

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 82810441.4

51 Int. Cl.³: C 10 M 1/38

22 Anmeldetag: 25.10.82

30 Priorität: 29.10.81 CH 6918/81

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.05.83 Patentblatt 83/20

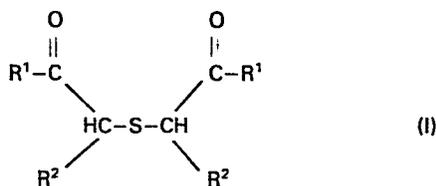
84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: Wirth, Hermann O., Dr.
Lessingstrasse 24
D-6140 Bensheim 3(DE)

54 Schmiermittel enthaltend Thioäther von Beta-Dicarbonyl- bzw. Beta-Cyanocarbonylverbindungen.

57 Thioäther von β -Dicarbonyl- bzw. β -Cyanocarbonylverbindungen der allgemeinen Formel I



eignen sich ausgezeichnet als Schmiermittelzusätze, insbesondere als "Extreme-Pressure"- und "Antiwear"-Additive sowie als Aktivatoren von Chlorparaffinen in Metallverarbeitungsölen. Bezüglich der Bedeutungen der Substituenten in der Formel I wird auf Anspruch 1 verwiesen.

CIBA-GEIGY AG
 Basel (Schweiz)

3-13619/+

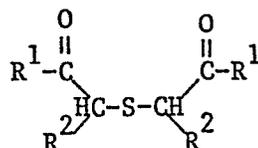
Schmiermittel enthaltend Thioäther von β -Dicarbonyl- bzw.
 β -Cyanocarbonylverbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Thioäthern von β -Dicarbonyl- bzw. β -Cyanocarbonylverbindungen zur Ausrüstung von Schmiermitteln einschliesslich Metallverarbeitungsölen.

Es wurde gefunden, dass Thioäther von β -Dicarbonyl- bzw. β -Cyanocarbonylverbindungen sich ausgezeichnet als Schmiermittelzusätze, insbesondere als "Extreme-Pressure"- und "Antiwear"-Additive, sowie als Aktivatoren (Boosters) von Chlorparaffinen in Metallverarbeitungsölen eignen.

Aus der EP-OS 1 217 sind wohl bestimmte Thioäther als Schmiermittelzusätze bekannt. Es handelt sich dabei jedoch um β -substituierte Epithioverbindungen und deren Anlagerungsprodukte, die strukturell mit den erfindungsgemäss einzusetzenden Thioäthern nicht vergleichbar sind.

Gegenstand vorliegender Erfindung sind dementsprechend Schmiermittel, die als Additiv eine Verbindung der Formel I



oder ein Gemisch solcher Verbindungen enthalten, worin R^1 C_1 - C_{12} Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 Alkyl, C_1 - C_4 Alkoxy oder Halogen substituiertes C_6 - C_{10} Aryl oder eine Gruppe $-\text{OR}^3$ ist, R^2 eine Gruppe $-\text{C}(\text{O})\text{R}^4$ oder $-\text{CN}$ bedeutet, R^3 C_1 - C_{12} Alkyl ist, R^4 R^1 , $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{R}^5)$, $-\text{N}(\text{R}^5)_2$, eine Gruppe $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{S}(\text{O})_m-\text{R}^3$, wobei n eine

ganze Zahl zwischen 1 und 6 und m Null oder 1 bedeuten, oder eine Gruppe $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}^6$ bedeutet, R^5 C_1-C_{12} Alkyl ist und R^6 R^3 oder $-\text{CN}$ bedeutet.

R^1 , R^3 und R^5 sind als C_1-C_{12} Alkyl verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl, wie z.B. Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, α -Methylpentyl, Hexyl, 2,4-Dimethylpentyl, Octyl, 6-Methylheptyl, Decyl, Dodecyl. R^1 und R^5 sind bevorzugt C_1-C_4 Alkyl, insbesondere Methyl. R^3 ist bevorzugt Aethyl, tert.-Butyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl oder 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl.

R^1 ist als unsubstituiertes C_6-C_{10} Aryl z.B. Naphthyl oder insbesondere Phenyl.

Als durch C_1-C_4 Alkyl substituiertes C_6-C_{10} Aryl ist R^1 z.B. ein-, zwei- oder dreimal, bevorzugt einmal in der o- oder insbesondere in der p-Stellung durch Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl substituiertes Phenyl.

Als durch C_1-C_4 -Alkoxy substituiertes C_6-C_{10} Aryl ist R^1 z.B. ein-, zwei- oder dreimal, bevorzugt einmal in der o- oder insbesondere in der p-Stellung durch Methoxy, Aethoxy, n-Propyloxy, Isopropyloxy, n-Butoxy oder tert.-Butoxy substituiertes Phenyl.

Als durch Halogen substituiertes C_6-C_{10} Aryl ist R^1 z.B. ein-, zwei- oder dreimal, bevorzugt einmal, in der o- oder insbesondere in der p-Stellung durch Jod, Brom oder insbesondere Chlor substituiertes Phenyl.

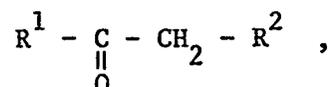
Hervorzuheben sind Schmiermittel, die als Additiv eine Verbindung der Formel I enthalten, worin R^1 C_1-C_4 Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 Alkyl, C_1-C_4 Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl

- 3 -

oder eine Gruppe $-OR^3$ ist, R^2 eine Gruppe $-C(O)R^4$ ist, R^3 Aethyl, tert.-Butyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl oder 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl bedeutet und R^4 R^1 oder eine Gruppe $-O-CH_2CH_2-S-R^3$ ist, wobei R^3 die in dieser Bevorzugung bereits angegebene Bedeutung hat.

Bevorzugt sind Schmiermittel, die als Additiv eine Verbindung der Formel I enthalten, worin R^1 Methyl oder Phenyl und R^2 eine Gruppe $-C(O)-OC_2H_5$ oder $-C(O)-OCH_2CH_2-S-C_2H_5$ bedeutet.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Thioäther der Formel I sind an sich bekannte Verbindungen. Sollten einige von ihnen noch neu sein, so können sie in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden, z.B. durch direkte Einwirkung von SCl_2 auf β -Dicarbonylverbindungen der Formel



worin R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, etwa gemäss S.K. Gupta, J.Org.Chem. 39, 1944 (1974) oder A. Angeli, F. Magnani, Gazz. 24, 342/364 (1894). Die Umsetzung von metallierten (z.B. mit Natrium) β -Cyanocarbonylverbindungen mit SCl_2 stellt eine andere Variante dar. Schliesslich können auch 2-Chlor- β -ketocarbonsäureester bzw. 3-Chlor- β -ketocarbonsäureester mit H_2S in Gegenwart von Chlorwasserstoffakzeptoren (NaOH, tertiäre Amine) in den erfindungsgemässen Verbindungen überführt werden.

Die Verbindungen der Formel I wirken in Schmiermitteln schon in sehr geringen Mengen insbesondere als "Extreme Pressure"- und "Antiwear"-Additive sowie als Aktivatoren (Booster) von Chlorparaffinen in Metallverarbeitungsölen. So zeigen mineralische und synthetische Schmieröle, sowie deren Gemische, welche 0,001 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Schmiermittel, und vorzugsweise 0,2-3 Gew.% einer Verbindung der Formel I oder eines Gemisches solcher Verbindungen enthalten, ausgezeichnete Schmiereigenschaften, welche vor allem in stark

reduzierten Abnutzungserscheinungen der zu schmierenden Reibpartner deutlich werden.

Die in Frage kommenden Schmiermittel sind dem Fachmann geläufig und z.B. im "Schmiermittel-Taschenbuch" (Hüttig Verlag, Heidelberg, (1974) beschrieben. Besonders geeignet sind Mineralöle. Für die Metallverarbeitung besonders geeignete Systeme ("cutting fluids") sind z.B. in J.O. Cookson, An introduction to cutting fluids, TRIBOLOGY INTERNATIONAL (february 1977), SS.5-11, beschrieben.

Die Schmierölformulierung kann zusätzlich noch andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um gewisse Gebrauchs-Eigenschaften zu verbessern, wie Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunkterniedriger, Dispergiermittel/Tenside und andere Verschleisschutz-Additive.

Beispiele für Antioxidantien sind:

- a) Alkylierte und nicht-alkylierte aromatische Amine und Mischungen davon, z.B.:
 Dioctyldiphenylamin, (2,2,3,3-Tetramethyl-butyl)-phenyl- α - und β -naphthylamine, Phenotriazin, Dioctylphenothiazin, Phenyl- α -naphthylamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin.
- b) Sterisch gehinderte Phenole, z.B.:
 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol, 4,4'-Bis-(2,6-diisopropylphenol), 2,4,6-Triisopropylphenol, 2,2'-Thio-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol).
- c) Alkyl-, Aryl- oder Alkaryl-phosphite, z.B.:
 Trinonylphosphit, Triphenylphosphit, Diphenyldecylphosphit.
- d) Ester von Thiopropionsäure oder Thiodiessigsäure, Z.B.:
 Dilaurylthiodipropionat oder Dioctylthiodiacetat.

- e) Salze von Carbamin- und Dithiophosphor-säuren, z.B.:
Antimon-diamyldithiocarbamat, Zink-diamyldithiophosphat.
- f) Kombination von zwei oder mehr Antioxidantien der obigen, z.B.:
ein alkyliertes Amin und ein sterisch gehindertes Phenol.

Beispiele für Metallpassivatoren sind:

- a) für Kupfer, z.B.:
Benzotriazol, Tetrahydrobenzotriazol, 2-Mercaptobenzotriazol,
2,5-Dimercaptothiadiazol, Salicyliden-propylendiamin, Salze von
Salicylaminoguanidin.
- b) für Blei, z.B.:
Sebacinsäurederivate, Chinizarin, Propylgallat.
- c) Kombination von zwei oder mehr der obigen Additive.

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

- a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z.B.:
N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Dodecenyln-
bernsteinsäure-anhydrid.
- b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:
I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloali-
phatische Amine und Amin-Salze von organischen und anorganischen
Säuren, z.B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate.
II. Heterocyclische Verbindungen z.B.: Substituierte Imidazoline
und Oxazoline.
- c) Phosphorhaltige Verbindungen, z.B.:
Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern.
- d) Schwefelhaltige Verbindungen, z.B.:
Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleumsulfonate.
- e) Kombinationen von zwei oder mehr der obigen Additive.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind z.B.:

Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polybutene, Olefin-Copolymere, Styrol-Acrylat-Copolymere.

Beispiele für Stockpunkterniedriger sind z.B.:

Polymethacrylate, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispergiermittel/Tenside sind z.B.:

Polybutenylbernsteinsäure-imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium- und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für andere Verschleisschutz-Additive sind z.B.:

Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte vegetabilische Oele, Zinkdialkylthiophosphate, Tri-tolyl-phosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldisulfide.

Die Verwendung und Wirkung der erfindungsgemässen Schmiermittelzusammensetzungen wird in den folgenden Beispielen näher beschrieben.

Beispiel 1: Mit dem Shell-Vierkugel-Apparat werden folgende Werte bestimmt (Method IP 239/79, Extreme Pressure Properties: Friction and Wear Tests for Lubricants: Four-Ball-Machine):

- 1) I.S.L.: Initial Seizure Load: das ist die Last, bei der der Oelfilm innerhalb einer Belastungsdauer von 10 Sekunden zusammenbricht.
- 2) W.L.: Welding Load: das ist die Last, bei der die 4 Kugeln innerhalb von 10 Sekunden zusammenschweissen.
- 3) W.S.D.: Wear Scar Diameter in mm: das ist der mittlere Verschleissdurchmesser bei einer Belastung von 70 kg bzw. 40 kg während einer Stunde.

Als Basisöl wird ein 150 VG32 Oel, enthaltend 5,0 Gew.% eines handelsüblichen chlorierten Paraffinkohlenwasserstoffs mit 50% Chlorgehalt, 1,0 Gew.% eines Verschleisschutz-Additivs des Triarylphosphat-Typs und 0,5 Gew.% N-Oleylsarcosin (Rost-Inhibitor), bezogen auf die gesamte Oel-Formulierung, verwendet.

Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle angegeben.

Tabelle I

Additiv	Konzentration Gew.%	I.S.L. in N	W.L. in N	W.S.D. in mm
-	-	1000	2000	0,75
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \parallel \quad \parallel \\ \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} $	1,0	1100	3000	0,75

Beispiel 2: Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, dass als Basisöl ein 150 VG 100 Oel ohne Costabilisatoren verwendet wird. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Additiv	Konzentration Gew.%	I.S.L. in N	W.L. in N	W.S.D. in mm
-	-	800	1600	0,85
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \parallel \quad \parallel \\ \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} $	1,0	800	2600	0,6

Beispiel 3:Reichert Test

Die verschleisshemmende Wirkung der erfindungsgemässen Schmiermittelzusammensetzung wird mit einer konventionellen Schmierstoff-Messmaschine bestimmt (H. Reichert, Maschinen- und Apparatebau). Ein Testzylinder von 2 cm Länge und 1 cm Durchmesser wird mit einer Kraft p an ein rotierendes Schleifrad gepresst, das mit konstanter Gleitgeschwindigkeit von 1,7 m/sec (900 U/min) in einem Oelbad dreht. Testkriterium ist die sich dabei ausbildende Verschleisskalotte als Funktion des Reibungswegs.

Testvorbereitungen:

Rad und Prüfkörper werden im Ultraschall in Siedegrenzbenzin und Aceton gereinigt. Anschliessend wird das Rad viermal mit reinem Basisöl eingefahren (Reibweg 100 m). Mit diesem definiert aufgerauhten Schleifring wird unter Standardbedingungen (100 m Reibweg, $p = 14,7$ N) mit reinem Basisöl eine Verschleisskalotte von 36-40 mm² erhalten. Vor dem eigentlichen Test wird dieser Wert jeweils viermal kontrolliert.

Testdurchführung:

Die zu testende Schmiermittelzusammensetzung (Basisformulierung und Additiv) wird unter Standardbedingungen (100 m Reibweg, $p = 14,7$ N) geprüft. Bei wirksamer Zusammensetzung tritt eine markante Verminderung der Verschleisskalotte ein.

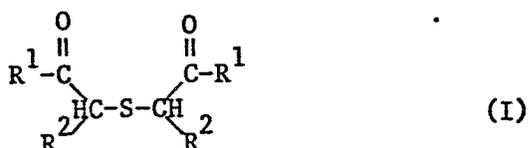
Die Basisformulierung besteht aus einem 150 VG 32 Oel als Basisöl, 5,0 Gew.% eines handelsüblichen chlorierten Paraffinkohlenwasserstoffes mit 50 % Chlorgehalt, 1,0 Gew.% eines Verschleisschutz-Additivs des Triarylphosphat Typs und 0,5 Gew.% N-Oleylsarcosin (Rost-Inhibitor), bezogen auf die gesamte Oel-Formulierung .

Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle angegeben:

Additiv	Konzentration Gew. %	Verschleisskalotte mm ²
-	-	15,7
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \text{H} \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} $	1,0	7,9

Patentansprüche

1. Schmiermittel enthaltend als Additiv eine Verbindung der Formel I



oder ein Gemisch solcher Verbindungen, worin R^1 C_1 - C_{12} Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 Alkyl, C_1 - C_4 Alkoxy oder Halogen substituiertes C_6 - C_{10} Aryl oder eine Gruppe $-\text{OR}^3$ ist, R^2 eine Gruppe $-\text{C}(\text{O})\text{R}^4$ oder $-\text{CN}$ bedeutet, R^3 C_1 - C_{12} Alkyl ist, R^4 R^1 , $-\text{NH}_2$, $\text{NH}(\text{R}^5)$, $-\text{N}(\text{R}^5)_2$, eine Gruppe $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{S}(\text{O})_m-\text{R}^3$, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 und m Null oder 1 bedeuten, oder eine Gruppe $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}^6$ bedeutet, R^5 C_1 - C_{12} Alkyl ist und R^6 R^3 oder $-\text{CN}$ bedeutet.

2. Schmiermittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Additiv eine Verbindung der Formel I enthalten, worin R^1 C_1 - C_4 Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 Alkyl, C_1 - C_4 Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder eine Gruppe $-\text{OR}^3$ ist, R^2 eine Gruppe $-\text{C}(\text{O})\text{R}^4$ ist, R^3 Aethyl, tert.-Butyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl oder 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl bedeutet und R^4 R^1 oder eine Gruppe $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}^3$ ist, wobei R^3 die in diesem Anspruch bereits angegebene Bedeutung hat.

3. Schmiermittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Additiv eine Verbindung der Formel I enthalten, worin R^1 Methyl oder Phenyl ist und R^2 eine Gruppe $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ oder $-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ bedeutet.

4. Schmiermittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Additiv 0,001 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Schmiermittel, einer Verbindung der Formel I enthalten.

5. Verwendung von Verbindungen der Formel I als Additive von Schmiermitteln gemäss Anspruch 1.

6. Verwendung von Verbindungen der Formel I als "Extreme Pressure"- und "Antiwear"-Additive von Schmiermitteln gemäss Anspruch 1.

7. Verwendung von Verbindungen der Formel I als Aktivatoren von Chlorparaffinen in Metallverarbeitungsölen gemäss Anspruch 1.