

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(12) Ausschließungspatent

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

PATENTSCHRIFT

(11) **DD 299 533 A5**

5(51) C 10 M 135/26

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 10 M / 333 567 4	(22)	13. 10. 89	(44)	23. 04. 92
(71)	Hydrierwerk Zeitz, O - 4900 Zeitz, 2, DE				
(72)	Büchner, Rainer, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Pinn, Ingrid, Dipl.-Chem.; Schreier, Erwin, Dipl.-Chem.; Viola, Horst, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DE				
(73)	ADDINOL Mineralöl GmbH Lützkendorf, Hauptstraße 1, O - 4206 Krumpa (Geiseltal); Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, Mommsenstraße 13, O - 8027 Dresden, DE				
(54)	Verfahren zur Additivierung von Schmierstoffen mit multivalenten EP-Zusätzen				

(55) Schmierstoffe; Additivierung; Thioglykolsäureester; EP-Zusätze; Stabilität; Lasttragevermögen; Kupferkorrosion; Inhibitoren; Getriebe- und Hydraulikschmiermittel

(57) Die Herstellung von hochbelastungsfähigen Schmierstoffen ist durch die Verwendung von Thioglykolsäureestern als EP-Zusätze charakterisiert. Die Additivierung mit Thioglykolsäureestern liefert Schmierstoffe mit sehr guter Rezepturstabilität, hervorragendem Lasttragevermögen und Kupferkorrosionsfreiheit. Damit erübrigt sich der Einsatz zusätzlicher Inhibitoren. Die Anwendung erfolgt vorrangig in Schmiermitteln zum Betrieb von Getrieben, Hydrauliken und Lagern.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Additivierung von Schmierstoffen mit multivalenten EP-Zusätzen durch Vermischen des unlegierten oder legierten Schmierstoffes mit 0,1 bis 10 Ma.-% eines schwefelorganischen Esters, **gekennzeichnet dadurch**, daß als schwefelorganische Ester Thioglykolsäureester mit einer Alkylkohlenstoffanzahl von C_4 bis C_{18} sowohl in normaler als auch in Isostruktur oder deren Gemische eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als schwefelorganische Ester Thioglykolsäureester mit einer Alkylkohlenstoffanzahl von C_6 bis C_{12} sowohl in normaler als auch in Isostruktur oder deren Gemische eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Additivierung von Schmierstoffen mit multivalenten EP-Zusätzen, die insbesondere in Getriebe- und Hydraulikölen vorteilhaft einsetzbar sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, zur Schmierung von Maschinen und Aggregaten den dafür verwendeten Schmierölen Schwefel oder 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% Schwefelgehalt. Dazu gehören auch höhere Mercaptane, deren Wirksamkeit von der Kettenlänge und der Struktur abhängt. Die Herstellung und Anwendung geschwefelter Polybutene wird in GB-PS 2016419 sowie in US-PS 4204969 beschrieben. Über die EP-Wirkung geschwefelter ungesättigter Fettsäuren sowie unter Druck geschwefelter Olefine werden in der DE-OS 2842138 und in der US-PS 4191659 Aussagen getroffen. Der Einsatz höherer Mercaptane ist aus den Anfängen der Forschung zu EP-Additiven gemäß US-PS 2562144 bekannt, wobei das Lasttragvermögen dieser Verbindungen gering ist. Die Realisierung der dargestellten technischen Lösungen ist beim praktischen Einsatz mit einer Reihe von Nachteilen verbunden. Als ein großer Nachteil der Polysulfidanwendung haben sich deren Instabilität und Korrosionseigenschaften erwiesen. Polysulfid enthaltende Öle neigen zur Ausscheidung von Schwefel, sind also instabil. Damit verlieren sie an Wirksamkeit, bilden Schlamm im Öl, die in mit multifunktionellen Ölen betriebenen modernen Maschinen zu Verstopfungen von Öl-Kanälen und somit zu Funktionsstörungen führen können. Um diese Mängel zu reduzieren, sind zusätzliche Stabilisatoren und Inhibitoren erforderlich. Dadurch werden die Kosten erhöht und das Lasttragvermögen des schwefelhaltigen EP-Zusatzes vermindert. Dennoch wird keine vollständige Beseitigung dieser Mängel erreicht.

Mercaptanhaltige EP-Zusätze finden infolge ihres penetranten Geruchs, ihrer mangelhaften spezifischen Wirksamkeit sowie unzureichender Kupferkorrosionseigenschaften keine praktische Anwendung.

Bekannte schwefelhaltige kommerzielle EP-Additive sind ein nach DD-PS 134450 erzeugtes Produkt mit 6 Gew.-% Schwefel und ein nach US-PS 4204969 hergestelltes Markenprodukt mit 30 Gew.-% Schwefel. Das nach DD-PS 134450 hergestellte Produkt erreicht in beliebiger Zusatzkonzentration in hydriertem entparaffiniertem Neutralöl der Viskositätslage $60 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 50°C ein VKA-Lasttragvermögen von 1800 N. Dieses Produkt ist ein Additiv der Leistungsklasse TM4. Obwohl der Schwefelgehalt nur 6% beträgt, erfährt dieses Additiv zur Abminderung der Kupferkorrosion nach TGL 18622 eine Inhibierung mit 5 Gew.-% eines sekundären Amins der Kettenlänge C_6 bis C_8 . Mit dieser Inhibierung wird eine Kupferkorrosion der Bewertung 1b erreicht. Ohne Zusatz des Inhibitors beträgt das Lasttragvermögen 2100 N. Das Markenprodukt nach US-PS 4204969 erreicht im VKA mit 6,5 Gew.-% in hydriertem entparaffiniertem Neutralöl der Viskositätslage $60 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 50°C einen Wert von 3000 N. Zur Erzielung dieses Lasttragvermögens enthält das Produkt noch Phosphor in Form spezieller Komponenten mit 1,5 bis 2,0 Gew.-% Phosphor im Additiv. Durch Einsatz von speziellen kostenaufwendigen heterocyclischen stickstoffhaltigen Inhibitoren auf der Basis von Pyrrolidonen wird eine Kupferkorrosion der Bewertung 2 erreicht. Dieses Produkt ist ein Produkt der Leistungsklasse TM5.

Mercaptane sind aus Gründen ihres penetranten Geruchs, ihres ungenügenden Lasttragvermögens und ihrer unzureichenden Kupferkorrosionseigenschaften als EP-Additive nicht auf dem Markt. Octylmercaptan ergibt beispielsweise ebenso wie Hexylmercaptan zu 5,5 Gew.-% in einem phenolraffinierten Neutralöl der Viskositätslage $60 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 50°C ein Lasttragvermögen von 1800 N im VKA. Mit steigender Kettenlänge des Mercaptans ist das Lasttragvermögen nicht zu erhöhen. Bei sinkender Kettenlänge steigt das Lasttragvermögen beispielsweise bei Äthylmercaptan auf 2200 N mit 5,5 Gew.-% Wirkstoffgehalt in phenolraffiniertem entparaffiniertem Neutralöl der Viskositätslage von $60 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 50°C . Allerdings ist der Geruch dieser Verbindung so unerträglich, daß sie praktisch nicht gehandhabt werden kann. Von den aromatischen Mercaptanen wie beispielsweise Phenylmercaptan erhält man ein Lasttragvermögen von 1800 N in 5,5-Gew.-%iger Wirkstoffkonzentration in einem phenolraffinierten entparaffinierten Neutralöl der Viskositätslage $60 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 50°C . Diese Mercaptane sind ebenfalls so penetrant in seinem Geruch, daß es praktisch nicht eingesetzt werden kann. Weiterhin führen Mercaptane nach CARL ZERBE (Bd. 2, Aufl., S. 115–116) zu starker Kupferkorrosion.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Additivierung von Schmierstoffen mit multivalenten EP-Zusätzen in geringer Konzentration, die nicht den zusätzlichen Einsatz von kostenaufwendigen Buntmetall-Deaktivatoren erfordern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unlegierten oder legierten Schmierstoffen EP-Zusätze zuzumischen, die den Schmierstoffen sowohl ein hervorragendes Lasttragevermögen bei sehr guter Rezepturstabilität als auch ausgezeichnete Kupferkorrosionseigenschaften verleihen und es erforderlichenfalls darüber hinaus gestatten, die wirksame Konzentration der EP-Zusätze im Schmierstoff zu verringern.

Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Additivierung von Schmierstoffen mit multivalenten EP-Zusätzen durch Vermischen des unlegierten oder legierten Schmierstoffs mit 0,1 bis 10% eines schwefelorganischen Esters im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß als schwefelorganische Ester Thioglykolsäureester mit einer Alkylkohlenstoffanzahl von C_4 bis C_{18} sowohl in normaler als auch in Isostruktur oder deren Gemische eingesetzt werden. Optimale Wirkungs- und Anwendungseigenschaften zeigen solche Ester im Alkylkohlenstoffanzahlbereich von C_8 bis C_{12} .

Für die Herstellung der Öltrezepturen sind sowohl mineralische als auch synthetische Öle geeignet. Als mineralische Öle können solche auf Basis von Erdölen, Teerölen usw. verwendet werden, wie sie nach den bekannten Raffinationsverfahren hergestellt werden. Es sind weiterhin tierische, pflanzliche und synthetische Öle wie beispielsweise Olefinpolymere, Esteröle und Polyalkylenglykole verwendbar.

Weiterhin ist auch die Verwendung anderer bekannter Zusätze in Kombination mit dem erfindungsgemäßen Einsatz des Thioglykolsäureester-Zusatzes möglich. So können, wie bekannt, Detergent-Zusätze, VI-Verbesserer, Oxidationsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren usw. eingesetzt werden.

Überraschend wurde gefunden, daß bei Verwendung von Thioglykolsäureestern mit relativ geringen Schwefelgehalten von 10 bis 15 Gew.-% Schwefel als Schmierölzusatz ein hervorragendes Lasttragevermögen gleich und größer der Leistungsklasse TM4 bei sehr guter Rezepturstabilität, ausgezeichneten Kupferkorrosionseigenschaften und keiner Geruchsbelästigung erzielt wird. So werden im Lasttragevermögen, gemessen im VKA, überdurchschnittliche Werte erhalten. Die Öllösungen bleiben stabil und es ist keine Kupferkorrosion zu verzeichnen.

Die vorhandene Mercaptogruppe führt zu keiner Geruchsbelästigung. Die Anwendung erfolgt ohne spezielle Phosphorkomponenten bzw. Buntmetallinhibitoren.

Ausgehend vom Stand der Technik hätte der hochaktiv gebundene Schwefel zu schlechten Kupferkorrosionseigenschaften führen müssen, da nach CARL ZERBE (Bd. I, 2. Aufl., S. 115/110) Mercaptoschwefel zur Kupferkorrosion führt.

Ausführungsbeispiele

Anhand der nachstehenden Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden:

Beispiel 1

In einem entparaffinierten Mineralölydroraffinat der Viskositätslage von $60 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ werden 5 Gew.-% Thioglykolsäure-2-Ethylhexylester gelöst. Diese Lösung weist einen VKA-Wert von 2600 N gegenüber 1800 bis 2000 N bekannter durchschnittlicher verschleißmindernder Zusätze in Öllösung auf. Die Öllösung bleibt nach Monaten stabil und klar. Die Kupferkorrosion nach TGL 18622 ist 0.

Beispiel 2

In einem Rapsöl werden 5 Gew.-% Thioglykolsäure-2-Ethylhexylester gelöst. Der VKA-Wert dieser Lösung beträgt 2900 N, gegenüber 2200 N von Rapsöllösungen mit bekannten durchschnittlichen lasttragesteigernden Zusätzen. Die Kupferkorrosion nach TGL 18622 ist 0.

Beispiel 3

Einem Esteröl auf Basis 2-Äthylhexyladipinat werden 0,5 Gew.-% Thioglykolsäure-n-hexylester zugemischt. Diese Lösung hat einen VKA-Wert von 2400 N gegenüber 2200 N von legierten Esterölen mit bekannten durchschnittlichen verschleißmindernden Zusätzen. Die Kupferkorrosion nach TGL 18622 ist 0.

Beispiel 4

In ein Ca-Komplexfett, welches 0,5 Gew.-% Phenyl- β -Naphthylamin als Oxidationsinhibitor enthält, werden 2,5 Gew.-% Thioglykolsäure-2-Äthylhexylester eingemischt. Der VKA-Wert dieses Schmierfettes beträgt 3300 N gegenüber 1600 N von EP-legierten Schmierfetten mit bekannten verschleißmindernden Zusätzen. Die Kupferkorrosion nach TGL 18622 ist 0.

Tabelle: Vergleich der Erfindung mit dem Stand der Technik

Schmierstoffe	Lasttragevermögen N/mm ² (N)	Anwendungseigenschaften		
		Kupferkorrosion TGL 18622	Lager- stabilität	Geruch
nach erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Produkt nach Beispiel 1	2 600	0	stabil	schwach aromatisch
Produkt des Standes der Technik				
entparaffiniertes Mineralöl- hydroraffinat der Viskosität v. 60 mm ² s ⁻¹ bei 50°C	1 000	0	stabil	mineralölartig
Grundöl + 5 Gew.-% Hexylmercaptan	1 600	4	stabil	unerträgl. penetrant
Grundöl + 6,5 Gew.-% Markenprodukt nach DD-PS 134450	1 800	1	nach einem Monat Ausfällungen	unangenehm
Grundöl + 6,5 Gew.-% Markenprodukt nach US-PS 4204969	3 000	2	nach zwei Monaten Ausfällungen	unangenehm