

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 214 434
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 86110317.4

22

Anmeldetag: 25.07.86

51

Int. Cl.4: **C10M 141/10** ,
/(C10N30/06,50:00,70:00),(C10-
M141/10,125:00,137:04,137:06,-
137:10)

30

Priorität: 09.09.85 CH 3880/85

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.03.87 Patentblatt 87/12

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71

Anmelder: **LONZA AG**

Gampel/Wallis(CH)

Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**

Klybeckstrasse 141

CH-4002 Basel(CH)

72

Erfinder: **Kristen, Ulrich, Dr.**
Waldshuterstrasse 45
Rheinfelden (Kanton Aargau)(CH)
Erfinder: **Häring, Ulrich, Dr.**
Chrischonaweg 36
Riehen (Kanton Basel-Stadt)(CH)
Erfinder: **Fischer, Francis, Dr.**
Küfermattstrasse 27
Sins (Kanton Aargau)(CH)
Erfinder: **Cron, Alain, Dr.**
Sonnhalde 35
Hildisrieden (Kanton Luzern)(CH)

74

Vertreter: **von Fünér, Alexander, Dr. et al**
Patentanwälte v. Fünér, Ebbinghaus, Finck
Mariahilfplatz 2 & 3
D-8000 München 90(DE)

54

Schmierwirkstoff in pulveriger bis pastöser Form.

57

Verbindungen, erhältlich durch Mischen und/oder, gegebenenfalls gleichzeitiges Mahlen eines vorzugsweise flüssigen Phosphats und einer Festschmierstoffkomponente, wie Graphit, eignen sich vorzüglich als Additive für Schmierstoffe.

EP 0 214 434 A2

Die Festschmierstoffkomponente bzw. deren Mischungen wird insbesondere in Mengen von 50 bis 90 Gew.% angewendet und kann aus der Reihe Graphit, den Bisulfiden und Seleniden des Mo, Nb, Ta, Ti und W, Bornitrid, Bleisulfid, aus den Interkalationsverbindungen von Graphit mit den Metallchloriden NiCl_2 , CoCl_2 , CrCl_3 , YCl_3 , PtCl_4 , RuCl_3 , PdCl_2 , RhCl_3 , AlCl_3 , von Graphit mit den Metallen Co, Ni, Fe, Cu, Rh, Pt, Os, Ru, und den Graphitfluoriden - $(\text{CF}_x)_n$, wobei x grösser als 1 ist, ausgewählt werden.

Die Festschmierstoffkomponente kann sowohl homogen sein, als auch ein Gemisch der genannten Festschmierstoffkomponenten unter sich darstellen.

Zweckmässig wird als Festschmierstoff ein Graphit in Schmierstoffqualität, mit einem Kohlenstoffgehalt von grösser als 85% und vorzugsweise grösser als 90%, und einer Kristallitlänge von L_c von grösser als 50 nm und vorzugsweise grösser als 60 nm, eingesetzt.

Besonders bevorzugte Verbindungen enthalten 5 bis 35 Gew.% der Verbindung $(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$ und 65 bis 95 Gew.% eines Graphits in Schmierstoffqualität mit einem Kohlenstoffgehalt von grösser als 95% und vorzugsweise grösser als 90% und einer Kristallitlänge L_c von grösser als 50 nm und vorzugsweise von grösser als 60 nm.

Die erfindungsgemässen Verbindungen werden derart hergestellt, dass die Festschmierstoffkomponente in Gegenwart des Phosphats durch stetes Vermischen in unmittelbarem Kontakt zueinander stehen, wobei aktive Bruchflächen erzeugt werden können.

Dieses Herstellungsverfahren kann demnach auch einen gleichzeitigen Misch- und Mahlprozess darstellen, wobei zweckmässig neue Bruchflächen an den einzelnen Partikeln der Festschmierstoffkomponente durch eine Misch- und/oder Mahloperation, vorzugsweise in einer Kugelmühle, erzeugt werden.

Als Mühlen, ausser der Kugelmühle, können allgemein Mühlen mit losen Mahlwerkzeugen, Prallzerkleinerungsmaschinen, z.B. Hammermühlen, Prallmühlen, Strahlmühlen, oder im Sinne einer Nassmahlung kann auch ein Walzenstahl angewendet werden.

Es ist auch möglich, die Schmierstoffkomponenten im Sinne einer Nassmahlung in einer der genannten und für eine Nassmahlung geeigneten Mühle zu mahlen, indem das Phosphat gleichzeitig als Mahflüssigkeit dient, oder dass die Mahlung beispielsweise in Gegenwart eines flüssigen Schmierstoffes oder eines Lösungsmittels für das Phosphat ausgeführt wird.

Es kann ferner zweckmässig sein, die Schmierstoffkomponente vorzumischen, z.B. in einem Knetter, und das vorgemischte Produkt, wie beschrieben, einer Mahlung zu unterwerfen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen sind als Zusätze zu Schmierstoffen besonders geeignet und führen zu einer Verbesserung der Hochdruck- und Antiverschleiss-Eigenschaften, ebenso ist auch auf ihre antikorrosive Wirkung hinzuweisen. Ausserdem ist schliesslich die Herstellung von sogenannten Masterbatches möglich.

Die erfindungsgemässen Verbindungen wirken schon in sehr geringen Mengen als Additive in Schmierstoffen. Sie werden den Schmierstoffen in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 6 Gew.%, bezogen auf den Schmierstoff, zugesetzt. Die in Frage kommenden Schmierstoffe sind dem Fachmann geläufig und z.B. in "Schmierstoffe und verwandte Produkte" (Verlag Chemie, Weinheim, 1982) beschrieben. Besonders geeignet sind neben Schmierfetten z.B. Mineralöle, Poly- α -Olefine, Schmierstoffe auf Esterbasis, Phosphate, Glycole und Polyalkylenglycole.

Die Schmierstoffe können zusätzlich andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um die Grundeigenschaften von Schmierstoffen noch weiter zu verbessern; dazu gehören: Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindexverbesserer, Stockpunktniedriger, Dispergiermittel, Detergentien, 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		butan
2,4,6-Tri-cyclohexylphenol		2,6-Di-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol
2-Tert-butylphenol	5	1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecyl-mercaptoputan
2. <u>Alkylierte Hydrochinone</u>		
2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol		Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat]
2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon	10	Di-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien
2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon		Di-(2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl)-terephthalat.
2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol	15	<u>Benzylverbindungen</u>
3. <u>Hydroxylierte Thiodiphenylether</u>		1,3,5-Tri-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol
2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol)	20	Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid
2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol)		3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester
4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol)	25	Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiol-terephthalat
4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol)		1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat
4. <u>Alkyliden-Bisphenole</u>	30	1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat
2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol)		3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-dioctadecylester
2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol)	35	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester-calcium-salz
2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol]		6. <u>Acylaminophenole</u>
2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol)	40	4-Hydroxy-laurinsäureanilid
2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol)		4-Hydroxy-stearinsäureanilid
2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)	45	2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin
2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)		N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester
2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-sec-butylphenol)	50	7. <u>Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-propionsäure</u>
2,2'-Methylen-bis-[8-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol]		-mit ein-oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit
2,2'-Methylen-bis-[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol]	55	
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)-		

Methanol
Octadecanol
1,6-Hexandiol
30 Neopentylglycol
Thiodiethylenglycol

Diethylenglycol
Triethylenglycol
Pentaerythrit
Tri-hydroxyethyl-isocyanurat
Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid

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

10

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

Methanol
5 Octadecanol
1,6-Hexandiol
Neopentylglycol
Thiodiethylenglycol

Diethylenglycol
Triethylenglycol
Pentaerythrit
Tris-hydroxyethyl-isocyanurat
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)-hexamethyldiamin

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

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

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

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

4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin

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

Diphenylamin

4-Isopropoxy-diphenylamin

35 N-Phenyl-1-naphthylamin

N-Phenyl-2-naphthylamin

octyliertes Diphenylamin

40

4-n-Butylamino-phenol

4-Butyrylamino-phenol

45

4-Nonanoylamino-phenol

4-Dodecanoylamino-phenol

4-Octadecanoylamino-phenol

50

Di-(4-methoxy-phenyl)-amin

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

55

2,4'-Diamino-diphenylmethan

4,4'-Diamino-diphenylmethan

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,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-naphthylamin

Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl-/tert-
Octyldiphenylaminen

Beispiele für Metallpassivatoren sind:

für Kupfer, z.B.:

Triazole, Benztriazole, Tetrahydrobenztriazol, 2-
Mercaptobenzthiazol, 2,5-Dimercaptothiadiazol,
Salicyliden-propyldiamin, Salze von Salicyl-ami-
noguanidin.

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

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

N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naph-
thenat, Dodecenylnbernsteinsäure-anhydrid, Alkenyl-
bernsteinsäurehalbester, 4-Nonylphenoxy-es-
sigsäure.

b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:

I. Primäre, sekundäre oder tertiäre
aliphatische oder cycloaliphatische Amine und
Amin-Salze von organischen und anorganischen
Säure, 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, Polybutenyl-
phosphonsäurederivate, basische Magnesium-,
Calcium- und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für Verschleisschutz-Additive sind z.B.:

Schwefel, Schwefel und/oder Phosphor
und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie
z.B. geschwefelte pflanzliche Öle, Zinkdialkyldi-
thiophosphate, Tritolyl-phosphat, chlorierte Paraf-
fine, Alkyl- und Aryldisulfide.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren
Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1

Es wurden 8 kg Graphit (99.9% Kohlenstoffge-
halt, Kristalllänge L_c von grösser als 100 nm) und
4 kg Phosphat der Formel $(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P(S)-S-CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ in einem Knet-
er bis zur Homoge-
nität vorgemischt und danach wurde das Gemisch
in eine Kugelmühle übergeführt. Das Mahlen er-
folgte über einen Zeitraum von 30 Minuten. Es
konnte dann der Mühle eine leicht pastöse Masse
entnommen werden.

Als Testmatrix für die Wirksamkeit der erfin-
dungsgemässen Verbindung wurde ein Basisfett
der Konsistenz NLGI2 (Lithium-12-Hydroxystearat)
verwendet.

Es wurden Schmierstoffe, enthaltend jeweils 2
Gew.% und 6 Gew.% des erfindungsgemässen
Schmierwirkstoffes im Basisfett vorbereitet und ver-
schiedenen Messungen unterzogen.

Beispiel 2

Mit dem Shell-Vierkugel-Apparat (IP 239/73 "Extreme pressure and wear lubricant test for oils and greases" Four-Ball machine) wurde folgender Wert bestimmt:

W.L. = Weld load (Schweislast). Das ist die Last, bei der die 4 Kugeln innerhalb von 10 Sekunden zusammenschweissen.

Schmierstoff		WL [N]	
Vergleich:	Basisfett	1600	
		Zusatz zum Basisfett	
		2 Gew. %	6 Gew. %
	Basisfett + Graphit	1800	2800
	Basisfett + Phosphat aus Beispiel 1	2000	3000
Erfindungsgemäss:	Basisfett + Schmier- wirkstoff aus Beispiel 1	2200	3600

Ansprüche

1. Verbindungen, erhältlich durch Mischen und/oder Mahlen eines Phosphats und einer Festschmierstoffkomponente.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, erhältlich durch Mischen und gleichzeitiges Mahlen eines Phosphates und einer Festschmierstoffkomponente.

35

3. Verbindungen gemäss Anspruch 1 oder 2, erhältlich aus 10 bis 50 Gew.% eines Phosphats und 50 bis 90 Gew.% einer Festschmierstoffkomponente.

40

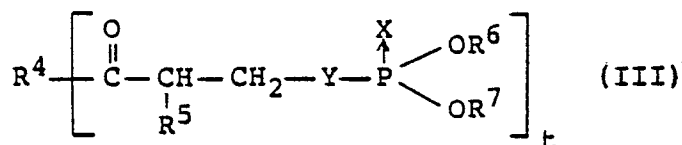
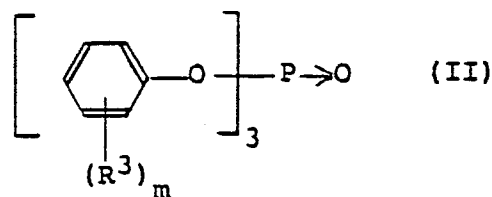
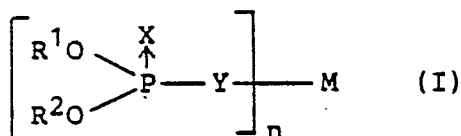
4. Verbindungen gemäss Anspruch 1 oder 2, erhältlich aus einem flüssigen Phosphat.

5. Verbindungen gemäss Anspruch 3 und/oder 4, erhältlich aus einem Phosphat der allgemeinen Formeln I, II oder III

45

50

55



worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_{25} Alkyl oder unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C_1 - C_8 Alkylgruppen substituiertes phenyl oder Naphthyl sind, X und Y unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, R^3 C_1 - C_8 Alkyl ist, R^4 ein Alkoxyrest ist, der sich von einem aliphatischen C_2 - C_{20} Alkohol mit 1 bis 4 Hydroxygruppen ableitet, R^5 Wasserstoff oder C_1 - C_3 Alkyl ist, R^6 und R^7 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} Alkyl, C_5 - C_8 Cycloalkyl oder unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C_1 - C_8 Alkylgruppen substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeuten, M ein Metallkation oder Ammonium ist, n eine ganze, der Wertigkeit des Kations M entsprechende Zahl ist und t eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, welche der Funktionalität des Alkohols entspricht, von welchem sich der Rest R^4 ableitet, und m 0 bis 3 bedeutet.

6. Verbindungen gemäss Anspruch 5, welche sich von einem Phosphat der Formel I ableiten.

7. Verbindungen gemäss Anspruch 5, welche sich von einem Phosphat der Formel II ableiten.

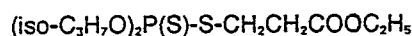
8. Verbindungen gemäss Anspruch 5, welche sich von einem Phosphat der Formel III ableiten.

9. Verbindungen gemäss Anspruch 8, welche sich von $(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P(S)}\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ableiten.

10. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1-9, erhältlich aus einer oder mehreren Festschmierstoffkomponenten aus der Reihe Graphit, Bisulfide und Selenide des Mo, Nb, Ta, Ti und W, Bornitrid, Bleisulfid, den Interkalationsverbindungen von Graphit mit den Metallchloriden NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_3 , CuCl_2 , CrCl_3 , YCl_3 , PtCl_4 , RuCl_3 , PdCl_2 , RhCl_3 , AlCl_3 , von Graphit mit den Metallen Co, Ni, Fe, Cu, Rh, Pt, Pd, Ru, und von Graphitfluoriden $(\text{CF}_x)_n$, wobei x grösser als 1 ist.

11. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1-10, erhältlich aus Graphit in Schmierstoffqualität, mit einem Kohlenstoffgehalt von grösser als 85% und einer Kristallitlänge L_c von grösser als 50 nm.

12. Verbindungen gemäss Anspruch 1. oder 2, erhältlich aus 5 bis 35 Gew.% der Verbindung



und 65 bis 95 Gew.% eines Graphits in Schmierstoffqualität mit einem Kohlenstoffgehalt von grösser als 85% und vorzugsweise grösser als 90% und einer Kristallitlänge L_c von grösser als 50 nm, vorzugsweise grösser als 60 nm.

13. Verbindungen gemäss Anspruch 1 oder 2, erhältlich aus 10 bis 50 Gew.% Phosphat und 50 bis 90 Gew.% einer Festschmierstoffkomponente, wobei die Festschmierstoffkomponente unter Ausbildung aktiver Bruchflächen mit dem Phosphat vermischt und/oder zweckmässig gemahlen, vorzugsweise gemischt und gleichzeitig gemahlen wird.

14. Verbindungen gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die neuen Bruchflächen durch eine Misch- und Mahloperation in einer Kugelmühle erzeugt werden.

15. Verfahren zur Herstellung von Schmierstoffen in pulveriger bis pastöser Form für Schmieröle und Schmierfette, dadurch gekennzeichnet, dass 10 bis 50 Gew.% Phosphat und 50 bis 90 Gew.% mindestens einer Festschmierstoffkomponente in einer Misch- und/oder Zerkleinerungsvorrichtung in gegenseitigen Kontakt gebracht werden.

Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphat und die Festschmierstoffkomponenten in einer Misch- und/oder Zerkleinerungsvorrichtung in gegenseitigen Kontakt gebracht werden, wobei unter Ausbildung stets neuer Bruchflächen an den einzelnen Partikeln der Festschmierstoffkomponenten die Bestandteile innig vermischt werden.

17. Schmierstoff, enthaltend Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1-9.