

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 86810334.2

② Anmeldetag: 24.07.86

(51) Int. Cl.⁴: **C 10 M 135/34**
C 10 M 135/36, C 07 D 331/02
///(C10N30/04,30:06)

③ Priorität: 30.07.85 CH 3291/85

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.02.87 Patentblatt 87/9

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

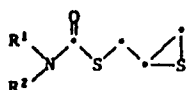
(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

**(72) Erfinder: Camenzind, Hugo, Dr.
Avenue Général-Guisan 42
CH-1700 Fribourg(CH)**

**(72) Erfinder: Dubs, Paul, Dr.
Route des Pralettes 25
CH-1723 Marly(CH)**

54 Additive für Schmiermittelzusammensetzungen.

(57) Schmiermittel, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



(I).

worin R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, werden beschrieben.

Die erfindungsgemäss einsetzbaren N, N-disubstituierten S-Thiiranyl-methylcarbamothioate der Formel I eignen sich besonders als Verschleisschutzmittel sowie Hochdruckzusätze für mineralische und synthetische Schmiermittel.

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

3-15449/+

Additive für Schmiermittelzusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von N,N-disubstituierten S-Thiiranylmethylcarbamoethioaten als Schmiermittelzusätze und Schmiermittelzusammensetzungen, die diese enthalten.

Mineralischen und synthetischen Schmiermitteln werden üblicherweise Zusatzstoffe zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften zugesetzt. Von besonderer Bedeutung sind Additive, welche die zu schmierende Vorrichtung vor Reibungsabnutzung schützen. An solche Additive wird die Anforderung gestellt, dass sie das Lasttragevermögen des Schmiermittels erhöhen, nicht korrodierend auf die zu schmierenden Metallteile wirken und eine gute Hitzebeständigkeit besitzen.

Hierfür werden heute vorzugsweise phosphor- und schwefelhaltige Verbindungen verwendet wie z.B. Dialkyldithiophosphate gemäss der DE-A 2,921,620. Im Hinblick auf die Verwendung von Katalysatoren im Abgassystem von Verbrennungsmotoren soll jedoch der Phosphorgehalt von Schmierölen möglichst tief gehalten werden, damit die Katalysatoren nicht deaktiviert werden (H.S. Gandhi et al., Applied Catalysis 3 (1982), 79-82).

N,N-disubstituierte S-Thiiranylmethylcarbamoethioate und deren Einsatz als Herbizide sind zum Beispiel aus der US-A 3,634,457 bekannt. Eine Verwendung der genannten Verbindungen als Schmiermittel-Additive wurde bis jetzt noch nicht beschrieben.

Man hat nun gefunden, dass N,N-disubstituierte S-Thiiranylmethyl-carbamothioate in mineralischen und synthetischen Schmiermitteln ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich Schutz vor Reibungsabnutzung, Lasttragevermögen und Aschefreiheit aufweisen.

Die Erfindung betrifft daher Zusammensetzungen, enthaltend ein Schmiermittel und wenigstens eine Verbindung der Formel I



worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl, das gegebenenfalls einmal oder mehrmals durch -O- , -S- oder/und -N-
 R_3

unterbrochen sein kann oder/und das gegebenenfalls eine oder mehrere Oxo- oder/und Thionogruppen enthalten kann, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ -Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Hydroxyalkyl, $\text{C}_5\text{-C}_8$ -Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit einer oder zwei $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy-, $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ -Alkoxy-carbonyl- oder/und Nitrogruppen substituiertes Phenyl, Naphthyl, $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -Aralkyl, Furan-2-yl-methyl oder Tetrahydrofuran-2-yl-methyl bedeuten oder R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen einkernigen aliphatisch-heterocyclischen Ring, der ausser dem N-Atom noch ein oder zwei N-, O-oder/und S-Atome als Ringglieder oder/und eine oder zwei Oxo- oder/und Thionogruppen als Substituenten enthalten kann, oder einen unsubstituierten oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituierten Indolinyln-, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinyln- oder 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinylnrest bilden, und R^3 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl ist.

Stehen R^1 und R^2 für $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl, handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Substituenten, zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-, sec.- oder tert.-Butyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1-Methylheptyl, n-Octyl, geradkettiges oder

verzweigtes Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Octadecyl oder Eicosyl. Bevorzugt ist C₁-C₂₀-, insbesondere C₁-C₁₂-, vor allem C₁-C₈-Alkyl.

Alkylsubstituenten R¹ und R², die durch -O-, -N^{R³}- oder/und -S- unterbrochen oder/und mit Oxo- oder/und Thionogruppen substituiert sind, haben vorzugsweise 2-18, insbesondere 3-12, vor allem 3-7 C-Atome. Besonderes zu nennen sind dabei Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxy-, Polyalkoxy- (insbesondere Polyethoxy)alkyl-, Alkylthioalkyl-, Alkylaminoalkyl- und Dialkylaminoalkylreste. Die Oxo- oder Thionogruppen können z.B. auch an einem einem -O-, -N- oder -S-Kettenglied benachbarten C-Atom sitzen, wodurch Alkylketten entstehen, die z.B. durch Ester-, Amid- oder Thioesterfunktionen unterbrochen sind. Beispiele für solche Reste sind etwa solche der Formel -Alkylen-COO-Alkyl, -Alkylen-CON-Alkyl bzw. -Alkylen C(S)O-Alkyl. Die Kettenlänge von Alkylen + Alkyl ist wie vorstehend für den Gesamtalkylrest beschrieben. Bevorzugte Alkylreste mit Heteroatomen sind jene, die wie vorstehend gezeigt Ester- oder Amidfunktionen enthalten, insbesondere aber Alkoxyalkyl (z.B. mit 3-7-C Atomen), Alkoxyalkoxyalkyl bzw. Polyethoxyalkyl, z.B. Polyethoxyethyl.

Als Alkylrest R³ seien beispielsweise erwähnt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-, sec.- oder tert.-Butyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1-Methylheptyl, n-Octyl. Bevorzugt ist R³ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl.

Bei R¹ und R² in der Bedeutung C₂-C₄-Hydroxyalkyl kann es sich zum Beispiel um 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl handeln, wobei 2-Hydroxyethyl bevorzugt ist.

Als C₃-C₂₄-Alkenyl sind R¹ und R² zum Beispiel Allyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl, Octenyl, Decenyl, Dodecenyl oder Oleyl. Bevorzugt ist C₃-C₁₈, insbesondere C₃-C₇-Alkenyl, vor allem Allyl.

Haben R^1 und R^2 die Bedeutung C_3 - C_8 -Cycloalkyl, handelt es sich zum Beispiel um Cyclopentyl, Cyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl oder Cyclooctyl. Hierbei stehen R^1 und R^2 bevorzugt für einen C_5 - C_6 -Cycloalkylrest und besonders bevorzugt für einen Cyclohexylrest.

R^1 und R^2 als ein- oder zweifach mit C_1 - C_{12} -Alkyl- oder C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_{24} -Alkoxycarbonyl oder/und Nitro substituiertes Phenyl, können z.B. 2-, 3- oder 4-Tolyl, Xyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, 3-Methoxyphenyl oder 4-Propoxyphenyl, 3-Carboethoxyphenyl oder 3-Nitrophenyl sein. Insbesondere ist ein solcher Phenylrest nur mit einer Substituentenart substituiert. Ein Alkoxycarbonylsubstituent hat vorzugsweise 2-18, insbesondere 2-12, vor allem 2-5 C-Atome. Vorzugsweise stellen hierbei R^1 und R^2 einfach oder zweifach mit C_1 - C_4 -Alkyl-Resten substituiertes Phenyl dar.

Stehen R^1 und R^2 für einen C_7 - C_{10} -Aralkyl-Rest, kann es sich zum Beispiel um Benzyl, α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl oder 3-(4-Tolyl)propyl handeln. Hierbei ist die Bedeutung Benzyl für R^1 und R^2 bevorzugt.

Bilden R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen aliphatisch-heterocyclischen Ring, so enthalten diese vorzugsweise kein weiteres Heteroatom oder ein zusätzliches N- oder O-Atom als Ringglied oder/und eine oder 2 Oxo-Gruppen. Bevorzugte Ringe sind der Pyrrolidin-, Oxazolidin-, Piperidin-, Imidazolidin-, Morpholin-, Piperazin- 4-Methylpiperazin- oder 4-Ethylpiperazinrest, insbesondere der Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinrest.

Bilden R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder einfach, zweifach oder dreifach mit Methylgruppen substituierten Indolin-, 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin- oder 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinring, so handelt es sich

dabei vorzugsweise um einen unsubstituierten 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinylnrest oder einen 2,2,4-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolinylnrest.

Besonders zu erwähnen sind Schmiermittelzusammensetzungen, die mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_7 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_3 - C_{12} -Alkoxyalkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einem oder zwei C_1 - C_{12} -Alkyl- oder C_1 - C_4 -Alkoxy-Resten substituiertes Phenyl, Naphthyl, C_7 - C_9 -Aralkyl, Furan-2-yl-methyl oder Tetrahydrofuran-2-yl-methyl bedeuten oder R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen aliphatischen-heterocyclischen Ring oder einen Indolinyln-, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinyln- oder 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinylnrest bilden.

Eine Untergruppe der erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthält neben einem Schmiermittel mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_{24} -Alkyl, das gegebenenfalls einmal oder mehrmals durch $-O-$, $-S-$ oder/und $-N-$
 R_3

unterbrochen sein kann oder/und das gegebenenfalls eine oder mehrere Oxo- oder/und Thionogruppen enthalten kann, C_3 - C_{24} -Alkenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einer oder zwei C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, C_2 - C_{24} -Alkoxy-carbonyl- oder/und Nitrogruppen substituiertes Phenyl, Naphthyl, C_7 - C_9 -Aralkyl, Furan-2-yl-methyl oder Tetrahydrofuran-2-yl-methyl bedeuten und R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl ist.

Eine weitere Untergruppe der erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthält neben einem Schmiermittel mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen einkernigen aliphatischen-heterocyclischen Ring oder einen Indolinyln-, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinyln- oder 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinylnrest bilden.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend ein Schmiermittel und wenigstens eine Verbindung der Formel 1, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einem oder zwei C_1 - C_4 -Alkylresten substituiertes Phenyl, Benzyl, Allyl, 2-Methoxyethyl oder 2-Methoxypropyl bedeuten oder R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidiny-, Piperidiny-, Morpholin-, Indolin-, Piperazin-, 4-Methylpiperazin-1-yl, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin- oder 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinrest darstellen.

Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend ein Schmiermittel und wenigstens eine Verbindung der Formel I, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten oder R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidiny-, Piperidiny-, Morpholin- oder 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinrest darstellen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen ein Schmiermittel und mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R^1 Phenyl oder Benzyl und R^2 C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl bedeutet oder R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Piperidin- oder Morphinring bilden.

Beispiele für Verbindungen der Formel I, die in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthalten sein können, sind:

S-Thiiranylmethyl-N,N-dihexyl-carbamothioat,
 S-Thiiranylmethyl-N,N-bis(1-methylethyl)-carbamothioat
 S-Thiiranylmethyl-N,N-bis(3-methylbutyl)-carbamothioat
 S-Thiiranylmethyl-N,N-bis(2-propenyl)-carbamothioat
 S-Thiiranylmethyl-N-cyclopentyl,N-methyl-carbamothioat
 S-Thiiranylmethyl-N-cyclohexyl,N-methyl-carbamothioat
 S-Thiiranylmethyl-N-methyl,N-(tetrahydrofuran-2-yl-methyl)-carbamothioat
 S-Thiiranylmethyl-N-methyl,N-octyl-carbamothioat

S-Thiiranylmethyl-N,N-bis(2-methoxyethyl)-carbamoathioat

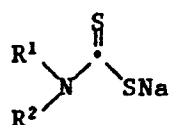
S-Thiiranylmethyl-N-methyl,N-(4-tolyl)-carbamoathioat

S-Thiiranylmethyl-N-methyl,N-benzyl-carbamoathioat

S-Thiiranylmethyl-N-piperidinyl-carbamoathioat

S-Thiiranylmethyl-(4-methylpiperazinyl)-carbamoathioat

Die Verbindungen der Formel I sind bekannt und können zum Beispiel entsprechend der US-A 3,634,457, entweder durch Umsetzung von Dithiocarbamaten der Formel



worin R¹ und R² die angegebene Bedeutung haben, mit Epichlorhydrin oder durch Umsetzung von sekundären Aminen der Formel



worin R¹ und R² die angegebene Bedeutung haben, mit Schwefelkohlenstoff und Epichlorhydrin erhalten werden.

Mit den N,N-disubstituierten S-Thiiranylmethylcarbamoathioaten werden Schmiermittel-Additive bereitgestellt, die sich durch gute Hochdruck- und insbesondere Verschleisschutz-Eigenschaften auszeichnen. Sie wirken ausserdem nicht korrosiv auf die zu schmierenden Metallteile. Die Verbindungen der Formel I wirken schon in sehr geringen Mengen in Schmiermitteln. So zeigen mineralische und synthetische Schmieröle sowie deren Gemische, welche mit 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Schmiermittel, und vorzugsweise mit 0,05 bis 3 Gew.-% einer Verbindung der Formel I ausgestattet sind, ausgezeichnete Eigenschaften, insbesondere Verschleisschutz-Eigenschaften. Die in Frage kommenden Schmiermittel sind dem Fachmann geläufig, und z.B. in "Schmierstoffe und verwandte Produkte" (Verlag Chemie, Weinheim, 1982) beschrieben.

Die erfindungsgemässen Additive sind in mineralischen und synthetischen Schmierstoffen thermostabil; sie sind aschefrei und phosphorfrei. Letzteres ist insbesondere wichtig im Hinblick auf die Verwendung von Schmiermitteln in Verbrennungsmotoren mit Katalysatoren im Abgassystem, die durch Phosphorrückstände schneller altern.

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 als Zusätze zu mineralischen und synthetischen Schmiermitteln.

Die Schmierstoffe können zusätzlich andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um die Grundeigenschaften von Schmierstoffen noch weiter zu verbessern; dazu gehören: Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunkt-erniedriger, Dispergiermittel, Detergentien, sowie weitere Hochdruck-Zusätze und Antiverschleiss-Additive.

Beispiele für phenolische Antioxidantien

1. Alkylierte Monophenole

2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol
2,6-Di-tert-butylphenol
2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol
2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol
2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol
2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol
2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol
2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol
2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol
2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol
2,4,6-Tri-cyclohexylphenol
2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol
o-tert-Butylphenol

2. Alkylierte Hydrochinone

2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol

2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon

2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon

2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol

3. Hydroxylierte Thiodiphenylether

2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol)

2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol)

4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol)

4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol)

4. Alkyliden-Bisphenole

2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol)

2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol)

2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol]

2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol)

2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol)

2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)

2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)

2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-iso-butylphenol)

2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol]

2,2'-Methylen-bis-[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol]

4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol)

4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol)

1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan

2,6-Di-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol

1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecyl-
mercaptobutan

Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat]

Di-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien

Di-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-
methyl-phenyl]-terephthalat.

5. Benzylverbindungen

1,3,5-Tri-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol
Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptopropionsäure-isooctylester
Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiol-terephthalat
1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat
1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-dioctadecylester
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester
Calcium-salz.

6. Acylaminophenole

4-Hydroxy-laurinsäureanilid
4-Hydroxy-stearinsäureanilid
2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-s-
triazin
N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

7. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit

Methanol	Diethylenglycol
Octadecanol	Triethylenglycol
1,6-Hexandiol	Pentaerythrit
Neopentylglycol	Tris-hydroxyethyl-isocyanurat
Thiodiethylenglycol	Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid

8. Ester der β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propion-
säure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit

Methanol	Diethylenglycol
Octadecanol	Triethylenglycol
1,6-Hexandiol	Pentaerythrit
Neopentylglycol	Tris-hydroxyethyl-isocyanurat
Thiodiethylenglycol	Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid

9. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure,
wie z.B.

N,N'-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylen-
diamin

N,N'-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylen-
diamin

N,N'-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

Beispiele für aminische Antioxidantien:

N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin

N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin

N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin

N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin

N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin

N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin

N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin

N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin

N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin

N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin

N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin

4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin

N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin

Diphenylamin

4-Isopropoxy-diphenylamin

N-Phenyl-1-naphthylamin

N-Phenyl-2-naphthylamin

octyliertes Diphenylamin

4-n-Butylaminophenol

4-Butyrylamino-phenol

4-Nonanoylamino-phenol

4-Dodecanoylamino-phenol

4-Octadecanoylamino-phenol

Di-(4-methoxy-phenyl)-amin

2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol

2,4'-Diamino-diphenylmethan

4,4'-Diamino-diphenylmethan

N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan
1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan
1,2-Di-(phenylamino)-propan
(o-Tolyl)-biguanid
Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl)amin
tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamino
Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl-/tert-Octyldiphenyl-
aminen.

Beispiele für Metallpassivatoren sind:

für Kupfer, z.B.:

Triazol, Benztriazol und deren Derivate, 2-Mercaptobenzthiazol,
2,5-Dimercaptothiadiazol, Salicyliden-propylendiamin, Salze von
Salicylaminoguanidin.

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z.B.:

N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat,
Dodecenylnbernsteinsäure-anhydrid, Alkenylnbernsteinsäure-Halb-
ester, 4-Nonylphenoxy-essigsäure.

b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:

I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder
cycloaliphatische 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, Calciumpetroleum-sulfonate.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind z.B.

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

Beispiele für Stockpunkterniedriger sind z.B.:

Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispergiermittel/Tenside sind z.B.:

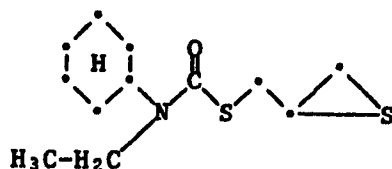
Polybutenylbernsteinsäure-imide, Polybutenylphosphonsäurederivate,
basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für Verschleisschutz-Additive sind z.B.:

Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte pflanzliche Öle, Zinkdialkyldithiophosphate, Tritolyl-phosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldisulfide.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher:

Beispiel 1:

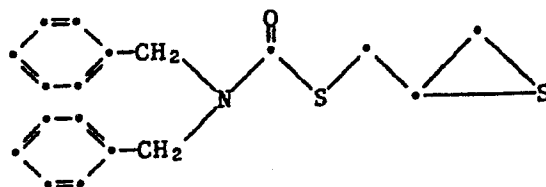


Zu einer Suspension von 24,3 g (0,1 mol) Natrium-N-cyclohexyl,N-ethyl-dithiocarbamat-monohydrat in 200 ml Toluol wird eine Lösung von 8,2 ml (0,1 mol) Epichlorhydrin in 100 ml Toluol zugetropft. Nach Zugabe von 10 ml Methanol geht die klare Lösung in eine Suspension über, wobei die Temperatur von 25°C auf 65°C ansteigt. Zum Ausreagieren wird bei 50°C 30 min. weitergerührt. Dann wird gut mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. 24 g hellgelbes, mittelviskoses Öl werden mit Toluol als Eluiermittel durch 200 g

Silicagel filtriert und eingedampft. Man erhält so 11,7 g S-Thiiranylmethyl-N-cyclohexyl,N-ethyl-carbamothioat (45 % Ausbeute) als farbloses mittellviskoses Oel.

Analyse (%): berechnet:	C 55,56	H 8,16	N 5,40	S 24,72
gefunden:	C 55,56	H 8,09	N 5,37	S 24,37

Beispiel 2:



Zu einer gut gerührten Mischung von 7,8 ml (9,25 g, 0,1 mol) Epichlorhydrin und 6,0 ml (7,6 g, 0,1 mol) Schwefelkohlenstoff werden innerhalb von 1 Std. bei $\leq 30^{\circ}\text{C}$ 19,8 ml (20,3 g, 0,1 mol) Dibenzylamin zugetropft (stark exotherm). Dann wird unter leichtem Vakuum (11-50 Torr) während 1,5 Std. bei 80°C - 90°C weitergerührt.

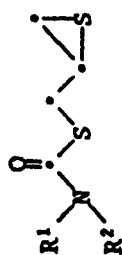
Das dickflüssige Oel wird mit 100 ml Toluol verdünnt und mit 14,0 ml (0,1 mol) Triethylamin versetzt.

Der dicke Brei wird mit weiteren 200 ml Toluol verdünnt und mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, durch 300 g Silicagel filtriert und eingedampft. Man erhält so 25,1 g S-Thiiranylmethyl-N,N-bis(phenylmethyl)-carbamothioat (74 %) als klares, dickflüssiges, hellgelbliches Oel. $n_D^{20} = 1,6186$.

Analyse (%): berechnet:	C 65,62	H 5,81	N 4,25	S 19,46
gefunden:	C 65,54	H 5,84	N 4,24	S 19,62

Beispiele 3-11: Analog zu Beispiel 1 werden weitere Verbindungen hergestellt, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

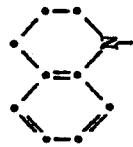
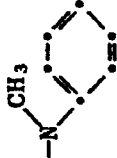
Tabelle 1



Beispiel Nr.		Ausbeute (%)	Eigenschaften	Phys. Daten	Analyse %				(1. Zeile:berechnet 2. Zeile:gefunden)		
					C	H	N	S			
3		48	gelbes dünn- flüssiges Oel	Siedep. 104-8°C (0,1 mm)	55,13 55,38	8,87 8,88	5,36 5,35	24,53 24,11			
4		80	hellgelbes dünn- flüssiges Oel	n _D ²⁰ = 1,5070	64,29 64,43	10,52 10,49	3,75 3,72	17,16 17,05			
5		43	klares, farb- loses dickflüs- siges Oel	n _D ²⁰ = 1,5998	56,88 56,95	5,97 5,94	5,53 5,58	25,31 25,32			
6		54	klares, farb- loses dickflüs- siges Oel	n _D ²⁰ = 1,5890	58,39 58,53	6,41 6,41	5,24 5,29	23,98 23,88			

0211806

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Beispiel Nr.		Ausbeute (%)	Eigenschaften	Phys. Daten	Analyse %		
					C	H	N S
7		37	gelbliches Oel	$n_D^{20} =$ 1,5771	49,74 49,72	6,96 7,00	6,44 6,50 29,50 29,52
8		45	weisses Kristallisat	Schmelzp. 68-70°C	43,81 43,81	5,97 6,04	6,39 6,37 29,24 29,00
9		53	klares, viskoses hellgelbes Oel	$n_D^{20} =$ 1,6370	58,84 58,87	5,70 5,71	5,28 5,28 24,16 24,07
10		62	weisses Kristallisat	Schmelzp. 48-50°C	55,20 55,48	5,47 5,64	5,85 5,92
11		58	weisses Kristallisat	Schmelzp. 68-70°C	56,88 57,03	5,97 6,15	5,53 5,56

0211806

Anwendungsbeispiele 1-11:

Mit dem Shell-Vierkugel-Apparat werden nach der ASTM-Standard-Methode D 2783-81 (extreme pressure and wear lubricant test for oils and greases, four ball-machine) folgende Werte bestimmt:

1. W.L. = Weld load (Schweissslast). Das ist die Last, bei der die 4 Kugeln innerhalb von 10 Sekunden zusammenschweissen.
2. W.S.D. = Wear Scar Diameter in mm: Das ist der mittlere Verschleissdurchmesser bei einer Belastung von 400 N während 1 Stunde.

Als Basisöl wird Catenex® P 941 der Firma Shell verwendet. Die Ergebnisse der Tests sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Additiv aus Beispiel Nr.	Konzentration Additiv (Gew.-%)	W.L. (N)	W.S.D. (mm)
ohne Additiv	-	1 600	0,90
1	1,0 2,5	2 200 2 600	0,55
2	1,0 2,5	2 200 2 400	0,50
3	1,0 2,5	2 200 2 600	0,55
4	1,0 2,5	2 000 2 200	0,60
5	1,0 2,5	2 400 2 600	0,50
6	1,0 2,5	2 200 2 600	0,55
7	1,0 2,5	2 600 3 000	0,55
8	1,0 2,5	2 600 3 000	0,55
9	1,0 2,5	2 200 2 600	0,50
10	1,0 2,5	2 400 3 000	0,50
11	1,0 2,5	2 400 3 000	0,55

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen, enthaltend ein Schmiermittel und wenigstens eine Verbindung der Formel I



worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_{24} -Alkyl, das gegebenenfalls einmal oder mehrmals durch -O-, -S- oder/und -N-
 R_3
 unterbrochen sein kann oder/und das gegebenenfalls eine oder mehrere Oxo- oder/und Thionogruppen enthalten kann, C_3 - C_{24} -Alkenyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit einer oder zwei C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, C_2 - C_{24} -Alkoxy-carbonyl- oder/und Nitrogruppen substituiertes Phenyl, Naphthyl, C_7 - C_{10} -Aralkyl, Furan-2-yl-methyl oder Tetrahydrofuran-2-yl-methyl bedeuten oder R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen einkernigen aliphatisch-heterocyclischen Ring, der ausser dem N-Atom noch ein oder zwei N-, O- oder/und S-Atome als Ringglieder oder/und eine oder zwei Oxo- oder/und Thionogruppen als Substituenten enthalten kann, oder einen unsubstituierten oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituierten Indolinyln-, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinyln- oder 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinylnrest bilden, und R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl ist.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_7 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_3 - C_{12} -Alkoxyalkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einem oder zwei C_1 - C_{12} -Alkyl- oder C_1 - C_4 -Alkoxy-Resten substituiertes Phenyl, Naphthyl, C_7 - C_9 -Aralkyl, Furan-2-yl-methyl oder Tetrahydrofuran-2-yl-methyl bedeuten oder R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen

aliphatischen-heterocyclischen Ring oder einen Indolinyl-, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinylrest bilden.

3. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin R^1 und R^2 in Formel I unabhängig voneinander C_1 - C_{24} -Alkyl, das gegebenenfalls einmal oder mehrmals durch -O-, -S- oder/und $\underset{R_3}{-N-}$ unterbrochen sein kann

oder/und das gegebenenfalls eine oder mehrere Oxo- oder/und Thiono- gruppen enthalten kann, C_3 - C_{24} -Alkenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einer oder zwei C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, C_2 - C_{24} -Alkoxycarbonyl- oder/und Nitrogruppen substituiertes Phenyl, Naphthyl, C_7 - C_9 -Aralkyl, Furan-2-yl-methyl oder Tetrahydrofuran-2-yl-methyl bedeuten und R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl ist.

4. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin R^1 und R^2 in Formel I zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen einkernigen aliphatisch-heterocyclischen Ring oder einen Indolinyl-, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinylrest bilden.

5. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin R^1 und R^2 in Formel I unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einem oder zwei C_1 - C_4 -Alkylresten substituiertes Phenyl, Benzyl, Allyl, 2-Methoxyethyl oder 2-Methoxypropyl bedeuten oder R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidinyl-, Piperidinyl-, Morpholinyl-, Indolinyl-, Piperazinyl-, 4-Methylpiperazin-1-yl, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinylrest darstellen.

6. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin R^1 und R^2 in Formel I unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten oder R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidinyl-, Piperidinyl-, Morpholinyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinylrest darstellen.

7. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin R¹ in Formel I Phenyl oder Benzyl bedeutet und R₂ für C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl steht oder R¹ und R² mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Piperidinyl- oder Morpholinylrest darstellen.

8. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 als Zusätze zu mineralischen und synthetischen Schmiermitteln.

FO 7.3 RI/sm*