

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 144216 B

- (21) Ansøgning nr. 4564/72 (51) Int.Cl.<sup>3</sup> C 10 M 1/38  
(22) Indleveringsdag 15. sep. 1972 C 10 M 3/32  
(24) Løbedag 15. sep. 1972  
(41) Alm. tilgængelig 17. mar. 1973  
(44) Fremlagt 18. jan. 1982  
(86) International ansøgning nr. -  
(86) International indleveringsdag -  
(85) Videreførelsesdag -  
(62) Stamansøgning nr. -  
(30) Prioritet 16. sep. 1971, 28711/71, IT

(71) Ansøger SNAM PROGETTI S.P.A., Milano, IT.

(72) Opfinder Enzo Rossi, IT: Silvano Fattori, IT.

(74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.

(54) Smøremiddel.

Opfindelsen angår et smøremiddel, som er oxidationshæmmet, på basis af mineralske og/eller syntetiske olier. Hæmningen opnås ved hjælp af et særligt additiv, som har vist sig meget fordelagtigt i forhold til de normalt anvendte.

Det er velkendt, at de i moderne maskiner udviklede høje temperaturer bevirker oxidation af smøremidler med dannelse af sure produkter, som forårsager korrosion af de metalflader, som produkterne kommer i kontakt med.

Yderligere aflejres disse oxidationsprodukter enten som begprodukter eller fernis- eller lakprodukter på metaloverfladerne på en sådan måde, at maskinens effektivitet formindskes.

For i så høj grad som muligt at undgå disse uønskede virkninger ved smøremidlerne tilsættes de såkaldte antioxidantadditiver, såsom sterisk hindrede phenoler, aromatiske aminer, alkylphenolsulfider, calcium-, barium- og aluminiumdialkylphos-

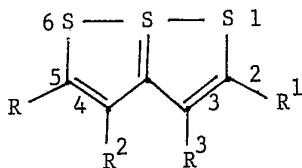
DK 144216 B

phater og adskillige andre.

Imidlertid undgås oxidation herved faktisk ikke på tilfredsstillende måde. Med den foreliggende opfindelse tilsigtes derfor tilvejebragt additiver, som er oxidationshæmmere for en stor mængde produkter, såsom smøremidler indeholdende mineralske olier opnået ud fra forskellige råmaterialer, raffineret ved hjælp af syrer eller opløsningsmidler eller stammende fra hydrokraking, hvilke additiver også egner sig til hæmning af oxidation i smøremidler indeholdende syntetiske stoffer, såsom syntetiske carbonhydrider, syntetiske estere, silikoner, hydrogenerede polyolefiner, polyalkylenoxider, alkylbenzener, phosphorsyreestere og andre.

Det har nu vist sig, at dette kan opnås ved hjælp af de nedenfor definerede thio-thiophthen-derivater, som kan bibringe smøremidlerne en oxidationsmodstanddygtighed, som er absolut bedre end den ved hjælp af andre kendte oxidationsinhibitorer opnåede.

I overensstemmelse hermed er smøremidlet ifølge opfindelsen ejendommeligt ved, at man ved en temperatur på under 80°C i smøremiddelolien har opløst et thio-thiophthen-derivat med den almene formel



hvor R og R<sup>1</sup> er ens eller forskellige og hver betegner et hydrogenatom eller en alkyl-, cycloalkyl-, aryl-, alkylaryl-, alkoxyaryl- eller arylalkylgruppe, og R<sup>2</sup> og R<sup>3</sup> er ens eller forskellige og hver betegner et hydrogenatom eller en alkyl-, cycloalkyl-, aryl-, alkylaryl-, alkoxyaryl- eller arylalkylgruppe eller er lige-kædede alkylengrupper, som er sammenknyttet over grupperne >CH-CH<sub>3</sub> eller -CH<sub>2</sub>-.

Sådanne antioxidantadditiver opløses ved opvarmning i smørevæsken til en temperatur på ikke mere end 70-80°C.

Mængden af anvendt thio-thiophthen-derivat afhænger af forskellige faktorer, såsom beskaffenheden af smøremidlet og tilstedeværelse af andre additiver.

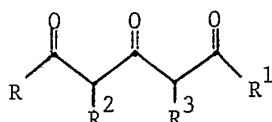
Anvendelse af disse additiver er særlig fordelagtig, idet de er effektive også i meget lave koncentrationer på ca. 0,01% eller mindre. Normalt anvendes thio-thiophthen-derivaterne i koncentrationer i området fra 0,001% til 10% efter vægt og fortrinsvis fra 0,01% til 5% efter vægt.

Smøremidler indeholdende antioxidanterne ifølge opfindelsen kan yderligere indeholde forskellige andre typer normalt anvendte additiver, såsom detergenter, dispergeringsmidler, korrosionshæmmere og antirustmidler, viskositetsindeksforbedringsmidler, slamhæmmere, flydepunktsformindskende midler og også andre antioxidant i tilfælde, hvor det er ønskværdigt at forbedre oxidationshæmningen af materialer,

som allerede indeholder antioxidant.

Fremstillingen af thio-thiophthenderivater ifølge opfindelsen er velkendt for de sagkyndige. F.eks. anvendes fremgangsmåder beskrevet af F. Arndt et alii (Chem. Ber. 1925, 58, 1633) og af M. Stawaux og N. Lozach (Bull. Soc. Chim. France, 1967, 2082).

Fremstillingsmetoden består i, at man lader  $P_2S_5$  indvirke på en 1,3,5-tri-  
keton med formlen



hvor R,  $R^1$ ,  $R^2$  og  $R^3$  har den ovenfor angivne betydning, normalt opløst i et aromatisk opløsningsmiddel.

Reaktionsmassen behandles med vandig NaOH, og fra den organiske fase adskilles det ønskede produkt som krystalliseres.

Antioxidanterne ifølge den foreliggende opfindelse, som benævnes thio-thiophthen-derivater, kan også benævnes trithio-1,5,6- $S^{IV}$ -pentalener.

Opfindelsen forklares nærmere ved hjælp af følgende eksempler.

#### Eksempel 1

Til en trehalset kolbe forsynet med omrører og svaler blev sat 10 g di-1-methyl-5-p-methoxyphenyl-1,3,5,-triketone opløst i 1000 ml benzen, og 20 g  $P_2S_5$  blev tilsat. Der blev kogt i 2 timer. Efter afkøling blev tilsat en koncentreret opløsning af NaOH, og der blev omrørt i ca. 15 minutter. Derpå blev benzenfasen skilt fra. Resten blev ekstraheret to gange til med benzen. Benzenekstrakterne blev samlet, vasket med  $H_2O$  og koncentreret ved fordampning af benzen.

Man fik en rødbrun rest.

Ved omkrystallisation med ethylacetat fik man krystaller med smp. 219-220°C (observeret 221°C). Det for  $C_{13}H_{12}OS_3$  beregnede svovlindhold var 34,30%. Ved analyse fandt man 33,9% svovl.

#### Eksempel 2

Til vurdering af antioxideringsegenskaberne af thio-thiophthen-derivaterne i smøremidler udførtes nogle prøver med oxygenabsorption. Prøverne blev udført i et apparat af den af G. Miliotis et al (Bull. Soc. Chim. France, 1969; 847) beskrevne type og bestod i bestemmelse af oxidationsinduktionsperioden for et produkt, som blev omrørt stærkt i en reaktor forsynet med en termostat. Reaktoren, fyldt med oxygen, blev forbundet med en inddelt gasburette, som også var fyldt med oxygen. En differential måler angav oxygenabsorptionen.

Prøverne blev udført ved 160 ± 2°C på 10 ml olieprøver ved anvendelse af

en katalysator af kobberpulver i en mængde på 50 mg.

Produkterne ifølge opfindelsen blev opløst i paraffinsk mineralolie med 30 SAE viskositet.

Resultaterne er angivet i tabel 1.

Tabel 1

<u>Prøve nr.</u>	<u>Additiv</u>	<u>Koncentration mol/liter</u>	<u>Induktions- periode/minutter</u>
1	ingen	-	14
2	2,6-di-t-butyl-4-methyl-phenol	$10^{-2}$	270
3	2-methyl-5-p-methoxyphenyl-thio-thiophthen	$10^{-2}$	638
4	2,5-di-p-methoxyphenyl-3-phenyl-thio-thiophthen	$10^{-2}$	662

Eksempel 3

Med det i eksempel 2 beskrevne apparat og den i eksempel 2 beskrevne fremgangsmåde gav additiverne ifølge opfindelsen opløst i octyltrimethyladipat de i tabel 2 angivne resultater.

Tabel 2

<u>Prøve nr.</u>	<u>Additiv</u>	<u>Koncentration mol/liter</u>	<u>Induktionsperiode minutter</u>
1	ingen	-	4
2	phenyl- $\alpha$ -naphthylamin	$3,5 \cdot 10^{-3}$	124
3	2-methyl-5-p-methoxyphenyl-thio-thiophthen	$3,5 \cdot 10^{-3}$	148
4	2,5-di-p-methoxyphenyl-3-phenyl-thio-thiophthen	$3,5 \cdot 10^{-3}$	256
5	2,5-diphenyl-thio-thiophthen	$3,5 \cdot 10^{-3}$	220
6	2,5-di-p-methoxyphenyl-3,4-di-phenyl-thio-thiophthen	$3,5 \cdot 10^{-3}$	197
7	2,5-di-phenyl-3,4-trimethylen-thio-thiophthen	$3,5 \cdot 10^{-3}$	345

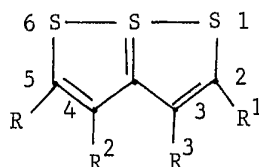
Thio-thiophthen-derivaterne kan med fordel anvendes i olier til maskiner og gear, i forskellige hydrauliske væsker og almindelige transmissionsvæsker, i industridle og marine olier.

Det kan af tabel 1 og 2 ses, at forbindelserne ifølge opfindelsen er betydeligt bedre end velkendte kommercielle antioxidanters såsom 2,6-di-t.-butyl-4-methyl-phenol og phenyl- $\alpha$ -naphthylamin.

Thio-thiophthen-derivaterne forhindrer som allerede nævnt især oxidation i forskellige smøremidler ved høje temperaturer og opfylder opfindelsens formål både som nævnt i det foregående med hensyn til bedre aktivitet som antioxidanter i forhold til konventionelle antioxidanter og med hensyn til den fleksibilitet, med hvilken de kan anvendes som antioxidantmidler i det allerede nævnte område for smøremidler.

#### P A T E N T K R A V

1. Smøremiddel, som er oxidationshæmmet, på basis af mineralske og/eller syntetiske olier, k e n d e t e g n e t ved, at man ved en temperatur på under  $80^{\circ}\text{C}$  i olien har opløst et thio-thiophthen-derivat med den almene formel



hvor R og  $R^1$  er ens eller forskellige og hver betegner et hydrogenatom eller en alkyl-, cycloalkyl-, aryl-, alkylaryl-, alkoxyaryl- eller arylalkylgruppe, og  $R^2$  og  $R^3$  er ens eller forskellige og hver betegner et hydrogenatom, en alkyl-, cycloalkyl-, aryl-, alkylaryl-, alkoxyaryl- eller arylalkylgruppe eller er ligekædede alkylengrupper, som er sammenknyttet over grupperne  $>\text{CH}-\text{CH}_3$  eller  $-\text{CH}_2-$ .

2. Smøremiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at thio-thiophthen-derivaterne findes i mængder i området fra 0,001 til 10 vægt-%, fortrinsvis fra 0,01 til 5 vægt-%.

3. Smøremiddel ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at thio-thiophthen-derivatet er 2-methyl-5-p-methoxyphenyl-thio-thiophthen.

4. Smøremiddel ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at thio-thiophthen-derivatet er 2,5-di-p-methoxyphenyl-3-phenyl-thio-thiophthen.

5. Smøremiddel ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at thio-thiophthen-derivatet er 2,5-diphenyl-thio-thiophthen.

6. Smøremiddel ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at thio-thiophthen-derivatet er 2,5-di-p-methoxyphenyl-3,4-diphenyl-thio-thiophthen.

7. Smøremiddel ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at thio-thiophthen-derivatet er 2,5-di-phenyl-3,4-trimethylen-thio-thiophthen.

Fremdragne publikationer:

---