



(11)

EP 3 036 313 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.10.2018 Patentblatt 2018/41

(51) Int Cl.:
C10M 141/08 (2006.01) **C10M 135/36** (2006.01)
C10M 127/02 (2006.01) **C10M 133/06** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14793006.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2014/100298

(22) Anmeldetag: **21.08.2014**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/024561 (26.02.2015 Gazette 2015/08)

(54) **ADDITIV FÜR ÖLBASIERTE SCHMIERMITTEL MIT VERBESSERTEN EXTREME-PRESSURE-EIGENSCHAFTEN**

ADDITIVE FOR OIL-BASED LUBRICANTS HAVING IMPROVED EXTREME PRESSURE PROPERTIES

ADDITIF POUR LUBRIFIANTS À BASE D'HUILE PRÉSENTANT DE MEILLEURES PROPRIÉTÉS EXTRÊME PRESSION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 122 317 EP-A2- 0 196 362
WO-A1-2012/154570 WO-A2-01/29156
US-A- 4 140 643

(30) Priorität: **21.08.2013 DE 102013109064**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.06.2016 Patentblatt 2016/26

(73) Patentinhaber: **Terralub GmbH**
89143 Blaubeuren-Pappelau (DE)

(72) Erfinder: **FACKLER, Helmut**
89415 Lauingen (DE)

(74) Vertreter: **Heinze, Ekkehard**
Meissner Bolte Patentanwälte
Rechtsanwälte Partnerschaft mbB
Postfach 86 06 24
81633 München (DE)

- **Thomas J Karol ET AL: "NEW GREASE TECHNOLOGY: EXTREME PRESSURE ADDITIVE"**, , 5. März 2002 (2002-03-05), XP055162954, Gefunden im Internet:
URL:https://web.archive.org/web/20020305020102/http://www.rtvanderbilt.com/OD972k_a.htm [gefunden am 2015-01-19]
- **Anonymous: "Thieme RÖMPP Lycopin"**, , 1 July 2004 (2004-07-01), XP055400110, Retrieved from the Internet:
URL:<https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-12-01852> [retrieved on 2017-08-22]
- **Anonymous: "Thieme RÖMPP Farnesen"**, , 1 March 2002 (2002-03-01), XP055400112, Retrieved from the Internet:
URL:<https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-06-00247> [retrieved on 2017-08-22]
- **Anonymous: "Thieme RÖMPP Squalen"**, , 1 May 2012 (2012-05-01), XP055400115, Retrieved from the Internet:
URL:<https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-19-03580> [retrieved on 2017-08-22]

EP 3 036 313 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Additiv für ölbasierte Schmiermittel mit verbesserten Extreme-Pressure-Eigenschaften, ein Verfahren zur Herstellung dieses neuen Additivs, ölbasierte Schmiermittel, enthaltend dieses neue Additiv sowie Verwendungen dieses neuen Additivs.

[0002] Die Phänomene Reibung, Schmieren und Verschleiß besitzen eine enorme praktische Bedeutung. Die großen Material- und Energieverluste, die durch Verschleiß verursacht werden, versucht man durch sorgfältige Werkstoffauswahl, Oberflächenbeschichtung, Oberflächenhärtung und Schmieren zu verringern. Eine der wichtigsten Anforderungen an einen Schmierstoff besteht darin, einen effektiven Oberflächenschutz der Werkstoffe zu leisten. An ungeschmierten Metalloberflächen, die sich unter Belastung gegeneinander bewegen, treten verschiedene Reibungserscheinungen auf. In vielen Fällen wird ein abrasiver Verschleiß bis hin zu einem Mikroverschweißen der Werkstücke beobachtet.

[0003] Der Einsatz von Schmierstoffen dient dazu, den Materialverschleiß durch Abrieb, der eine trockene Reibung begleitet, deutlich zu reduzieren.

[0004] Die Erkenntnis, dass reine Grundöle, gleich ob Mineralöle oder synthetische Öle, keinen wirksamen Schutz mechanisch stark belasteter Oberflächen gewährleisten können, führte schon Anfang des letzten Jahrhunderts zur Beimengung von Zusatzstoffen. Erst diese Additive verhelfen dem Schmieröl dann zu den gewünschten Gebrauchseigenschaften. Es gilt also, positive Eigenschaften zu verstärken und unerwünschte Eigenschaften auszuschalten oder zu minimieren. Die Menge der zugemischten Additive variiert je nach Anwendungsfall von wenigen ppm bis zu Konzentrationen von 20 %.

[0005] Neben der gezielten Kontrolle der physikalischen Eigenschaften eines Schmieröles wie etwa der Viskosität als hydrodynamische Kenngröße, ist es möglich Schmierstoff und Oberfläche chemisch zu modifizieren. Zu den wichtigsten Anforderungen an ein Schmierstoff-Additiv zählt der Oberflächenschutz der Werkstoffe, der abrasiven Verschleiß und ein Mikroverschweißen zwischen Metalloberflächen verhindert oder zumindest stark reduziert. Diese Eigenschaft wird durch sogenannte Anti-Wear- (AW) und Extreme-Pressure-(EP)-Wirkstoffe gewährleistet.

[0006] Häufig werden, insbesondere in der Stahlbearbeitung, als Extreme-Pressure-(EP)-Additive noch mittelkettige Chlorparaffine (C14-C17) trotz erheblicher Bedenken bezüglich Umwelt und Gesundheit eingesetzt. Auf Grund dieser negativen Eigenschaften von Chlorparaffinen besteht ein erheblicher Bedarf an ökologisch und toxikologisch unbedenklichen Ersatzstoffen für die verschiedenen Einsatzgebiete. Im Schmierstoffbereich ließen sich bislang aus vielen Anwendungen Chlorparaffine aber nicht ganz verdrängen, da sie eine ausgezeichnete Performance insbesondere bei extremen Drucken aufweisen. Hauptverwendungsbereich für Chlorparaffine ist die Verformungstechnik (Tiefziehen, Gewindeformen usw.).

[0007] Wegen der Umweltrelevanz wurden Chlorparaffine teilweise durch ökologisch akzeptablere Zinkverbindungen ersetzt, beispielsweise durch Zink-dialkyl-dithiophosphate, Zink-Komplexe der Dithiophosphorsäurealkylester (RO)₂P(S)SH mit der allgemeinen Summenformel Zn[(RO)₂PS₂]₂. Diese Verbindungen gehören zu den schichtbildenden Wirkstoffen, wobei die eigentlich wirksamen Komponenten nicht die Komplexe an sich sind, sondern die Reaktions- bzw. Zerfallsprodukte, die bei Reibprozessen unter Belastung entstehen. Leider bieten diese Zinkverbindungen bei weitem nicht die EP-Performance der Chlorparaffine.

[0008] Weitere bekannte Schmierstoffadditive sind Thiadiazole, die als Additive mit guter Trennwirkung und hohem Druckaufnahmevermögen (EP) bekannt sind und darüber hinaus einen sehr guten Korrosionsschutz, insbesondere bei Buntmetallen bieten. Die monomeren Thiadiazole - auch als Dimerkaptothiadiazol bezeichnet - werden daher hauptsächlich als Buntmetalldeaktivatoren eingesetzt, wie in der EP2228425A1 beschrieben, und beispielsweise unter dem Namen "Additin RC8210" oder "Additin RC 5201" von der Firma RheinChemie Rheinau GmbH vertrieben. Bei den monomeren Thiadiazolen handelt es sich in der Regel um farblose klare Flüssigkeiten, die in öligen hydrophoben Medien löslich sind. Die EP-Eigenschaften liegen beim monomeren Thiadiazol allerdings noch hinter denen der oben genannten Zinkverbindungen, wie Zinkdithiophosphat oder Zinkdithiocarbamat.

[0009] Dimeres 2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazol ist kommerziell unter der Bezeichnung "Vanlube 829" von der Vanderbilt Company, USA erhältlich und weist im Gegensatz zu den Monomeren sehr gute EP-Eigenschaften auf. Es ist eine Verbindung, die hauptsächlich in Fetten oder Pasten Verwendung findet, jedoch nicht in flüssigen öligen (hydrophoben) Medien. Der Grund für die sehr eingeschränkte Verwendung liegt darin, daß der pulverförmige Stoff in hydrophoben Systemen unlöslich ist und sich wegen der relativ hohen Dichte (2.09 g/cm³) nicht effektiv dispergieren lässt. Eine möglichst feine Verteilung von 2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazol in der Matrix ist aber Voraussetzung für eine effektive Performance. EP 0 196 362 A2 offenbart polymere Thiadiazol Schmiermitteladditive. Zusammenfassend ist somit festzustellen, daß die aus dem Stand der Technik bekannten Schmierstoffadditive entweder ökologisch und toxikologisch bedenklich sind, eine unzureichende EP-Performance aufweisen oder in flüssigen öligen (hydrophoben) Medien nicht sinnvoll eingesetzt werden können.

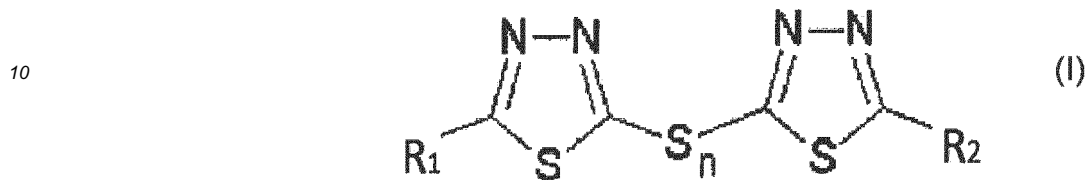
[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Schmierstoffsystem zu entwickeln, das die oben genannten Nachteile des Standes der Technik vermeidet.

[0011] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Schmierstoffadditivs,

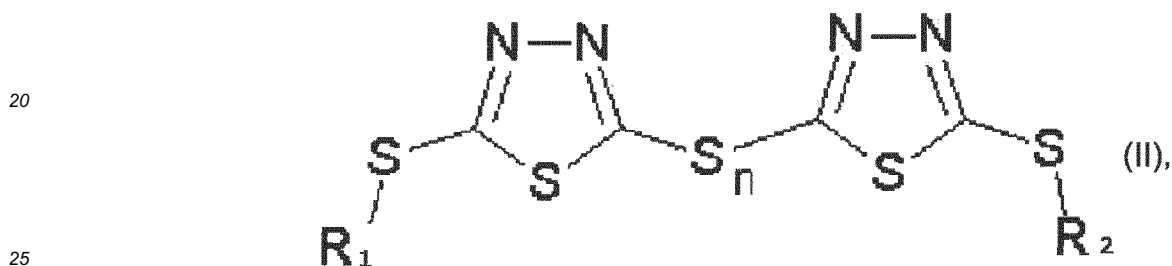
das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a)

- 5 i) eine dimere Thiadiazolverbindung, insbesondere ein Bis (2-alkyl- 1,3,4 - thiadiazolyl) -5,5'-disulfid -Derivat der Formel (I)

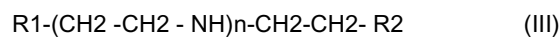


- 15 und/oder ein dimeres 2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazolthiol-Derivat der Formel (II)



wobei in den Formeln (I) und (II) n für 1 oder 2 steht und R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere Thioalkylgruppen (-SR) mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, aromatische Reste oder heteroaromatische Reste stehen,

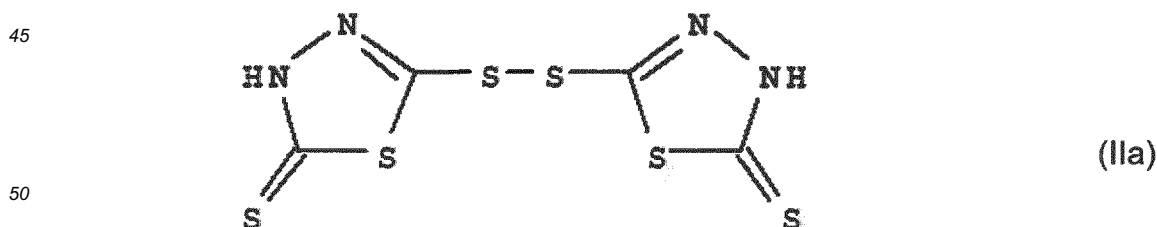
- 30 ii) in einem Polyamin oder Polyaminderivat der Formel (III)



- 35 löst, wobei in Formel (III) n für eine ganze Zahl von 1 bis 15, insbesondere für eine ganze Zahl von 3 bis 8 steht und R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, -NH2, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder für eine modifizierte oder unmodifizierte Succinimidgruppe stehen, und der erhaltenen Lösung Squalen zusetzt.

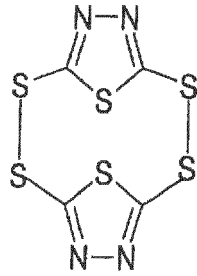
- 40 **[0012]** Die Verfahrensteilschritte a) ii) und a) iii)-lassen sich gewünschtenfalls zu einem Schritt zusammenfassen.

[0013] Eine in a) i) bevorzugt einsetzbare dimere Thiadiazolverbindung ist 5,5'- Dithio - bis (1,3,5 - thiadiazol 2 thiol) mit R1 und R2 = H (CAS No.: 72676-55-2), die in Formel (IIa) dargestellt ist:



[0014] Eine ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbare dimere Thiadiazolverbindung ist bis-[2,5-dithio-1,3,4-thiodiazol] (Formel VIII), die beispielsweise in der EP1702918 A2 der RHEIN-CHEMIE RHEINAU GmbH beschrieben wird.

55



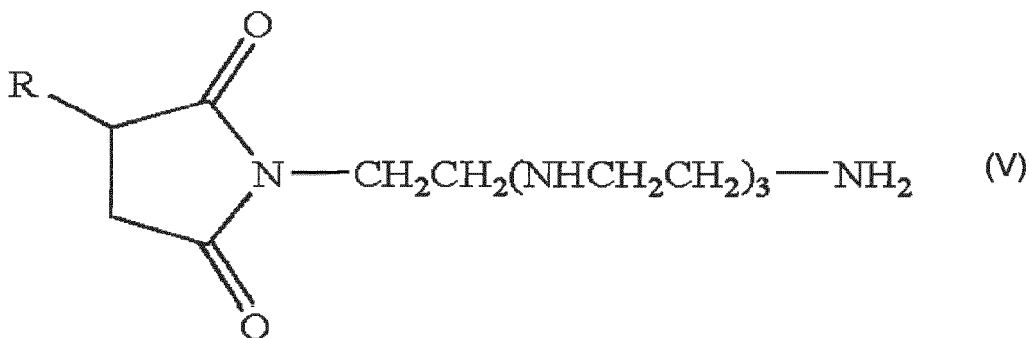
(VIII)

[0015] Erfindungsgemäß einsetzbar sind auch Verbindungen der Formeln (I) und (II), deren Reste R für Alkyl- oder Thioalkylgruppen stehen. Mit zunehmender Kettenlänge der Alkylgruppen an R1 und R2 nimmt die Löslichkeit in hydrophoben Medien schrittweise zu. Diese Seitengruppen tragen mit wachsender Kettenlänge zwar mehr zur Verminderung des Reibwerts bei, können sich aber negativ auf die EP-Eigenschaften auswirken. Das Lasttragevermögen nimmt mit der Anzahl der Schwefelatome im Molekül tendenziell zu, die Löslichkeit in hydrophoben Medien gleichzeitig ab.

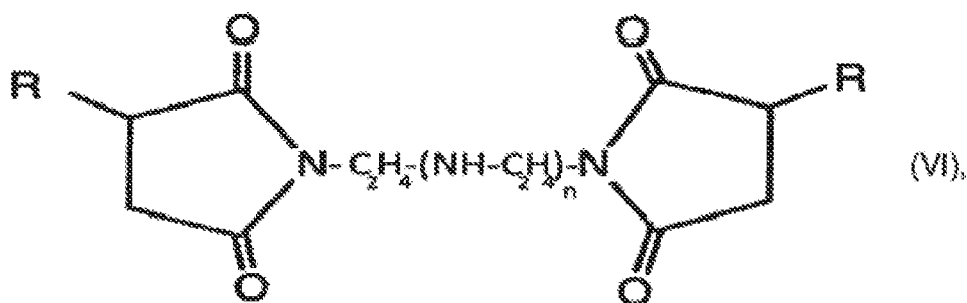
[0016] Um hohes Lasttragevermögen mit gleichzeitig hoher Schmierfähigkeit (Reibwertreduzierung) zu vereinen, ist es dem Fachmann möglich, je nach Anforderung unterschiedliche dimere Thiadiazolverbindungen der Formeln (I) oder (II) entsprechend miteinander zu kombinieren.

[0017] Die Verbindungen der Formeln (I) und (II) werden erfindungsgemäß mit einem Gewichtsanteil von 4% bis 13%, vorzugsweise 8% bis 10% eingesetzt.

[0018] Erfindungsgemäß bevorzugte Polyamine oder Polyaminderivate der Formel (III) sind solche, die anstelle von R1 bzw. R2 unabhängig voneinander eine Succinimidgruppe enthalten. Besonders bevorzugt ist das Monosuccinimidderivat mit der CAS No.: 67762-72-5, das in der Formel (V) dargestellt wird,



in der R für einen Polyisobutylene rest mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 - 2500 steht. Ebenfalls besonders bevorzugt ist das Bissuccinimidderivat mit der CAS No.: 84605-20-9, das in der Formel (VI) dargestellt wird



in der n für eine ganze Zahl von 1 bis 8 steht und R für einen Polyisobutylene rest mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 - 2500 steht.

[0019] Eine ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbare Modifikation von Succinimid-Polyamin-Verbindungen ist in dem US-Patent 6569819 beschrieben, Weitere geeignete Lösungsmittel für dimere Thiadiazole sind Polyamin-Verbindungen, die endständig (R1/R2) Phenylgruppen oder Heteroringverbindungen enthalten, wie Thiadiazole bzw. Succinimid in

Kombination mit Thiadiazolen. Solche Verbindungen sind beispielsweise in dem US-Patent 5597785 beschrieben.

[0020] Die Verbindungen der Formel (III) werden erfindungsgemäß mit einem Gewichtsanteil von 30% bis 95%, vorzugsweise 40% bis 60% eingesetzt, wobei beliebige Mischungen aus Squalen und Verbindungen der Formeln (III) und (V), bevorzugtermaßen Squalen und Verbindungen der Formel (V) möglich sind. Vorteilhafterweise sind die genannten Verbindungstypen auf Polyaminbasis ökologisch, toxikologisch und gesundheitlich unbedenklich.

[0021] Polyamine wie auch die entsprechenden Succinimiderivate haben bei Raumtemperatur eine honigartige Konsistenz, bei Erwärmen über 70°C werden sie dünnflüssig und sind dann in der Lage dimere 2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazole langsam rückstandslos aufzulösen. Das erfindungsgemäß Verfahren wird daher vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von etwa 70°C bis etwa 140°C durchgeführt, besonders bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von etwa 80°C bis etwa 130°C, ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von etwa 80°C bis etwa 120°C. Bei Temperaturen zwischen 120°C und 140°C - höhere Temperaturen können u.U. zu Zersetzungsreaktionen führen - entstehen braunrote Lösungen, die allerdings nach Erkalten auf Grund kautschukartiger Konsistenz nicht weiter verwendbar sind.

[0022] Das Lösevermögen der genannten Polyaminderivate, die intensive Färbung der Lösungen sowie die starke Viskositätszunahme weisen auf eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen dimeren Thiadiazolen und Polyaminen hin. Es bilden sich offensichtlich Addukte, die sich bei höherer Wirkstoffkonzentration, wie sie zur Erreichung der gewünschten EP-Eigenschaften erforderlich ist, ebenso wenig in öligen hydrophoben Medien homogen verteilen lassen wie die entsprechenden dimeren Thiadiazole selbst.

[0023] Überraschenderweise wurde gefunden, daß lineare Verbindungen mit einer Anzahl nicht konjugierter Doppelbindungen, wie sie z. B. in Farnesen, Lycopin oder Squalen vorkommen, geeignet sind, diese Addukte auch bei Raumtemperatur in dauerhaft flüssiger Form zu halten. Es ist anzunehmen, daß sterische Mechanismen eine große Rolle dabei spielen, die Addukte räumlich effektiv auch bei hohen Wirkstoffkonzentrationen getrennt halten. Der Einsatz von Squalen als weiteres Medium in Teilschritt a) ii), ist daher ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

[0024] Squalen wird erfindungsgemäß mit einem Gewichtsanteil von 10% bis 60%, vorzugsweise 30% bis 50% eingesetzt.

[0025] Mit Squalen in Verbindung mit Polyaminderivaten lassen sich so Additivlösungen mit mehr als 10 Gew % Wirkstoffgehalt herstellen, deren Konsistenz ab 10°C im handhabbaren flüssigen Bereich bleibt und die in hydrophoben Estern (Pflanzenölen oder synthetischen Estern) als Basisöl in jedem aus fachmännischer Sicht sinnvollen Verhältnis klare Lösungen ergeben.

[0026] Durch Fällungsreaktionen konnte bei den erhältlichen Additiven nachgewiesen werden, daß bezüglich der Ausgangsstoffe keine chemischen Umsetzungen stattfanden.

[0027] Mit entsprechenden dispergierenden Zusätzen, insbesondere mit zusätzlichen Polyaminen und deren Derivaten, lassen sich auch stabile Solen bis hin zu stabilen mikrofeinen Dispersionen herstellen.

[0028] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch darauf einzuschränken. Die Beispiele 1 und 4 stellen Beispiele nach dem Stand der Technik dar, die das Verständnis der Erfindung erleichtern sollen.

Beispiele:

Vergleichsbeispiel 1:

[0029] In ein Gemisch mit einem Gewichtsanteil von bis zu 50% Rapsöl und einem weiteren Gewichtsanteil von bis zu 50% Dialkylsuccinimid-Dispergiermittel wird ein dimeres Thiadiazol mit einem Gewichtsanteil von 4% unter Rühren bei maximal 140° homogen verteilt wobei langsam eine dunkelrote Flüssigkeit entsteht. Weitere Zusätze wie Benzotriazol (als Konservierungsmittel nicht als Buntmetalldeaktivator) werden mit einem Gewichtsanteil von bis zu 0,5% hinzugefügt. Nach Abkühlen erhält man eine stabile viskose Flüssigkeit, der bis zu einem Gewichtsanteil von 5% ein Grundöl auf der Basis von Rapsöl zugemischt wird.

[0030] Zum Vergleich mit Zinkalkyldithiophosphat wurde ein Versuch mit einem Vierkugelapparat durchgeführt. Als Grundöl wurde bei allen genannten Additiven Hydraulikbasisöl Flexon 845 ISO VG 32 (erhältlich von der Firma Esso) verwendet. Es zeigte sich, dass das Thiadiazol (dimer) Additiv bei vergleichbaren Konzentrationen die besten Werte lieferte. Bei Zinkalkylphosphat lagen die Werte Gutlast und Schweißkraft zwischen 1600N und 1700N, bei Thiadiazol (dimer) zwischen 2100N und 2300N.

Vergleichsbeispiel 2:

[0031] Ein Kolben wird beschickt mit einem Anteil von 60% Squalen, 30% Polyisobutylsuccinimid (CAS 84605-20-9) und ca. 10% dimeres 2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazol (CAS No.: 72676-55-2) und auf ca. 135°C erhitzt. Das Thiadiazol wird unter Bildung einer rotbraunen Flüssigkeit vollständig gelöst. Als weiteren Zusatz werden Konservierungsmittel dazugegeben. Nach Abkühlen bleibt eine gut handhabbare viskose Flüssigkeit, die als EP-Additiv verwendet werden

EP 3 036 313 B1

kann. Dieses Additiv wurden dem Hydrauliköl Flexon 845 ISO VG 32 (erhältlich von der Firma Esso) in unterschiedlichen Konzentrationen zugefügt, und die Proben einem Vierkugelttest unterworfen. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle festgehalten:

5

Add itivkonzentration	1,00%	2,50%	5.0%
in Flexon 845 ISO VG 32			
Erscheinungsbild	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung
VKA Test (ASTM D 4172)			
1 h, 75°C, 400 N, 1200 UpM			
Verschleißdurchmesser (mm)	0,50	0,68	0.69
VKA Test (ASTM D 2783)			
10 s, 25°C, 1800 UpM			
Gutkraft in N	1800	2200	3000
Schweißkraft in N	2000	2400	3200

10

15

20

Vergleichsbeispiel 4:

[0032] Beispiel für die Herstellung einer Thiadiazollösung mit Hilfe von Phosphorsäureester:

25

Tributoxyalkylphosphat (AW11 Schäfer Chemie) 200ml und 270ml Paraffin (dünnflüssig) wird in einem Rundkolben auf 90°C erhitzt. Dimeres Thiadiazol 40g wird in mehreren Portionen dazugegeben bis eine klare Lösung entsteht. Um die Haltbarkeit zu gewährleisten (Bakterienbefall) wird eine kleine Menge (Promillebereich) Benzotriazol, das vorab in einer kleinen Menge Tributoxyalkylphosphat gelöst wurde, in die noch heiße Lösung eingerührt. Nach Abkühlung ist die Lösung einsetzbar.

[0033] Sie löst sich in jedem Verhältnis in Paraffin oder auch in Mineralöl.

30

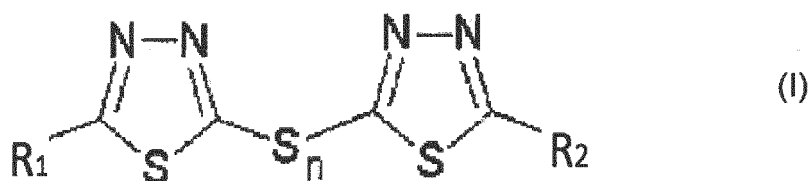
[0034] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Schmiermitteladditiv, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

[0035] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Schmiermitteladditiv, umfassend

35

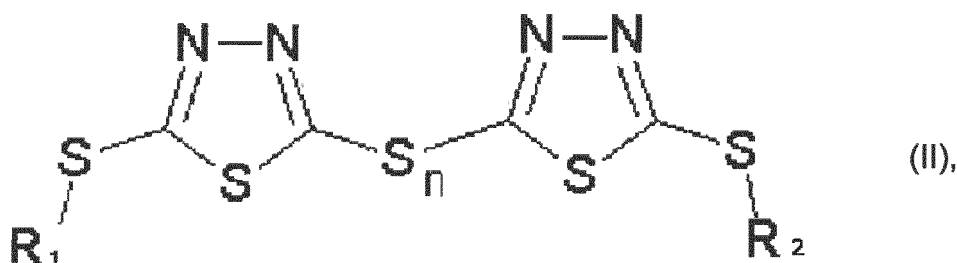
I. eine dimere Thiadiazolverbindung, insbesondere ein Bis (2-alkyl-1,3,4-thiadiazolyl)-5,5'-disulfid -Derivat der Formel (I)

40



und/oder ein dimeres 2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazolthiol-Derivat der Formel (II)

45



55

wobei in den Formeln (I) und (II) n für 1 oder 2 steht und

R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere Thioalkylgruppen (-SR) mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, aromatische Reste oder heteroar-

matische Reste stehen,

II. ein Polyamin oder Polyaminderivat der Formel (III) $R_1-(CH_2-CH_2-NH)_n-CH_2-CH_2-R_2$ (III), wobei in Formel (III) n für eine ganze Zahl von 1 bis 15, insbesondere für eine ganze Zahl von 3 bis 8 steht und R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, $-NH_2$, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder für eine modifizierte oder unmodifizierte Succinimidgruppe stehen, und

III. Squalen.

[0036] Die Gewichtsanteile der Bestandteile des erfindungsgemäßen Additivs entsprechen den für das Herstellungsverfahren angegebenen.

[0037] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Schmiermittel, insbesondere ein Schmieröl, umfassend ein erfindungsgemäßes Additiv, vorzugsweise in einer Konzentration von 0.2% bis 10 Gew. %.

[0038] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Additivs in Schmiermitteln, insbesondere für Gleitlager, Wälzlager, Getriebe, Ketten, Feinwerktechnik, Gleitbahnen, Motoren, Hydraulik, Werkzeuge, Maschinen, Metallbearbeitungsprozesse, spanabhebende Metallbearbeitung und Kaltumformung. Demgemäß unterscheidet man erfindungsgemäße Schmiermittel je nach Einsatzgebiet z. B. als Maschinenschmieröle, Zylinderöle, Turbinenöle, Motorenöle, Getriebeöle, Kompressorenöle, Umlauföle, Hydrauliköle, Isolieröle, Wärmeträgeröle, Prozessöle, Metallbearbeitungsöle, Kühlschmierstoffe, Schneidöle und Schmierfette.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung in Schmierölen, insbesondere in mineralölfreien Umformschmiermitteln.

[0039] Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Additivs in Schmiermitteln, die im Lebensmittelbereich, in der Medizintechnik, oder auch zur Schmierung im "Hochsee-Offshore -Bereich" (Hochseewindräder) eingesetzt werden.

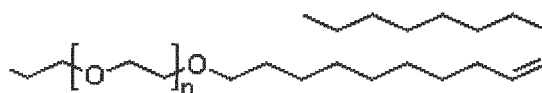
[0040] Die erfindungsgemäßen Schmiermittel, insbesondere Schmieröle, bestehen in der Regel aus einem Grundöl sowie den erfindungsgemäßen Additiven und möglichen weiteren Additiven.

[0041] Als Grundöle kommen insbesondere zum Einsatz Mineralöle, z. B. Erdöl-Destillatfraktionen; Synthetische Öle, z. B. - Polyether wie Polyglykole und Polyphenylether; Carbonsäureester; Phosphor- und Phosphonsäureester; Silicone; Silicatester und Polyolefine oder deren Gemische.

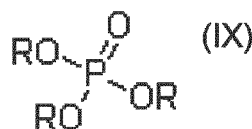
Erfindungsgemäß bevorzugte Phosphorsäureester sind solche, die außer der stark polaren Phosphatgruppe noch mindestens eine oder besser mehrere polare Gruppen (Ethoxy-, Butoxy - Gruppen) enthalten und zugleich lange C-C Ketten (C8 bis C14) aufweisen. Besonders bevorzugt ist Tributoxyalkylphosphat mit Kettenlängen von C=9 bis C=12. Ebenfalls bevorzugt sind alkoxy- substituierte Triphenylphosphate sowie Trialkylammonium-phosphorsäurediester. Die Alkylkettenlängen am Stickstoff liegen hier vorzugsweise bei 9 bis 14.

[0042] Erfindungsgemäß einsetzbar sind auch Dialkylphosphorsäureester mit Kettenlängen von 8 bis 12, ebenso alkoxilierte Dialkylphosphorsäureester. Thiadiazollösungen mit Tributoxyalkylphosphat lassen sich in fast allen Medien (insbesondere auf Mineralölbasis) ohne große Mischungslücken einbringen.

[0043] Ebenfalls erfindungsgemäß bevorzugte Phosphorsäureester sind Phosphorsäureester mit Oleylthoxyatresten, wie in Formel IX dargestellt, in der R für Wasserstoff oder



steht.

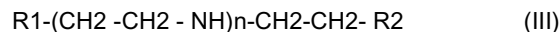


[0044] Weitere einsetzbare Additive sind beispielsweise Oxidationsinhibitoren, z. B. sterisch gehinderte Phenole, Amine, Zinkdithiophosphate; Korrosions- und Rostinhibitoren, z. B. Aminphosphate, Alkylbernsteinsäuren, Fettsäuren; Reibungsveränderer (Friction Modifier), z. B. Fettsäuren, Fettamine; Detergentien, z. B. normale oder basische Ca-, Ba- Mg-Sulfonate oder -Phosphonate; Dispersantien, z. B. Polymere wie stickstoffhaltige Polymethacrylate, Alkylsuccinimide, Succinatester - Pourpoint-Erniedriger, z. B. alkylierte Naphthaline und Phenole; Viskositätsindexverbesserer, z. B. Polyisobutylene, Polyacrylate, hydrierte Styrol- Butadien-Copolymere; Schauminhibitoren, z. B. Silikonpolymere, Tributylphosphat; Haftverbesserer, z. B. Seifen, Polyacrylate; Emulgatoren, z. B. Natriumsalze organischer Sulfonsäuren, Fettaminsalze; Bakterizide, z. B. Phenole oder Formaldehydderivate.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schmierstoffadditivs, **dadurch gekennzeichnet, daß** man

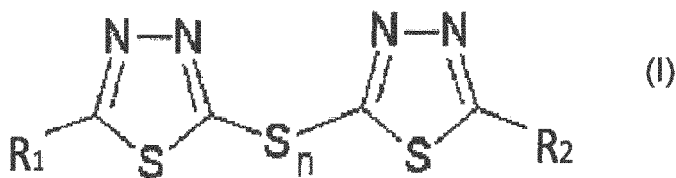
- 5 i) eine dimere Thiadiazolverbindung
 ii) in einem Polyamin oder Polyaminderivat der Formel (III)



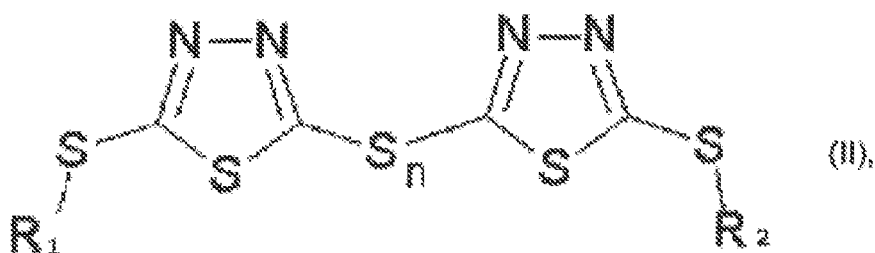
10 löst, wobei in Formel (III) n für eine ganze Zahl von 1 bis 15 steht und R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, -NH₂, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder für eine modifizierte oder unmodifizierte Succinimidgruppe stehen, und
 iii) der erhaltenen Lösung Squalen zusetzt.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man

- als dimere Thiadiazolverbindung ein Bis (2-alkyl-1,3,4-thiadiazolyl)-5,5'-disulfid -Derivat der Formel (I)



und/oder ein dimeres 2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazolthiol-Derivat der Formel (II)



40 wobei in den Formeln (I) und (II) n für 1 oder 2 steht und R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere Thioalkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, aromatische Reste oder heteroaromatische Reste stehen, einsetzt.

45 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als dimere Thiadiazolverbindung 5,5'-Dithio-bis(1,3,5-thiadiazol 2 thiol) einsetzt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** man

- 50 • die Verbindungen der Formeln (I) und (II) mit einem Gewichtsanteil von 8% bis 10% einsetzt, und
 • die Verbindungen der Formel (III) mit einem Gewichtsanteil von 40% bis 60% einsetzt, und
 • Squalen mit einem Gewichtsanteil von 30% bis 50% einsetzt,

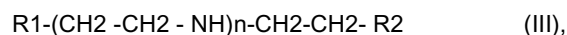
55 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** in Formel (III) n für eine ganze Zahl von 3 bis 8 steht.

6. Schmiermitteladditiv, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Schmiermitteladditiv, umfassend

- I. eine dimere Thiadiazolverbindung
 II. ein Polyamin oder Polyaminderivat der Formel (III)

5



wobei in Formel (III) n für eine ganze Zahl von 1 bis 15 steht und R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, -NH₂, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder für eine modifizierte oder unmodifizierte Succinimidgruppe stehen, und

10

III. Squalen.

8. Schmiermittel, umfassend ein Schmiermitteladditiv nach einem der Ansprüche 6 oder 7.

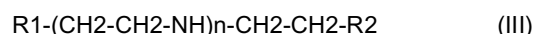
15 9. Verwendung eines in einem der Ansprüche 6 oder 7 charakterisierten Schmiermitteladditivs in Schmiermitteln.

Claims

20 1. A method for producing a lubricant additive, **characterized in that** there will be dissolved

- i) a thiadiazole dimer compound
 ii) in a polyamine or polyamine derivative of the formula (III)

25



wherein in the formula (III) n is an integer of 1 to 15, and R1 and R2, independently from each other, represent hydrogen, -NH₂, linear or branched alkyl groups having 1 to 12 carbon atoms or a modified or non-modified succinimide group, and **in that**

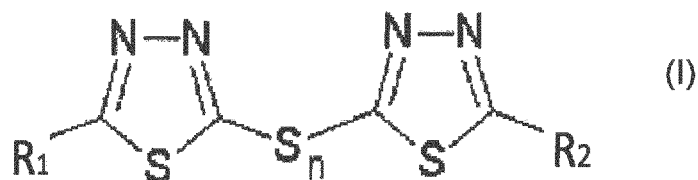
30

iii) squalene is added to the solution obtained.

2. The method according to Claim 1, **characterized in that** there will be used

- as a thiadiazole dimer compound, a bis(2-alkyl-1,3,4-thiadiazolyl)-5,5'-disulfide derivative of the formula (I)

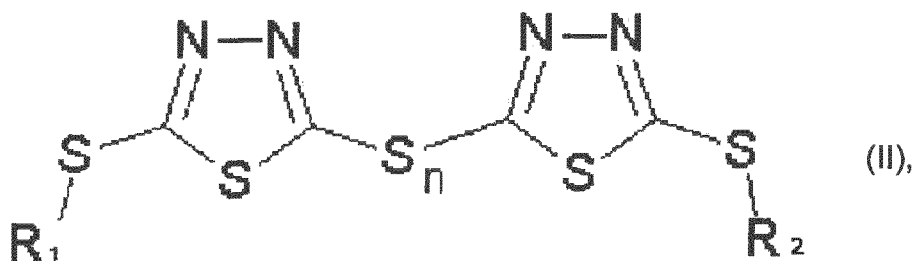
35



40

and/or a 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazolthiole derivative of the formula (II)

45



50

wherein in the formulas (I) and (II) n is 1 or 2, and R1 and R2, independently from each other, represent hydrogen, linear or branched alkyl groups having 1 to 12 carbon atoms, especially thioalkyl groups having 1 to 12 carbon atoms, aromatic residues or hetero-aromatic residues.

55

3. The method according to Claim 1 or 2, **characterized in that** as a thiadiazole dimer compound 5,5'-dithio-bis(1,3,5-thiadiazole-2-thiol) is used.

4. The method according to one of the preceding Claims, **characterized in that** there will be used

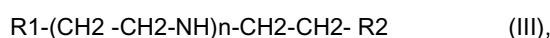
- compounds of the formulas (I) and (II) having a percentage of weight of 8% to 10%, and
- compounds of the formula (III) having a percentage of weight of 40% to 60%, and
- squalene having a percentage of weight of 30% to 50%.

5. The method according to one of the preceding Claims, **characterized in that** in the formula (III) n is an integer of 3 to 8.

6. A lubricant additive, obtainable according to one of the Claims 1 to 2.

7. The lubricant additive, comprising

- I. a thiadiazole dimer compound
- II. a polyamine or a polyamine derivative of the formula (III)



wherein in the formula (III) n is an integer of 1 to 15, and R1 and R2, independently from each other, represent hydrogen, -NH2, linear or branched alkyl groups having 1 to 12 carbon atoms or a modified or non-modified succinimide group, and III. squalene.

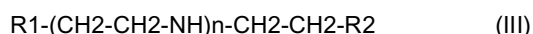
8. A lubricant, comprising a lubricant additive according to one of the Claims 6 or 7.

9. Use of a lubricant additive characterized according to one of the Claims 6 or 7 in lubricants.

Revendications

1. Procédé pour la production d'un additif lubrifiant, **caractérisé par le fait que** l'on dissout

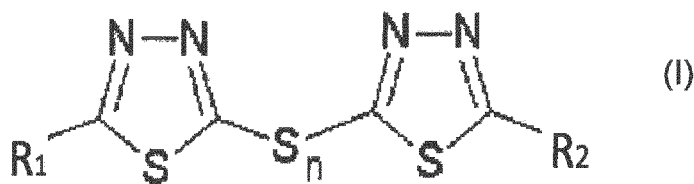
- i) un composé dimère de thiadiazole
- ii) dans une polyamine ou un dérivé de polyamine de la formule (III)



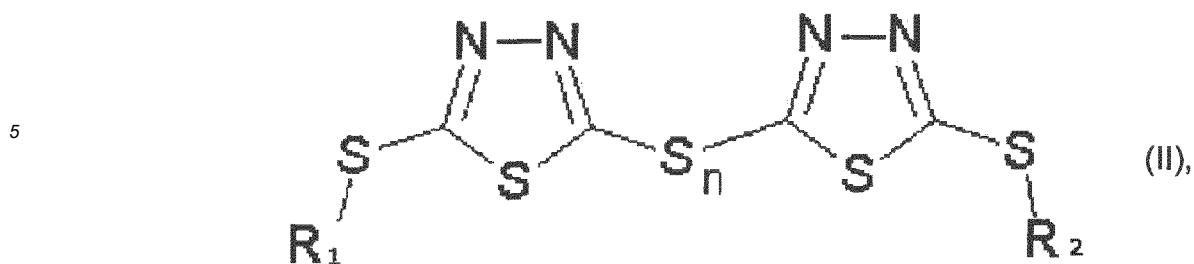
dans lequel dans la formule (III) n est un nombre entier de 1 à 15, et R1 et R2, indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène, -NH2, les groupes alkyle linéaires ou ramifiés ayant 1 à 12 atomes de carbone ou un groupe succinimide modifié ou non-modifié, et que iii) l'on ajoute le squalène à la solution obtenue.

2. Procédé selon la revendication 1, charterisé par le fait que l'on utilise

- en tant que composé dimère de thiadiazole, un dérivé de bis(2-alkyle-1,3,4-thiadiazolylole)-5,5'-disulfide de la formule (I)



et/ou un dérivé de 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazolthiol de la formule (II)



dans lequel dans les formules (I) et (II) n est 1 ou 2, et

R1 et R2, indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène, les groupes alkyle linéaires ou ramifiés ayant 1 à 12 atomes de carbone, particulièrement les groupes thioalkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, les résidus aromatiques ou les résidus hétéro-aromatiques.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'on utilise, en tant que composé dimère de thiadiazole, le 5,5'-dithio-bis(1,3,5-thiadiazole-2-thiol).

20

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** l'on utilise

- les composés des formules (I) et (II) ayant un pourcentage en poids de 8% à 10%, et
- les composés de la formule (III) ayant un pourcentage en poids de 40% à 60%, et
- le squalène ayant un pourcentage en poids de 30% à 50%.

25

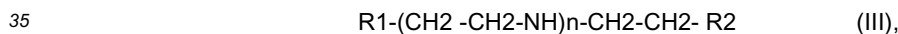
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** dans la formule (III) n est un nombre entier de 3 à 8.

6. Additif lubrifiant, disponible selon l'une des revendications 1 à 2.

30

7. Additif lubrifiant, comprenant

- I. un composé dimère de thiadiazole
- II. une polyamine ou un dérivé de polyamine de la formule (III)



dans lequel dans la formule (III) n est un nombre entier de 1 à 15, et

R1 et R2, indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène, -NH2, les groupes alkyle linéaires ou ramifiés ayant 1 à 12 atomes de carbone ou un groupe succinimide modifié ou non-modifié, et

40

III. le squalène.

8. Lubrifiant, comprenant un additif lubrifiant selon l'une des revendications 6 ou 7.

9. Utilisation d'un additif lubrifiant caractérisé selon l'une des revendications 6 ou 7 dans les lubrifiants.

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 2228425 A1 [0008]
- EP 0196362 A2 [0009]
- EP 1702918 A2 [0014]
- US 6569819 B [0019]
- US 5597785 A [0019]