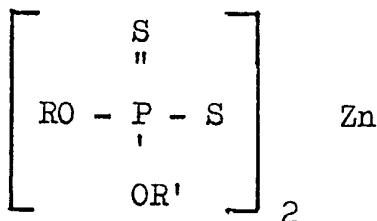
In diesem aschefreien Dispersionsmittel wird gewöhnlich entweder die Zink- oder die Esterverbindung oder beide getrennt vordispersiert, bevor weitere Zink- oder Esterbestandteile der Schmierfettmasse zugesetzt werden. Dadurch, dass die Zink- und die Esterverbindungen getrennt gehalten werden, bis eine von ihnen bereits vordispersiert ist, vermeidet die entstehende Zusammensetzung, wie sich herausgestellt hat, das Problem der Unverträglichkeit und ist lagerbeständig. Zusätzlich und kennzeichnend hat eine solche Schmierfettzusammensetzung ausgezeichnete reibungsvermindernde und verschleiss hindernde Eigenschaften, insbesondere unter Höchstdruck, oder schweren Belastungsbedingungen.

Die lagerbeständige Schmierölmasse, die Schmieröl enthält, ist gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,01 bis 5,0 Gewichtsteilen Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphat der Formel



worin R und R' gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste mit 1–18 Kohlenstoffatomen bedeuten, 0,01 bis 1,0 Gewichtsteilen eines Esters einer Polycarbonsäure mit einem Glycol, und 0,1 bis 30 Gewichtsteilen eines aschefreien Dispersionsmittels, das eine öllöslich machende Gruppe aus einem hochmolekularen, aliphatischen Kohlenwasserstoff gebunden enthält, wobei alle Gewichte auf 100 Gewichtsteile des Schmieröles gerechnet sind.

Die genannten Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphate sind Salze von Dikohlenwasserstoffestern von Dithiophosphorsäuren und lassen sich durch folgende Formel wiedergeben:

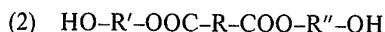
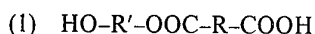


In dieser bedeuten R und R' gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffradikale, die 1 bis 18, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten. Es handelt sich dabei um Radikale, wie: Alkyl, Alkenyl, Aryl, Aralkyl, Alkaryl und cycloaliphatische Radikale. Besonders bevorzugte Gruppen für die Substituenten R und R' sind Alkylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen. Demnach kann es sich beispielsweise um folgende Radikale handeln: Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sekundäres Butyl, tertiäres Butyl, Amyl, n-Hexyl, Isohexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Decyl, Dodecyl, Octadecyl, 2-Äthylhexyl, Phenyl, Butylphenyl, Cyclohexyl, Methylcyclopentyl, Propenyl, Butenyl usw. Um die Öllöslichkeit zu sichern, soll die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in der Dithiophosphorsäure im Durchschnitt etwa 5 oder mehr betragen.

Die in den Massen gemäss vorliegender Erfindung günstigen Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man zunächst eine Dithiophosphorsäure auf übliche Weise durch Reaktion eines Alkohols oder Phenols mit P_2S_5 verestert und dann diese Dithiophosphorsäureester mit einer entsprechenden Zinkverbindung, beispielsweise Zinkoxid, neutralisiert. Im allgemeinen können Alkohole oder Alkoholmischungen, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, zur Durchführung der Veresterung verwendet werden. Der Kohlenwasserstoffanteil des Alkohols kann beispielsweise aus einer gradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylgruppe oder einer cycloaliphatischen oder aromatischen Gruppe bestehen. Unter den Alkoholen, die im allgemeinen zur Verwendung als Ausgangsmaterialien bei der Herstellung der Ester verwendet werden, können folgende erwähnt werden: Äthyl-, Isopropyl-, Amyl-, 2-Äthylhexyl-, Lauryl-, Stearyl-, und Methylcyclohexylalkohole, ebenso handelsübliche Mischungen von Alkoholen, wie beispielsweise solche Alkoholmischungen, die aus Kokosnussöl gewonnen werden und als «Lorol B»-Alkohol bekannt sind; diese Mischungen bestehen im wesentlichen aus Alkoholen mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Andere natürliche, alkoholhaltige Produkte, wie Alkohole, die aus Wollfett, Naturwachsen und dergleichen, gewonnen sind, können ebenfalls verwendet werden. Überdies sind Alkohole brauchbar, die durch Oxydation von Erdölkohlenwasserstoffen gewonnen sind, wie auch Oxo-Alkohole, die aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff hergestellt sind. Weitere aromatische Verbindungen, wie alkylierte Phenole von der Art des n-Butylphenols, tertiärem Amylphenol, Diamylphenol, tertiärem Octylphenol, Cetylphenol, Erdölphenol und dergleichen, wie auch die entsprechenden Naphthole, lassen sich in gleicher Weise verwenden.

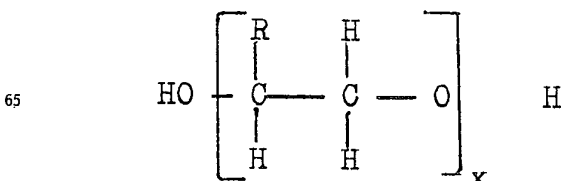
Im Anschluss an die Veresterung wird der Diester in der Regel mit einer entsprechenden basischen Zinkverbindung oder einer Mischung solcher Verbindungen neutralisiert. Im allgemeinen lassen sich hierfür alle Verbindungen verwenden; aber Oxide, Hydroxide und Carbonate werden am häufigsten benutzt.

Die in der erfindungsgemässen Masse enthaltene öllösliche, reibungsvermindernde Esterkomponente stammt im allgemeinen aus der Veresterung einer Polycarbonsäure mit einem Glycol und stellt gewöhnlich einen Partialester dar, vorzugsweise einen Diester mit folgenden allgemeinen Formeln:



In diesen bedeutet R ein Kohlenwasserstoffradikal der entsprechenden Säure, und R' ist entweder ein Kohlenwasserstoffradikal eines Alkandiols oder ein Oxyalkylenradikal eines Oxa-alkandiols, wie es im folgenden näher definiert wird.

Das öllunlösliche Glycol, das mit der Polycarbonsäure in Reaktion gebraucht wird, kann ein Alkandiol oder ein Oxaalkandiol, und zwar eine gradkettige oder verzweigte Verbindung darstellen. Das Alkandiol kann 2 bis 12 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatome im Molekül aufweisen. Das Oxa-Alkandiol kann 4 bis 200 Kohlenstoffatome mit periodisch sich wiederholenden Gruppen folgender Formeln aufweisen:



In dieser Formel bedeutet R Wasserstoff oder CH₃, x ist eine Zahl zwischen 2 bis 100, vorzugsweise 2 bis 25. Das bevorzugte Alkandiol ist Äthylenglycol und das bevorzugte Oxa-Alkandiol ist Diäthylenglycol.

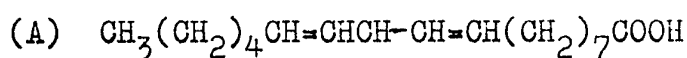
Die bei der Herstellung der Esterkomponente verwendete Polycarbonsäure kann eine aliphatische gesättigte oder ungesättigte Säure darstellen; sie besitzt im allgemeinen eine Gesamtzahl von 24 bis 90, vorzugsweise 24 bis 60 Kohlenstoffatome und 2 bis 3, vorzugsweise 2 Carbonsäuregruppen mit mindestens 9 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 42 und mehr, vorzugsweise 16 bis 22 Kohlenstoffatomen zwischen den Carbonsäuregruppen.

Die molekularen Mengen der Reaktionsteilnehmer, nämlich der Polycarbonsäure und des Glycols, können so eingestellt werden, dass entweder ein vollständiger Ester oder ein Partial-Ester erhalten wird. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 3 oder mehr Mole Glycol auf 1 Mol Säure, und vorzugsweise 1 bis 2 Mole Glycol auf 1 Mol Säure.

Naturgemäss dürfte es klar sein, dass die Ester des durch

die vorstehenden Formeln erläuternden Typs durch Veresterung einer Dicarbonsäure oder einer Mischung solcher Säuren mit einem Diol oder einer Mischung solcher Diole erhalten werden können. Der Buchstabe R bedeutet in diesem Fall ein Kohlenwasserstoffradikal der Dicarbonsäure bzw. der Säuren, und R' sowie R'' bedeuten das Kohlenwasserstoffradikal oder Oxaalkylenradikale, die mit dem Diol oder den Diolen verbunden sind.

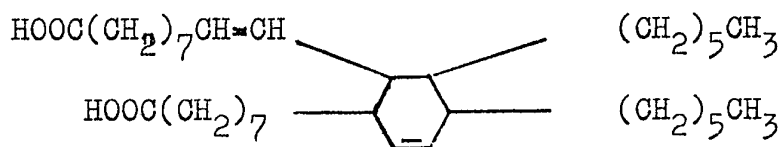
Obwohl jeder der obenerwähnten Ester mit Erfolg verwendet werden kann, lassen sich die besten Ergebnisse mit Additiven erzielen, die durch Veresterung eines Dimeren einer konjugierten, ungesättigten Bindungen aufweisenden Fettsäure gewonnen werden. Solche Verbindungen sind klar im US-Patent 3429817 beschrieben; wie dort angegeben, kann der Kohlenwasserstoffanteil des so erhaltenen Dimeren oder der Dicarbonsäure einen sechsgliedrigen Ring aufweisen. Die Bildung des Dimeren aus Linolsäure, Ölsäure und Mischungen dieser Säuren kann durch folgende Formeln wiedergegeben werden:



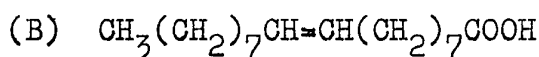
9, 12-Linolsäure



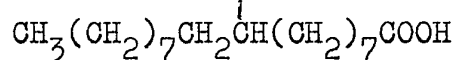
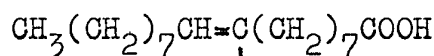
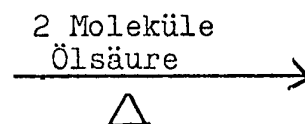
9, 11-Linolsäure



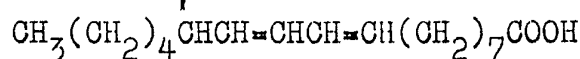
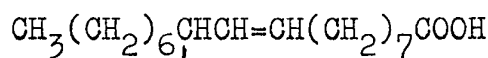
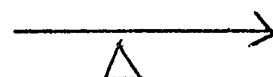
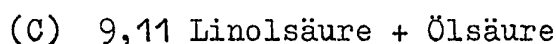
Dimeres der Linolsäure (Dilinolsäure)



Ölsäure



Dimeres der Ölsäure (Diölsäure)



Gemischtes Dimeres

Obwohl durch die angeführte Umsetzung in der Regel die angegebenen dimeren Verbindungen gebildet werden, besteht die Möglichkeit, dass sich auch entsprechenden trimere Verbindungen bilden. In einigen Fällen kann das erhaltene dimere Produkt auch noch geringe Mengen an nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen enthalten. Infolgedessen können die technisch hergestellten dimeren Säuren oft bis zu 25% trimere Verbindungen aufweisen. Diese Verbindungen lassen sich problemlos für die Zwecke der vorliegenden Erfindungen einsetzen.

Im allgemeinen kann jedes aschefreie Dispergiermittel für Schmieröl in der Schmiermittelmischung gemäss der Erfindung verwendet werden; vorzugsweise handelt es sich bei einem solchen Dispergiermittel um ein stickstoffhaltiges, aschenfreies Dispergiermittel, an dem sich eine Gruppe, die eine Öllöslichkeit hervorruft, aus einem aliphatischen Kohlenwasserstoff mit verhältnismässig hohem Molekulargewicht, befindet. Statt dessen kann auch ein Ester, hergestellt aus Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid, an dem sich ein hochmolekularer, aliphatischer Kohlenwasserstoff befindet, mit einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen, Phenolen oder Naphtholen Verwendung finden.

Die stickstoffhaltigen Dispersionszusatzmittel, die im erfindungsgemässen Mittel enthalten sind, sind vorzugsweise solche, die in der einschlägigen Technik als Schlammdispersierungsmittel für Öle in Motorkurbelgehäusen bekannt sind. Zu diesen Dispersionsmitteln gehören z.B. in Mineralöl lösliche Salze, Amide, Imide und Ester von Mono- und Dicarbonsäuren sowie verschiedene Amine von stickstoffhaltigen Verbindungen, die einen Amino- oder heterozyklisch gebundenen Stickstoff und ausserdem mindestens eine Amid- oder Hydroxygruppe aufweisen, die im Stande ist, ein Salz, ein Amid, ein Imid oder einen Ester zu bilden. Andere stickstoffhaltigen Dispersionsmittel, die im erfindungsgemässen Mittel enthalten sein können, sind vorzugsweise solche, in denen ein stickstoffhaltiges Polyamin unmittelbar an einen langkettigen, aliphatischen Kohlenwasserstoff gebunden ist, wie sie in den US-Patenten 3 275 554 und 3 565 804 beschrieben sind, bei denen der Halogenrest am halogenierten Kohlenwasserstoff durch verschiedene Alkylpolyamine ersetzt ist.

Eine andere bevorzugte Klasse von stickstoffhaltigen Dispersionsmitteln, die hier verwendet werden können, sind solche, die sogenannte Mannich-Basen oder Mannich-Kondensationsprodukte enthalten, wie sie in der einschlägigen Technik bekannt sind. Solche Mannich-Kondensationsprodukte werden im allgemeinen durch Kondensation von etwa 1 Mol eines Alkyl-substituierten Phenols mit etwa 1 bis 2,5 Molen Formaldehyd und etwa 0,5 bis 2 Molen Polyalkylenpolyamin hergestellt, wie dies im US-Patent 3 442 808 beschrieben ist. Solche Mannich-Kondensationsprodukte können einen langkettigen, hochmolekularen Kohlenwasserstoff an der Phenolgruppe aufweisen, oder sie können mit einer einen solchen Kohlenwasserstoff, beispielsweise Alkenylbernsteinsäureanhydrid, enthaltenden Verbindung zur Reaktion gebracht werden, wie dies in dem oben erwähnten Patent 3 442 808 beschrieben ist.

Die genannten stickstoffhaltigen Dispersionsmittel und die im folgenden beschriebenen bevorzugten Esterdispersionsmittel sind durch eine oder mehrere langkettige Kohlenwasserstoffgruppen charakterisiert, die beispielsweise an der Säure gebunden sind, so dass die Säure insgesamt 50 bis 400 Kohlenstoffatome enthält, wobei die Säure mit dem Amin durch Salz-, Imid-, Amid-, oder Ester-Gruppen verbunden ist.

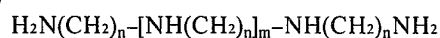
Gewöhnlich werden diese Dispersionsmittel durch Kondensation einer Monocarbonsäure oder Dicarbonsäure, vorzugsweise eines Materials, das Bernsteinsäure erzeugt, wie Alkenylbernsteinsäureanhydrid, mit einem Amid oder Polyamin hergestellt.

Monocarbonsäuredispersionsmittel sind in dem britischen Patent 983 040 beschrieben. Danach kann die hochmolekulare Monocarbonsäure aus einem Polyolefin, wie z.B. Polyisobutylene, durch Oxydation mit Salpetersäure oder Sauerstoff gewonnen werden oder durch Addition von Halogen an das Polyolefin mit anschliessender Hydrolyse und Oxydation. Die Monocarbonsäure lässt sich auch durch Oxydation eines einwertigen Alkohols mit Kaliumpermanganat herstellen. Ein weiteres Verfahren ist im belgischen Patent 658 236 angegeben, wonach Polyolefin, z.B. Polymere von Monoolefinen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie etwa Polypropylen oder Polyisobutylene, halogeniert, beispielsweise chloriert und dann mit einer Alpha-beta-ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 8, vorzugsweise 3 bis 4 Kohlenstoffatomen, kondensiert werden, beispielsweise mit Acrylsäure, Alpha-Methylacrylsäure d.h. 2-Methylpropenonsäure, Croton- oder Isocrotonsäure, Tiglinsäure (Alpha-Methylcrotonsäure), Angelicasäure (Alpha-Methylisocrotonsäure), Sorbinsäure, Zimtsäure usw. Ester solcher Säuren, z.B. Äthylmethacrylat, lassen sich, wenn es gewünscht ist, anstelle der freien Säuren verwenden.

Die am häufigsten verwendete bevorzugte Dicarbonsäure ist Alkenylbernsteinsäureanhydrid, in der die Alkenylgruppe 50 bis 400 Kohlenstoffatome enthält.

Wegen der leichten Zugänglichkeit und der niedrigen Kosten wird als Kohlenwasserstoffanteil der Mono- oder Dicarbonsäuren oder anderer substituierter Gruppen vorzugsweise und in erster Linie ein Polymerisat von Monoolefinen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen verwendet; dieses Polymerisat besitzt im allgemeinen ein Molekulargewicht von 700 bis 5000. Besonders bevorzugt ist Polyisobutylene.

Als Amine, die bevorzugt zur Herstellung des Dispersionsmittels dienen, werden gewöhnlich Polyalkylenamine verwendet. Zu diesen Polyalkylenaminen gehören solche, die durch die folgende allgemeine Formel wiedergegeben werden:



In dieser Formel bedeutet n einen Wert von 2 oder 3 und m einen solchen von 0 bis 10.

Beispiele solcher Polyalkylenamine sind Diäthylentriamin, Tetraäthylenpentamin, Octaäthylennonamin, Tetrapropylenpentamin und ausserdem verschiedene zyklische Polyalkylenamine.

Dispersionsmittel, die durch Reaktion von etwa gleichen molekularen Mengen von Polyisobutylenebernsteinsäureanhydrid und einem Tetraäthylenpentamin gebildet sind, werden im US-Patent 3 202 678 beschrieben. Ähnliche Dispersionsmittel, die jedoch durch Reaktion von molekularen Mengen von Alkenylbernsteinsäureanhydrid mit etwa zwei molekularen Anteilen von Polyalkylenpolyaminen hergestellt sind, werden im US-Patent 3 154 560 beschrieben. Andere Dispersionsmittel, bei denen noch andere Molekularverhältnisse von Alkenylbernsteinsäureanhydrid und Polyalkylenaminen verwendet werden, sind im US-Patent 3 172 892 beschrieben. Noch andere Dispersionsmittel aus Alkenylbernsteinsäureanhydrid mit anderen Aminen sind in den US-Patenten 3 024 195 und 3 024 237 (Piperazinamine) und 3 219 666 angegeben. Ein Esterderivat ist im belgischen Patent 662 875 genannt, wonach N-Alkylmorpholinonester, beispielsweise N-(2-Hydroxyäthyl)-2-morpholinon durch Reaktion mit Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid hergestellt werden. Der Stand der Technik lehrt auch, dass die Dispersionsmittel vom Alkenylbernsteinsäurepolyamintyp durch Reaktion mit einer Fettsäure, die bis zu 22 Kohlenstoffatome enthalten kann, beispielsweise Essigsäure, mit dem Reaktionsprodukt des Alkenylbernsteinsäureanhydrids und des Polyamins weiter modifiziert werden können, (wie im US-Patent: 3 216 936 angegeben).

Die oben beschriebenen, Ester-haltigen, aschefreien Dis-

persionsmittel leiten sich vorzugsweise von Hydroxyverbindungen ab, bei denen es sich um aliphatische Verbindungen wie einwertige oder mehrwertige Alkohole oder aromatische Verbindungen wie Phenole und Naphthole handeln kann.

Die aromatischen Hydroxyverbindungen, von denen diese Ester herrühren können, werden durch folgende spezielle Beispiele erläutert: Phenol, beta-Naphthol, alpha-Naphthol, Cresol, Resorcin, Brenz-Catechin, p,p'-Dihydroxybiphenyl, 2-Chlorphenol, 2,4-Dibutylphenol, ein durch ein Propentetrameres substituiertes Phenol, Didodecylphenol, 4,4'-Methylenbis-phenol, alpha-Decyl-beta-Naphthol, ein durch Polyisobuten (vom Molekulargewicht 1.000)-substituiertes Phenol, ein Kondensationsprodukt von Heptylphenol mit 0,5 Molen Formaldehyd, ein Kondensationsprodukt von Octylphenol mit Aceton, Di(hydroxyphenyl)oxid, Di(hydroxyphenyl)sulfid, Di(hydroxyphenyl)disulfid, und 4-Cyclohexylphenol. Dabei werden Phenol und alkylierte Phenole mit drei Alkylsubstituenten bevorzugt. Jeder dieser Alkylsubstituenten kann 100 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen.

Die bevorzugten Alkohole, von denen sich die Esterdispersionmittel ableiten, können vorzugsweise bis 40 aliphatische Kohlenstoffatome enthalten. Es kann sich um einwertige Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Isooctanol, Dodecanol, Cyclohexanol, Cyclopentanol, Behenylalkohol, Hexatriacontanol, Neopentylalkohol, Isobutylalkohol, Benzylalkohol, beta-Phenyläthylalkohol, 2-Methylcyclohexanol, beta-Chloräthanol, den Monomethyläther von Äthylenglycol, den Monobutyläther von Äthylenglycol, den Monopropyläther von Diäthylenglycol, den Monododecyläther von Triäthylenglycol, das Monooleat von Äthylenglycol, das Monostearat von Diäthylenglycol, sekundären Pentylalkohol, tertiären Butylalkohol, 5-Bromdodecanol, Nitrooctadecanol und das Dioleat von Glycerin handeln. Die mehrwertigen Alkohole werden als Hydroxyverbindungen besonders bevorzugt und enthalten vorzugsweise 2 bis 10 Hydroxyreste. Sie werden beispielsweise durch folgende Verbindungen veranschaulicht: Äthylenglycol, Diäthylenglycol, Triäthylenglycol, Tetraäthylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Dibutylenglycol, Tributylenglycol und andere Alkylenglycole, in denen das Alkylradikal 2 bis etwa 8 Kohlenstoffatome enthält. Andere brauchbare mehrwertige Alkohole sind beispielsweise Glycerin, das Monooleat von Glycerin, das Monostearat von Glycerin, der Monomethyläther von Glycerin, Pentaerythrit, Trimethylolpropan-9,10-dihydroxystearinsäure, der Methyläther von 9,10-Dihydroxystearinsäure, 1,2-Butandiol, 2,3-Hexandiol, 2,4-Hexandiol, Pinakol, Erythrit, Arabit, Sorbit, Mannit, 1,2-Cyclohexandiol, und Xylenglycol. Kohlenhydrate wie Zucker, Stärke, Cellulose und dergleichen können ebenfalls gemischte Ester bilden. Als Beispiel für Kohlenhydrate können folgende genannt werden: Glucose, Fructose, Saccharose, Rhamnose, Mannose, Glycerinaldehyd, und Galactose.

Eine speziell bevorzugte Klasse mehrwertiger Alkohole sind solche, die mindestens drei Hydroxyradikale aufweisen, von denen einige mit einer Monocarbonsäure verestert sind, die 8 bis 30 Kohlenstoffatome aufweist, wie beispielsweise Octanonsäure, Ölsäure, Stearinsäure, Linolsäure, Dodecanon-

säure, oder Tallölsäure. Beispiele solcher teilweise veresterten mehrwertigen Alkohole sind das Mono-Oleat von Sorbit, das Distearat von Sorbit, das Mono-Oleat von Glycerin, das Monostearat von Glycerin und das Di-Dodecanoat von Erythrit.

Das genannte Esterdispersionmittel kann sich auch von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie Allylalkohol, Zimtalkohol, Propargylalkohol, 1-Cyclohexen-3-ol oder Oleylalkohol. Es gibt noch weitere Klassen von Alkoholen, die in der Lage sind, die gewünschten Ester zu bilden. Hierzu gehören vor allem Ätheralkohole und Aminoalkohole einschliesslich zum Beispiel folgender Verbindungen: Oxyalkylen-, Oxyalkylen-, Oxyarylen-, Aminoalkylen-, und Aminoarylen-substituierte Alkohole, die ein oder mehrere Oxyalkylen-, Aminoalkylen-, Aminoarylen- oder Oxyarylenradikale aufweisen. Beispiele solcher Verbindungen sind: «Cellosolve» d.h. Äthylenglycoläther, «Carbitol» d.h. Diäthylenglycoläther, Phenoxyäthanol, Heptylphenyl-(oxypropylen)₆-H, Octyl-(oxyäthylen)₃₀-H, Phenyl-(oxyoctylen)₂-H, ein durch Mono (heptylphenyloxypropylen)-substituiertes Glycerin, Polystyroloxid, Aminoäthanol, 3-Aminoäthylpentanol, Dihydroxyäthylamin, p-Aminophenol, Trihydroxypropylamin, N-hydroxyäthyläthylendiamin, N, N,N',N'-Tetrahydroxytrimethylendiamin, und dergleichen. In den meisten Fällen werden Ätheralkohole, die bis zu 150 Oxyalkylenradikale enthalten, wobei das Alkylradikal 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält, bevorzugt.

Die beschriebenen Esterdispersionmittel können Diester von Bernsteinsäure oder Halbester sein, d.h. teilweise veresterte Bernsteinsäure; ebenfalls partiell veresterte mehrwertige Alkohole oder Phenole, d.h. Ester, die noch freie alkoholische oder phenolische Hydroxylradikale enthalten. Mischungen der oben erläuterten Ester können gleicherweise in der erfindungsgemässen Masse enthalten sein.

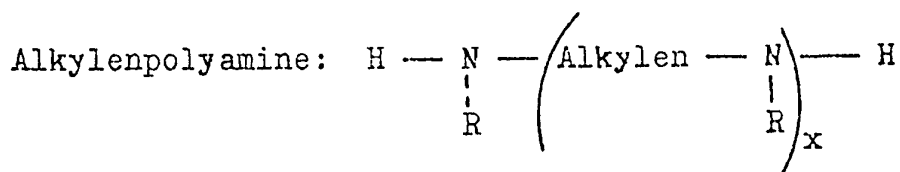
Eine geeignete Klasse von Esterdispersionsmitteln zur Verwendung bei den Schmiermittelmassen gemäss der Erfindung sind solche Diester von Bernsteinsäure und einem Alkohol, die bis zu 9 aliphatische Kohlenstoffatome und mindestens einen Substituenten aufweisen, der eine Amino- oder Carboxygruppe ist, wobei der Kohlenwasserstoffsubstituent der Bernsteinsäure vorzugsweise polymerisierter Butensubstituent ist, der ein Molekulargewicht von 700 bis 5000 aufweist.

Die genannten Esterdispersionmittel können nach einer der verschiedenen Methoden hergestellt werden, die beispielsweise im US-Patent 3 522 179 angegeben sind.

Obwohl jede der oben erwähnten Arten von Dispersionsmitteln in der erfindungsgemässen Masse enthalten sein kann, werden besonders solche bevorzugt, die aus Alkenylbernsteinsäure bzw. deren Anhydrid hergestellt sind, wobei die Alkenylradikale ein Molekulargewicht von mindestens 900 und vorzugsweise mindestens 1200, am besten mindestens 1300, besitzen.

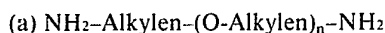
Besonders bevorzugte stickstoffhaltige Dispersionsmittel sind solche, die durch Umsetzung einer Alkenylbernsteinsäure oder einem Alkenylbernsteinsäureanhydrid und Aminoverbindungen folgender Formel gewonnen werden:

(A)

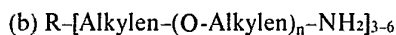


In dieser Formel bedeutet x eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4; R bedeutet Wasserstoff, ein Kohlenwasserstoffrest, der 1 bis 7 vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatome enthält, wobei das Alkylenradikal eine gerade oder verzweigte Kette mit bis zu 7, vorzugsweise 2 bis 4, Kohlenstoffatomen besitzt.

(B) Polyoxylalkylenpolyamine:



In dieser Formel besitzt m einen Wert von 3 bis 70, vorzugsweise von 10 bis 35; und



In dieser Formel besitzt n den Wert von 1 bis 40, unter der Bedingung, dass die Summe aller n-Werte 3 bis 70, und vorzugsweise 6 bis 35 beträgt; R bedeutet ein mehrwertiges gesättigtes Kohlenwasserstoffradikal mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, das eine Wertigkeit von 3 bis 6 besitzt.

Die Alkylengruppen in den Formeln (a) und (b) können gerade oder verzweigte Ketten darstellen, die 1 bis 7, und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten;

(C) Primäre Amine, die gegebenenfalls mit Hydroxygruppen substituiert sind.

R-NH₂:

Hier bedeutet R eine einwertige organische Gruppe mit bis zu 20, vorzugsweise 10 Kohlenstoffatomen; sie kann 1 bis 6 alkoholische Hydroxylgruppen enthalten. Der R-Rest in der Formel kann ein aliphatisches, aromatisches, heterozyklisches oder carbozyklisches Radikal sein. Ein alkoholisches Hydroxylradikal ist ein solches, das sich nicht an einem einen aromatischen Ring bildenden Kohlenstoffatom befindet.

Die Alkylenpolyamine der oben angegebenen Formel (A) umfassen beispielsweise Methylenamine, Äthylenamine, Butylenamine, Propylenamine, Pentylenamine, Hexylenamine, Heptylenamine, Octylenamine, und andere Polymethylenamine; ferner höhere Homologe dieser Amine. Zu diesen Aminen gehören auch beispielsweise Äthylendiamin, Triäthylentetramin; Propylendiamin, Diheptyltrilamine, Tripropylentetramin, Tetraäthylpentamin, Propylendiamin, Pentaäthylenhexamin, Dipropylentriamin, N,N-Dimethylaminopropylamin und N-Octyl-N'-methyläthylendiamin. Andere höhere Homologen, die verwendbar sind, können durch Kondensation von zwei oder mehreren der oben erwähnten Alkylenamine in bekannter Weise erhalten werden.

Besonders brauchbare Äthylenamine sind beispielsweise in der Enzyklopädie der Chemischen Technologie von Kirk und Othmer unter der Überschrift «Äthylenamine» im Band 5, Seite 898-905 beschrieben (Verlag: Interscience Publishers, New York, 1950). Diese Verbindungen können durch Reaktion eines Alkylendichlorids mit Ammoniak gewonnen werden. Dies führt zur Herstellung einer komplexen Mischung von Alkylenaminen. Obwohl Mischungen dieser Amine für die Zwecke der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, ist es augenscheinlich, dass reine Alkylenamine zur vollständigen Zufriedenheit Verwendung finden können. Ein besonders wertvolles Alkylenamin besteht aus einer Mischung von Äthylenaminen, die durch Reaktion von Äthylenchlorid und Ammoniak hergestellt sind; dieses Gemisch kann in der Weise charakterisiert werden, dass es eine Zusammensetzung aufweist, die derjenigen von Tetraäthylenpentamin entspricht. Zusätzlich können Alkylenamine, die ein oder mehrere Hydroxyalkylsubstituenten am Stickstoffatom aufweisen, verwendet

werden. Diese Hydroxyalkyl-substituierten Alkylenamine sind vorzugsweise Verbindungen, in denen die Alkylgruppe ein niederes Alkyl darstellt, d.h. eine solche Gruppe, die weniger als 6 Kohlenstoffatome enthält; beispielsweise handelt es sich um N-2-Hydroxyäthyläthylendiamin, N,N'-bis-2-Hydroxyäthyläthylendiamin, Monohydroxypropyl-substituiertes Diäthylentriamin, Di-hydroxypropyl-substituiertes Tetraäthylenpentamin, N-3-Hydroxypropylbutylendiamin, usw.

Die Polyoxylalkylenpolyamine der obigen Formel (B), die in der erfindungsgemässen Masse enthalten sein können, beispielsweise Polyoxylalkylendiamine und Polyoxylalkylentriamine, haben gewöhnlich ein durchschnittliches Molekulargewicht in der Größenordnung von 200 bis 4000, vorzugsweise zwischen 400 und 2000. Die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung bevorzugten Polyoxylalkylenpolyamine sind Polyoxyläthylen- und Polyoxylpropylendiamine sowie Polyoxylpropylentriamine mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht in der Größenordnung von 200 bis 2000. Die Polyoxylalkylenpolyamine sind im Handel erhältlich und werden beispielsweise von der Firma Jefferson Chemical Company, Inc. unter dem Warenzeichen: «Jeffamines D-230, D-400, D-1000, D-2000, T-403» usw. verkauft.

Die primären Amine und deren Hydroxysubstitutionsprodukte, wie sie durch die Formel (C) dargestellt sind, umfassen aliphatische, aromatische, heterozyklische oder carbozyklische Amine und deren Hydroxy-Substitutionsprodukte. Spezielle Amine dieses Typs sind folgende: Methylenamin, Cyclohexylamin, Anilin, Dodecylamin, 2-Amino-1-butanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, p-(β-Hydroxyäthyl)anilin, 2-Amino-1-propanol, 3-Amino-1-propanol, 2-Amino-2-äthyl-1,3-propanediol, N-(β-Hydroxypropyl)-N'-(β-aminoäthyl)piperazin, Trishydroxymethylaminomethan (auch bekannt als Trismethylaminomethan), 2-Amino-1-butanol, Äthanolamin, β-(β-Hydroxyäthoxy)äthylamin, Glutamin, Glucosamin, 4-Amino-3-hydroxy-3-methyl-1-buten (das nach in der Technik bekannten Verfahren durch Reaktion von Isoprenoxid mit Ammoniak hergestellt werden kann), N-3-Aminopropyl-4-2-hydroxyäthylpiperidin, 2-Amino-6-methyl-6-heptanol, 5-Amino-1-pentanol, N-(β-Hydroxyäthyl)-1,3-diaminopropan, 1,3-Diamino-2-hydroxypropan, N-(β-Hydroxyäthyl)äthylendiamin, und dergleichen. Mischungen dieser oder ähnlicher Amine können ebenfalls verwendet werden.

Besonders bevorzugte von Aminen abgeleitete Dispersionsmittel der oben beschriebenen Arten sind solche, die aus Alkylbernsteinsäure bzw. Bernsteinsäureanhydrid und einem Amin im Verhältnis von 0,3:1 bis 20:1, vorzugsweise im Verhältnis 1:1 bis 10:1 und am besten in einem Verhältnis von 2:1 bis 10:1 Molen hergestellt sind. Es ist weiterhin besonders vorzuziehen, dass der Stickstoffgehalt des aus dem hergestellten Amin gewonnenen Dispersionsmittels unter 2 Gew.-% und vorzugsweise unter 1,5% liegt. Bevorzugte Dispersionsmittel sind solche, die aus Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid und Polyäthylenaminen gewonnen sind, wie beispielsweise Tetraäthylenpentamin, Polyoxyläthylen- und Polyoxylpropylendiaminen, beispielsweise Polyoxylpropylendiamin, Trismethylaminomethan und Pentaerythrit oder Kombinationen dieser Verbindungen. Eine besonders bevorzugte Dispersionsmittelkombination besteht aus den folgenden Verbindungen: (A) Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid mit (B) einer Hydroxyverbindung, z.B. Pentaerythrit; (C) einem Polyoxylalkylenpolyamin, z.B. Polyoxylpropylendiamin, und (D) einem Polyalkylenpolyamin, z.B. Polyäthylendiamin und Tetraäthylenpentamin. Dabei werden 0,01 Äquivalent der Verbindung (B) auf 4 Äquivalente der Verbindung (D) und 0,01 Äquivalent der Verbindung (C) auf etwa 2 Äquivalente der Verbindung (A) verwendet, wie dies im US-Patent 3 804 763 beschrieben ist. Eine andere bevorzugte Dispersionsmittelkombination besteht aus folgenden Verbindungen: (A) Polyisobutenylbernsteinsäure-

reanhydrid mit (B) einem Polyalkylenpolyamin, z.B. Tetraäthylenpentamin, und (C) einem mehrwertigen Alkohol oder einem Polyhydroxy-substituierten aliphatischen, primären Amin, z.B. Pentaerythrit oder Trismethylolaminomethan, wie dies im US-Patent 3632511 beschrieben ist.

Um das Dispersionsvermögen weiter zu fördern, können die Dispersionsmittel vom Alkenylbernsteinsäurepolyamintyp weiter mit einer Borverbindung, wie Boroxid, Borhalogenide, Borsäure und Ester der Borsäuren in einer Menge modifiziert werden, dass 0,1 bis 10 Atomverhältnisse Bor auf 1 Mol der acylierten Stickstoffverbindung kommen, wie dies allgemein in den US-Patenten 3087936 und 3254025 angegeben ist.

Die oben beschriebene Zusatzmischung kann bei üblichen Grundölen und zusammen mit anderen üblichen Additiven verwendet werden. Ein wichtiges Merkmal der Erfindung besteht jedoch darin, dass zur Erzielung einer lagerbeständigen Masse, die die aussergewöhnlichen reibungsvermindernden und verschleiss hindernden Eigenschaften behalten soll, das Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphat und die Esterkomponenten aus Polycarbonsäure und Glycol getrennt voneinander gehalten werden müssen, bis mindestens eine dieser Komponenten vordispersiert ist. Unter dem Begriff der Vordispersion ist zu verstehen, dass entweder die Ester- oder die Zinkkomponente für sich getrennt mit dem aschefreien Dispersierungsmittel gemischt wird, das in der Öllösung vorhanden sein kann, bis die Lösung im allgemeinen klar und homogen gemischt ist. Das Mischverfahren kann durch Erhitzen der Lösung auf eine Temperatur bis auf 75 °C beschleunigt werden. Wenn dieses Verfahren nicht angewendet wird, zeigt die Zinkkomponente das Bestreben, nach einer gewissen Zeitdauer mit dem Ester zu reagieren oder eine Komplexverbindung zu bilden, die dazu führt, dass sie sich niederschlägt oder aus der Lösung ausfällt, so dass die Masse instabil ist und ihre günstigen Eigenschaften verliert. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wird entweder das Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphat oder der Dicarbonsäureglycolester für sich getrennt dispersiert, bevor er mit der anderen angegebenen Komponente in der Schmiermittelmischung kombiniert wird. Naturgemäss können, wenn es gewünscht wird, beide Komponenten jede für sich vordispersiert werden. Dabei ist darauf hinzuweisen, dass die anderen Zusätze in normaler und üblicher Weise beigelegt werden können, mit dem einzigen Erfordernis, dass die Zink- und die Esterkomponenten in der Masse oder einem Teil derselben nicht miteinander kombiniert werden, bis mindestens eine dieser Verbindungen vordispersiert ist.

Man verwendet das Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphat in der Schmiermittelmischung in einer Konzentration innerhalb eines Bereiches von 0,01 bis 5 Gewichtsteilen auf 100 Teile des Schmieröles, vorzugsweise von 0,5 bis 1,5 Teilen. Der Polycarbonsäureglycolester wird in einer Konzentration von 0,01 bis 1,0, vorzugsweise von 0,05 bis 0,3, und am besten in einer Konzentration von 0,05 bis 0,2 Gewichtsteilen auf 100 Teile des Schmieröles angewandt; das aschefreie Dispersionsmittel aus Alenylbernsteinsäure oder -bernsteinsäureanhydrid wird in einer Konzentration von 0,1 bis 30 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsteilen, auf 100 Gewichtsteile des Schmieröles zugesetzt.

Zu den flüssigen Kohlenwasserstoffen, die für das Schmieröl verwendet werden können, gehören mineralische und synthetische Schmieröle und deren Mischungen. Zu den Ölen gehören Diesteröle, wie Di-2-Äthylhexylsebacat, -azelat und -adipat; ferner komplexe Esteröle, z.B. solche, die aus Dicarbonsäuren, und Glycolen oder einbasischen Säuren und einwertigen Alkoholen gebildet sind; ferner Siliconöle, Sulfidester, organische Carbonate und andere synthetische Öle, wie sie in der Technik bekannt sind.

Naturgemäss können den Ölmassen gemäss vorliegender

Erfindung noch weitere Zusätze zur Bildung eines fertigen Öles zugesetzt werden. Solche Zusätze können aus üblicherweise verwendeten Additiven bestehen, einschliesslich der Verwendung von Oxydationsinhibitoren, wie Phenothiazin oder Phenyl-alpha-naphthylamin; ferner Rostinhibitoren, wie Lecithin oder Sorbitanmonooleat; weiter Reinigungsmittel, wie Bariumphenate, Stockpunktserniedriger wie Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Fumarsäureestern von Kokosnussölalkoholen; ausserdem Viskositätsindexverbesserer, wie Olefinmischpolymerisate, Polymethacrylate usw. Ein besonders wertvoller Zusatz sind die basischen Erdalkalisalze von organischen Sulfonsäuren, im allgemeinen von Erdölsulfonsäure oder einer synthetisch hergestellten Alkarylsulfonsäure. Unter den Erdölsulfonaten sind die brauchbarsten Produkte solche, die durch Sulfonierung geeigneter Erdölfractionen mit anschliessender Entfernung des Säureschlammes und darauffolgender Reinigung erhalten werden. Synthetische Alkarylsulfonsäuren werden gewöhnlich aus Alkylbenzolen hergestellt, z.B. ein Friedel-Craft-Reaktionsprodukt von Benzol und einem Polymeren, wie Tetrapropylen. Geeignete Säuren lassen sich auch durch Sulfonierung von alkylierten Derivaten solcher Verbindungen gewinnen, wie Diphenylenoxidthianthren, Phenolthioxin, Diphenylsulfon, Phenothiazin, Diphenyloxid, Diphenylsulfid, Diphenylamin, Cyclohexan, Decahydronaphthalin und dergleichen.

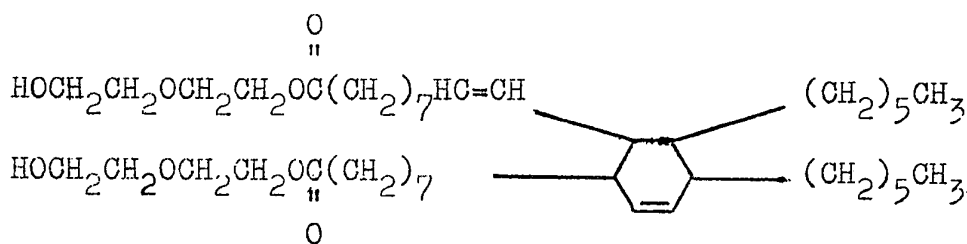
Basische Erdalkalisulfonate werden im allgemeinen durch Reaktion einer Erdalkalibase, z.B. Kalk, Magnesiumoxid oder Magnesiumalkoholat mit Kohlendioxid in Gegenwart von Sulfonsäure oder neutraler Sulfonate, gewöhnlich mit Calcium-, Magnesium- oder Bariumsalzen, gewonnen. Diese neutralen Salze können ihrerseits aus den freien Säuren durch Reaktion mit geeigneten Erdalkalibasen gewonnen werden, oder durch doppelte Umsetzung eines Alkalisulfonats. Diese Verfahren sind in der einschlägigen Technik allgemein bekannt. Weitere Einzelheiten sind im US-Patent 3562159 beschrieben.

Wie oben bereits angegeben, kann die genannte Additivkombination mit anderen Zusätzen gemeinsam verwendet werden; tatsächlich werden solche Zusätze allgemein in gebrauchsfertigen Schmierölmassen angewendet. Da Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphat und die Ester aus Polycarbonsäure und -glycol, wie sie hier verwendet werden, das Bestreben zeigen, mit ähnlichen Zusätzen in Wechselwirkung zu treten, was eine Bindung an den metallischen Oberflächen bewirkt, ist es vorzuziehen, dass die Konzentration solcher Zusätze in den gebrauchsfertig hergestellten Massen auf einen verhältnismässig geringen Wert gehalten wird.

Die folgenden Beispiele sind eine weitere Erläuterung der Erfindung; es ist nicht beabsichtigt, sie als Begrenzung derselben aufzufassen.

Beispiel 1

Es werden mehrere Massen hergestellt unter Verwendung eines Maschinenöls der Qualität 10W-40SE für Automobile, das 1,5 Gew.% berechnet auf die Gesamtmenge des Schmieröles, an Zinkdialkyldithiophosphat enthält, bei dem die Alkylgruppen eine Mischung von Gruppen mit 4 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellen. Die Verbindung wird durch Reaktion von Phosphorpentasulfid mit einer Mischung von etwa 65% Isobutylalkohol und 35% Amylalkohol hergestellt. Dieses Mittel wird in einer Lösung eines Verdünnungsmineralöls zugesetzt, die 80% des aktiven Mittels enthält. Ferner werden dem Grundöl 0,1 Gew.-%, berechnet auf sein Gesamtgewicht, eines Esters zugesetzt, der durch Veresterung einer Dimerensäure von Linolsäure und Diäthylenglycol hergestellt ist. Diese Verbindung besitzt folgende Formel:



In den verschiedenen, gebrauchsfertigen Schmierölmassen werden verschiedene Dispersionsmittel, wie im folgenden angegeben, verwendet:

(A) Ein aschefreies Dispersionsmittel wurde durch Reaktion von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid (PIBSA), bei dem das Polyisobutenylradikal (PIB) ein durchschnittliches Molekulargewicht (M_n) von etwa 900 besass, mit einer äquimolekularen Menge von Pentaerythrit und einer geringen Menge einer Polyaminmischung hergestellt, die aus Polyoxypropylenamin und Polyäthylenaminen bestand. Diese Mischung besitzt einen Stickstoffgehalt von etwa 0,35 Gew.-%. Verbindungen dieser Art sind im US-Patent 3804763 beschrieben; sie werden von der Firma Lubrizol Corporation unter dem Warenzeichen Lubrizol 6401 verkauft.

(B) Ein borhaltiges, aschefreies Dispersionsmittel wurde durch Kondensation von 2,1 Molen Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, in dem das Polyisobutenylradikal ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 1.300 besass, und das in einem Mineralöl der Qualität «Solvent Neutral 150» zu einer 50%igen Lösung gelöst war, mit 1 Mol Tetraäthylenpentaamin hergestellt. Die Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid-Lösung wurde auf etwa 150 °C unter Rühren erhitzt, das Polyamin wurde in das Reaktionsgefäß innerhalb einer Zeitdauer von 4 Stunden zugegeben; anschliessend wurde drei Stunden lang ein Stickstoffstrom zum Abtreiben von flüchtigen Verbindungen hindurchgeleitet. Während der Reaktion und des anschliessenden Hindurchleitens von Stickstoff wurde die Temperatur auf etwa 140° bis 165 °C gehalten. Während sich das gewonnene Produkt noch auf einer Temperatur von etwa 135° bis etwa 165 °C befand, wurde eine Aufschlammung von 1,4 Molen Borsäure in Mineralöl innerhalb einer Zeitdauer von drei Stunden zugesetzt, anschliessend wurde nochmals vier Stunden lang ein Stickstoffstrom durch die Lösung hindurchgeleitet. Nach Filtration und Drehverdampfung enthielt das Konzentrat (50 Gew.-% des Reaktionsprodukts) etwa 1,46 Gew.-% Stickstoff und 0,32 Gew.-% Bor.

(C) Ein aschefreies Dispersionsmittel wurde in folgender Weise hergestellt:

Eine Lösung von 1,0 Mol PIBSA, das eine PIB-Gruppe mit einem Molekulargewicht von etwa 1300 besass, und in 500 ccm des Lösungsmittels «Solvent 150 Neutral» gelöst war, wurde zusammen mit 0,36 Molen Zinkacetatdihydrat als Beschleuniger und 1,9 Molen Trishydroxymethylaminomethan (THAM) in ein gläsernes Reaktionsgefäß eingefüllt. Beim Erhitzen auf 168° bis 174 °C innerhalb vier Stunden bildete sich die erwartete Menge an Wasser. Nach der Filtration und der Drehverdampfung ergab die Analyse des Konzentrats (50 Gew.-% wirksames Mittel) 1,0 Gew.-% Stickstoff.

(D) Ein aschefreies Dispersionsmittel wurde in ähnlicher Weise, wie unter (B) angegeben, hergestellt unter Verwendung von 1,3 Molen PIBSA, wobei das PIB ein Molekulargewicht von etwa 900 aufwies. Ein Borzusatz erfolgte nicht. Das Produkt hatte einen Stickstoffgehalt von 2,1 Gew.-%.

Bei der Herstellung der fertigen Schmierölmasse wurde der Esterbestandteil der Mischung zunächst in folgenden Mengen der oben angegebenen aschefreien Dispersionsmittel dispergiert:

(A) 5,25 Gew.-% des Dispersionsmittels (eine Mischung

von 46,5 Gew.-% des wirksamen Mittels in mineralischem Schmieröl);

(B) und (C): 5,25 Gew.-% des Dispersionsmittels (eine Mischung von 50 Gew.-% des wirksamen Mittels in mineralischem Schmieröl);

(D): 6,3 Gew.-% des Dispersionsmittels (eine Mischung von 50 Gew.-% des wirksamen Mittels in mineralischem Schmieröl).

Der Esteranteil jeder der oben beschriebenen Massen wurde in einer Menge von 0,1 Gew.-% in dem oben angegebenen Dispersionsmittel bei etwa 65 °C dispergiert und 2 Stunden gerührt; anschliessend wurde diese Mischung zu einer Lösung einer Standard-Schmiermittelmasse aus einem Kurbelgehäuseöl der Qualität 10W-40SE zugesetzt, die Rostinhibitoren, nämlich überbasisches Magnesiumsulfonat, ein Reinigungsmittel, ein Viskositätsindex-Verbesserer, nämlich ein Äthylenpropylenmischpolymerisat, und das oben erwähnte Zinkdialkyldithiophosphat enthielt (1,5 Gew.-% einer Lösung von 80% des wirksamen Mittels in Mineralöl).

Im Gegensatz zu solchen Massen, bei denen das Zinkdialkyldithiophosphat dem Dicarbonsäureglycolester zugesetzt worden war, bevor eine der beiden Verbindungen dispergiert war, zeigten alle der oben angegebenen Mischungen eine Lagerbeständigkeit über eine Zeitdauer von mehreren Monaten bei Zimmertemperatur. Die Mischung, die das Dispersionsmittel (D) enthielt, zeigte Anzeichen einer etwas geringeren Lagerbeständigkeit, was sich durch Ausfallen des Additivs nach zwei Wochen bei Zimmertemperatur bemerkbar machte. Dies bedeutet, dass eine grössere Menge dieses Dispersionsmittels notwendig ist, um die Verträglichkeit des Systems sicherzustellen.

Beispiel II

Bei diesem Beispiel wurden zwei Massen, wie in Beispiel I beschrieben, hergestellt, die Zinkdialkyldithiophosphat und einen Dicarbonsäureglycolester enthielten; diese wurden im Hinblick auf die Reibung und den Verschleiss unter Verwendung des Tests geprüft, bei dem sich ein Zylinder gegenüber einer feststehenden Kugel dreht. Zum Vergleich wurde ein Standard-Maschinenöl der Qualität 10W-40SE für Automobile, das lediglich die Zinkkomponente enthielt, ebenso auf Reibung und Abnutzung geprüft.

Die bei dem oben genannten Zylinder- und Kugel-Test verwendete Apparatur ist im Journal of the American Society of Lubrication Engineers mit dem Titel: «ASLE Transactions», Band 4, Seite 1-11, Jahrgang 1961, beschrieben. Im wesentlichen besteht der Apparat grundsätzlich aus einer festen Metallkugel, die gegen einen rotierenden Zylinder gedrückt wird. Das Gewicht der Kugel und die Rotation des Zylinders können während jedes Versuchs und von einem zum anderen Versuch geändert werden. Auch die Versuchsdauer kann variieren. Im allgemeinen wurde jedoch ein Aneinanderreiben von Stahl bei konstanter Belastung, bei konstanter Umdrehungszahl pro Minute, während einer festgelegten Zeit bei allen Untersuchungen dieses Beispiels angewendet, nämlich ein Druck von 4 kg, eine Umdrehung von 0,26 TpU und eine Versuchsdauer von 70 Minuten. Der tatsächliche Verschleiss wurde durch Messung des Volumens des vom Zylinder abge-

riebeenen Metalls bestimmt; als Vergleichsbasis wurde dabei der Verschleiss zugrunde gelegt, der bei einem Standard-Versuch gemessen worden war. Andererseits wurde die tatsächliche Reibung durch die Kraft bestimmt, die für die Drehbewegung aufzubringen war, und die relative Reibung wurde dadurch bestimmt, dass die tatsächlich angewandte Belastung zu derjenigen des Standardversuchs in Verhältnis gesetzt wurde. Die Apparatur und das Verfahren sind noch ausführlicher im US-Patent 3 129 530 beschrieben, das am 21. Mai 1964 an Furey & Mitarbeiter erteilt ist unter dem Titel: «Apparatus For Measuring Friction and Contacts Between Sliding Lubricating Surfaces.»

(I) Bei der Masse I handelte es sich um eine Standardschmierölmasse der Qualität 10W-40SE, wie sie in Beispiel I angegeben ist, die das Dispersionsmittel D und 1,5 Gew.-% Zinkdialkyldithiophosphat (80% wirksames Mittel im Mineralöl) enthielt; daneben waren die anderen Standardzusätze wie der Rostinhibitor, das Reinigungsmittel und der Viskositätsindex-Verbesserer anwesend, aber ohne dass der Dicarbonsäureglycolester zugemischt war.

(II) Bei dieser Masse wurde die in Beispiel I angegebene Esterkomponente in dem aschefreien Dispersionsmittel D, wie in Beispiel I beschrieben, vordispersiert, und dann mit der Standardschmierölmischung vereinigt, die die Additive einschliesslich Zinkdialkyldithiophosphat enthielt, wie in Beispiel I beschrieben.

(III) Bei dieser Masse wurde die Esterkomponente in dem aschefreien Dispersionsmittel A vordispersiert, und dann mit der Standardschmierölmasse kombiniert, die die Additive einschliesslich Zinkdialkyldithiophosphat enthielt, wie dies vollständig in Beispiel I angegeben ist.

Die folgenden Tabellen zeigen die erhaltenen Daten hinsichtlich der relativen Reibung und Abnutzung für die drei Mischungen. Dabei wurde der Masse I (die keinen Ester enthielt) der relative Wert von 1,00 zugeordnet:

Relativdaten beim Kugel-/Zylinder-Test

	Reibung	Abnutzung
5 Masse I	1,00	1,00
Masse II	0,59	0,62
Masse III	0,62	0,48

Ausser den verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Gleitvermögen und verringertem Verschleiss, die sich bei einer Schmierölmasse ergaben, die sowohl Zinkdialkyldithiophosphat als auch einen Dicarbonsäureglycolester enthielt (Massen II und III), wurden die Massen I (die keinen Ester enthielt) und die Masse III noch einem Standardmaschinentest unterworfen, und zwar im sogenannten Folge-III-C-Test, um den Ventilverschleiss zu bestimmen, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

Folge-III-C-Test

	Nocken- und Ventilhebel-Verschleiss	
	Maximum in $\times 10^{-4}$	Durchschnitt in $\times 10^{-4}$
25 Masse I	11	8
Masse III	7	4

Die sowohl Zinkdialkyldithiophosphat als auch einen Dicarbonsäureglycolester enthaltende Masse (d.h. die Masse III) zeigte sehr zufriedenstellende Ergebnisse; dies war besonders überraschend im Hinblick auf die erwartete Ausscheidung eines Teils der Zinkkomponente, die ein ausgezeichnetes 35 Höchstdruckmittel darstellt, durch den Ester.