



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 534 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 135/34

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

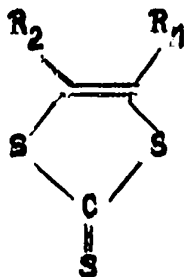
(21)	DD C 10 M / 333 565 8	(22)	13.10.89	(44)	23.04.92
(71)	Hydrierwerk Zeitz, O - 4900 Zeitz 2, DE				
(72)	Büchner, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Pinn, Ingrid, Dipl.-Chem.; Schreier, Erwin, Dipl.-Chem.; Viola, Horst, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	ADDINOL Mineralöl GmbH Lützkendorf, Hauptstraße 1, O - 4206 Krumpa; Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, Mommsenstraße 13, O - 8027 Dresden, DE				
(54)	Verfahren zur Additivierung von Schmierstoffen II				

(55) Additivierung von Schmierstoffen; Hochdruckzusätze; verschleißmindernde Zusätze

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren für Schmierstoffe durch Additivierung mit multivalenten Additives, die insbesondere in Getriebe- und anderen Ölen vorteilhaft einzusetzen sind. Die Herstellung hochbelastungsfähiger Schmierstoffe ist durch die Verwendung von 4,5-Tetramethylen-1,3-dithiol-2-thionen sowie 4,5-Trimethylen-1,3-dithiol-2-thion als EP-Zusätze charakterisiert. Die Additivierung mit 4,5-Tetramethylen-1,3-dithiol-2-thionen liefert Schmierstoffe mit sehr guter Rezepturstabilität und gutem Lasttragevermögen. Damit erübrigt sich der Einsatz von Stabilisatoren.

Patentansprüche:

1. 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, dadurch gekennzeichnet, daß als verschleißmindernder Zusatz 1,3-Dithiol-2-thione des allgemeinen Typs



- eingesetzt werden, wobei R^1 , R^2 Alkyl-, Aralkyl-Aryl, Heteroaryl bedeuten und gegebenenfalls über Methylengruppen oder einen Benzorest verbunden sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 über Methylengruppen, vorzugsweise $-(CH_2)_1-$ und $-(CH_2)_3-$, einen Ring bilden.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 Alkylgruppen bedeuten, die gleich oder unterschiedlich sind.

Anwendungsbereich der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für Schmierstoffe durch Additivierung mit einem multivalenten Schmierstoffzusatz, der insbesondere in Getriebe- und anderen Ölen vorteilhaft einzusetzen 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 bis 50 Ma.-Teile in % Schwefelgehalt.

Es handelt sich dabei um aliphatische Polysulfide. Die Herstellung von Polysulfiden mit Schwefelgehalten bis zu 50 Ma.-Teile in % ist sehr aufwendig.

Polysulfide werden deshalb angewendet, weil sie eine höhere Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion Additive/Metall ergeben („Schmierstoffe und ihre Prüfung im Labor“, VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, G. Jäger, S. 117 [1984]). Schwefelverbindungen, die keine Polysulfidstruktur besitzen, wie Thioäther, sind weitgehend inaktiv und haben in Schmierstoffen kein oder nur ein unbedeutendes Lasttragevermögen.

Als ein großer Nachteil der Polysulfidanwendung haben sich deren Instabilität und Korrosionseigenschaften erwiesen. Neuerdings sind auch aromatische Polysulfidsysteme bekanntgeworden (Vortrag von Csikos, Börzöngi, Barmos, Toth 33. Erdölkonferenz Bratislava, 1989).

Polysulfid enthaltende Öle neigen zur Ausscheidung von Schwefel und Alterungsprodukten, sind also instabil. Diese vermindern die effektive EP-Konzentration und damit die EP-Wirksamkeit.

Durch den Einsatz Polysulfid enthaltender Öle können bei der Anwendung in Maschinen Schmierstoffkanäle verstopft werden, wodurch die Funktionsfähigkeit der Maschine beeinträchtigt wird. Beispielsweise ist ein nach US-PS 4204969 hergestelltes Markenprodukt auf dem EP-Gebiet, mit 30 % Schwefel als Additive und im Schmieröl instabil. Es treten Ausfällungen bei der Lagerung auf. Weiterhin werden hochwirksame polysulfidhaltige EP-Additives durch Schwefelung von Dicyclopentadien hergestellt. Verbindungen dieses Typs sind gleichfalls instabil und zeigen bei Lagerung als Additive oder als Finalprodukt Ausfällungen.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Additivierung von Schmierstoffzusätzen zu finden, bei dem die zusätzliche Inhibierung der Schmierstoffe zwecks Stabilisierung entfällt. Dabei soll das Verfahren kostengünstig gestaltet werden und ein hohes Lasttragevermögen erzielt 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 Schmierstoffes mit 0,1 bis 10 Ma.-Teile in % eines Schwefelheterocyclus zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem als verschleißmindernder Zusatz 4,5-Tetramethylen-1,3-dithiol-2-thion und 4,5-Trimethylen-1,3-dithiol-2-thion eingesetzt wird. Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung kann der verschleißmindernde Zusatz Alkylreste enthalten. Dabei wurde überraschend gefunden, daß beim Einsatz von 4,5-Tetramethylen-1,3-dithiol-2-thion und 4,5-Trimethylen-1,3-dithiol-2-thion ein gutes Lasttragvermögen bei einer sehr guten Lager- und Rezepturstabilität erreicht wird. Bereits bei Einsatz geringer Mengen von z. B. 4,5-Tetramethylen-1,3-dithiol-2-thion und 4,5-Trimethylen-1,3-dithiol-2-thion wird ein hohes Lasttragvermögen erzielt. Die Öllösung bleibt dabei stabil. Der Einsatz von Inhibitoren zur Stabilisierung des Additivs und der Öllösung ist nicht erforderlich.

Ein weiterer Vorteil gegenüber den Polysulfidzusätzen besteht darin, daß bei hohen Schwefelgehalten bis zu 51 Ma.-Teile in % mit einer geringen Wirkstoffkonzentration ein hohes Lasttragvermögen erzielt wird.

Für die Herstellung der Öltrezepturen 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 4,5-Tetramethylen-1,3-dithiol-2-thion und 4,5-Trimethylen-1,3-dithiol-2-thion Zusatzes möglich. So können, wie bekannt, Detergent-Zusätze, VI-Verbesserer, Oxidationsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren usw. eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße Anwendung des 4,5-Tetramethylen-1,3-dithiol-2-thion und 4,5-Trimethylen-1,3-dithiol-2-thion bezieht sich auf einen Bereich von 0,1 bis 10 Ma.-Teile in % vorzugsweise von 1-5 Ma.-Teile in %.

Ausführungsbeispiele

1. In einem Mineralölhydroraffinat der Viskositätslage $60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ werden 2 Ma.-Teile in % Polysulfid nach US-PS 4204969 gelöst. Die VKA-Schweißlast dieser Lösung beträgt 2600 N. Nach einer Lagerzeit von 2 Monaten trübt sich die Öllösung durch Schwefelausscheidung. Das Additive selbst scheidet ebenfalls nach 2 Monaten Schwefel aus.
2. 2 Ma.-Teile in % 4,5-Tetramethylen-1,3-dithiol-2-thion werden in einem Mineralöl entsprechend Beispiel 1 gelöst. Die VKA-Schweißlast dieser Lösung beträgt 2370 N. Die Lösung ist nach 2 Monaten Lagerzeit stabil und klar und zeigt keine Ausscheidungen. Das Additive selbst ist über weit mehr als 2 Monate stabil.
3. In einem Rapsöl der Viskositätslage $30 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (VKA-Schweißlast = 1410 N) werden 1 Ma.-Teile in % 4,5-Tetramethylen-1,3-dithiol-2-thion gelöst. Die Lösung hat eine VKA-Schweißlast von 2990 N, bleibt nach mehr als 2 Monate 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% von Trithioacetone in einem Neutralöl I auf Mineralölbasis eine VKA-Schweißlast von 1400 N.