(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 286 140 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **07.09.94**

(51) Int. Cl.[5]: **C10M 169/04**, C10M 141/10, //(C10M169/04,101:02,101:04, 105:06,105:18,105:36,105:38, 107:08,107:28,107:34,129:16, 135:18)

(21) Anmeldenummer: **88105726.9**

(22) Anmeldetag: **11.04.88**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(54) **Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat.**

(30) Priorität: **10.04.87 DE 3712134**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.10.88 Patentblatt 88/41

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.09.94 Patentblatt 94/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
FR-A- 1 543 830
FR-A- 2 194 770
FR-A- 2 540 104

(73) Patentinhaber: **MAX GRILL Ges.mbH**
Wipplinger Strasse 31
A-1010 Wien 1 (AT)

(72) Erfinder: **Froeschmann, Erasmus, Dr.**
Heinrich-Drewes-Strasse 10a
D-2800 Bremen 61 (DE)

(74) Vertreter: **Hartmann, Günter, Dr. Dipl.-Chem.**
Pienzenauerstrasse 2
D-81679 München (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 286 140 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein neues Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat auf der Basis von Mineralöl und/oder Syntheseöl mit verbesserten Schmiereigenschaften, insbesondere verbesserten Lasttrage-,Gleit- und Korrosionsschutzeigenschaften.

Während der letzten Jahrzehnte wurden zahlreiche Verfahren und Schmierstoffsysteme entwickelt, um bei bewegten Maschinenteilen die Reibung und den Verschleiß zu mindern,somit Energie und Ersatzteilkosten zu senken und die Lebensdauer der Schmierstoffe und Werkstoffe zu verlängern. Als idealer Schmierstoff gilt dabei der "Lifetime Lubricant", der auch den immer drängender werden ökologischen Forderungen entgegenkommt.

Auf dem Wege zu Langzeit- und Hochleistungs-Schmierstoffen, Schmiersystemen und-Schmierverfahren wurde in der ersten Stufe die sogenannte chemische Verschleißschmierung entwickelt. Mit ihrer Hilfe konnte durch Aufbringung chemisch reaktiver Deckschichten auf Oberflächen oder durch Einbringung chemisch reaktiver Verbindungen in Grundschmiermittel der Metall-Metall-Kontakt durch Salzbildung an den Oberflächen der Mikrogebirge bewegter Teile weitgehend unterbunden werden. Auf diese Weise konnte das Festfressen der Maschinenteile verhindert werden. Gleichzeitig wurde aber der laufende Verschleiß durch Abscherung der Salzschichten bei der Bewegung der Metallteile gegeneinander gefördert. Die Lebensdauer der Werkstoffe blieb daher verhältnismäßig kurz. In einer weiteren Stufe wurden Festschmierstoffe entwikkelt, die zwischen die bewegten Metallteile eingebracht wurden, wie z.B. Graphit, MoS_2, TiO_2, $Ca_3(PO_4)_2$, Teflon und dgl., die als schmierfähige Deckschichten, Suspensionen, Pasten oder Fette eingebracht wurden. Dadurch wurden die Reibpartner besser voneinander getrennt und ihre Belastbarkeit erhöht. Bei zentripetalen Bewegungen höherer Umfangsgeschwindigkeit und bei höherer Temperatur trennen sich jedoch die Festschmierstoffe und Trägermedien über kurz oder lang voneinander aufgrund ihrer unterschiedlichen spezifischen Dichten. Der Langzeitschmierung waren dadurch Grenzen gesetzt. In einem weiteren Schritt gelang es, aus in einem Schmierstoff gelösten chemischen Komplexen heraus geeignete Metallkationen auf reibende Oberflächen während des Betriebs aufzubringen. Sie bilden dort unter Druck und Temperatur der Reibpartner Eutektikas mit den Metallrandschichten, welche die Rauheitstäler glättend auffüllen und die Rauheitsspitzen zum Teil tribochemisch, zum Teil mikroplastisch abflachen. Der anionische Teil der metallorganischen Verbindungen bildet in situ schmier- und und haftfähige Reaktionsschichten auf den frisch umgeformten eutektoiden Reibflächen

Neben einer noch zu langen Einlaufphase, einem zu hohen Reibungskoeffizienten und Abrieb hat sich bei diesen Schmiersystemen die Steuerung des Reaktionsablaufes als problematisch erwiesen. Entweder gelangte man zu werkstoffunabhängigen Eutektikas und Reaktionsschichten, die eine Feinabtragung herstellungsbedingter Werkstoffunebenheiten in engen Passungen nicht mehr ausreichend vornahmen, so daß an diesen Stellen Überlastungsbereiche entstanden, die zu späteren Metallausbrüchen an den Gleitflächen führten, oder es wurde die aggressive Komponente der metallorganischen Verbindungen verstärkt und damit geriet man wieder in die Phase chemischer Verschleißschmierung mit einer zu hohen Abtragungsrate und somit zu kurzer Lebensdauer.

Aus der DE-PS 941 678 sind beispielsweise Schmieröle mit einem Gehalt an löslichen Umsetzungsprodukten von Phosphorpentasulfid mit flüssigen oder festen aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder Terpenkohlenwasserstoffen bekannt. Aus der DE-PS 923 984 ist ein Schmieröl bekannt, das metallhaltige Alkylphenolsulfidester in Kombination mit Zinksulfonaten enthält. Aus der DE-AS 1 444 892 ist ein Schmieröl bekannt, das ein Salz aus einem aromatischen Zinkdithiophosphat und einem Zinkcarbonsäuresalz in Gegenwart von Wasser enthält. Während die beiden erstgenannten Produkte Schmieröldetergentien darstellen, soll das letztgenannte Produkt die Korrosion von Silberlagerflächen verhindern. Aus der DE-AS 1 296 730 ist ein Schmieröl bekannt, das ein Salz einer substituierten Bernsteinsäure enthält, gegebenenfalls zusammen mit einem Salz einer alkylierten oder veresterten Phosphorsäure. Dabei handelt es sich um ein Antioxidationsmittel mit Detergenswirkung. Aus der DE-AS 1 271 878 ist eine Kombination von Dithiophosphat und Dithiophosphinatsalzen bekannt. Aus der DE-OS 15 94 555 sind Schneidöle mit einem Gehalt an freiem Schwefel, einem Dialkyldithiophosphat und einem chlorierten Kohlenwasserstoff bekannt. Aus der US-PS 3 462 367 sind Schmieröle mit einem Gehalt an Zink- oder Antimondithiocarbamat bekannt. Aus der US-PS 2 758 087 sind Schmieröle bekannt, die eine Schwefel-Phosphor-Verbindung enthalten, die durch Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit einem Olefin bei höherer Temperatur erhalten wird und die Zinkphthalat enthält. Alle diese bekannten Schmierölzusätze genügen den heutigen Anforderungen nicht mehr, insbesondere führen sie zu starken oxidischen Ablagerungen im Bereich der Schmierstelle und verursachen einen zu hohen Abrieb. Aus der US-PS 2 734 865 ist es bekannt, ein Schmieröladditiv zu verwenden, das aus einem Dithiophosphat der Erdalkalisalze in Kombination mit einem komplexen Umsetzungsprodukt aus Phosphorsulfiden, Tallölfettsäurealkoholestern, Zinkchlorid und Bariumhydroxid gebildet

wird. Die damit erzielbaren Reibbeiwerte und Abriebswerte sind jedoch für die heutigen Anforderungen zu hoch, darüber hinaus ist ihr Flächenpressungswert zu niedrig. Aus der US-PS 2 734 864 sind ferner Schmieröladditive bekannt, die aus einem Dithiophosphat der Erdalkalisalze in Kombination mit einem komplexen Umsetzungsprodukt aus Phosphorsulfiden, Wollfett und Alkoholestern gebildet werden. Das undefinierte Produkt enthält beträchtliche Mengen an Barium und Zink. Ein solches Schmieröladditiv ist schon wegen seines unerträglichen Geruches, der auch die damit in Kontakt kommenden Personen gesundheitlich gefährdet, in der Praxis nicht verwendbar. Aus der DE-PS 1 954 452 sind Schmiermittel auf der Basis von Mineralöl- oder Syntheseöl bekannt, die neben dem Mineral- oder Syntheseöl als Zusätze einen Ester einer epoxidierten Fettsäure mit 10 bis 18 C-Atomen mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, ein Alkyl-, Aralkyl- oder Aryldithiophosphat von Zink, Blei, Zinn, Wolfram, Molybdän, Niob oder Lanthan und gegebenenfalls eine Schwefelphosphorverbindung enthalten.Aus der DE-PS 2 108 780 sind Schmiermittel auf der Basis von Mineral- oder Syntheseöl bzw. Schmiermittelkonzentrate bekannt, die neben einem mit Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen veresterten Blei-, Wolfram-, Molybdän und/oder Vanadindithiophosphat noch mindestens eine Zinkdialkyldithiophosphat- und eine metallfreie Schwefel-Phosphor-Verbindung enthalten. Auch diese zuletzt genannten Schmiermittel, die eine weit verbreitete Anwendung gefunden haben, genügen den Anforderungen, die an moderne Langzeit- und Hochleistungsschmierstoffe gestellt werden, nicht mehr in allen Belangen. Ihr Reibungskoeffizient und Abrieb liegen zu hoch, ihre Lagerbeständigkeit ist unzureichend, im Langzeiteinsatz zeigt sich eine zu hohe Reklamationsquote im schmiertechnischen Bereich

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein neues Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat auf der Basis von Mineral- oder Syntheseöl zu schaffen, das hinsichtlich Seiner Schmierereigenschaften, insbesondere seiner Reib- Und Verschleißeigenschaften, weiter verbessert ist , somit den Energie- und Ersatzteilbedarf spürbar verringert und damit auch den höchsten gestellten Anforderungen gerecht wird.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß überraschenderweise gelöst werden kann, durch ein Schmiermittel, bzw. Schmiermittelkonzentrat, nach Anspruch 1.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrate weisen gegenüber den bekannten Schmiermitteln bzw. Schmiermittelkonzentraten wesentlich verbesserte Eigenschaften, insbesondere in bezug auf Reibung und Verschleiß und somit einen erniedrigten Energie- und Ersatzteilbedarf, auf. Es wird angenommen, daß dies darauf zurückzuführen ist, daß bei ihrer Verwendung im Reib- und Gleitbereich metallische Glasflächen aus amorph erstarrten Metallschmelzen, die keine Metallkristallgitterstrukturen mehr aufweisen, entstehen. Die glasartigen glatten Reib- und Gleitflächen, die mit dem erfindungsgemäßen Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat vermutlich erzeugt werden, verbessern deutlich den gesamten Schmiervorgang, da der Reibkoeffizient und mit ihm der Abrieb, die Oxidation und die Korrosion erheblich gesenkt werden. Auch der sogenannte Passungsrost wird durch das erfindungsgemäße Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat verhindert. Hinzu kommt, daß die erfindungsgemäßen Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrate außerordentlich umweltfreundlich sind, da sie kein Blei, kein geschwefeltes Walspermöl und kaum Phosphor enthalten. Dies haben Fischtests und Bakterienwachstumstests, die mit den erfindungsgemäßen Schmiermitteln bzw. Schmiermittelkonzentraten durchgeführt wurden, gezeigt. Außerdem wurde festgestellt, daß sie schon innerhalb von 3 bis 4 Monaten in normaler Erde zu 60 % biologisch abbaubar sind, so daß sie auch als außerordentlich umweltverträglich bezeichnet werden können. Sie sind besonders gut geeignet für die Verwendung in komokinetischen Gelenken für Fahrzeuge, d.h. kleinenGelenkenmit einer hohen Drehzahl und einer hohen Belastung, und sie kommen dem als idealen Schmierstoff angesehenen "Lifetime Lubricant" wesentlich näher als alle bisher bekannten Schmiermittel. Hinzu kommt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten, quartäre Kohlenstoffatome enthaltenden Polyoläther-Verbindungen thermisch sehr stabil sind und daher hohe Betriebstemperaturen von bis zu 300 °C erlauben. Sie eröffnen daher die Möglichkeit zur Lebensdauerschmierung höchst belasteter Motoren, Turbinen, Wälzlager, Gleichlaufgelenke und anderer Hochleistungsmaschinenelemente.

Unter dem hier verwendeten Ausdruck "Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat auf der Basis von Mineral- und/oder Syntheseöl" sind sowohl Schmieröle als auch Schmierfette auf Mineral- und/oder Syntheseölbasis zu verstehen.

Unter quartäre Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen sind hier solche Verbindungen zu verstehen, in denen die vier Hauptvalenzen mindestens eines Kohlenstoffatoms je Molekül mit vier Kohlenstoffatomen besetzt sind. Solche Verbindungen sind mono-, di- und trimere Pentaerythritäther, andere Polyoläther, Pentaerythritethoxyäther sowie Telomersäurepentaerythritäther und die entsprechenden ethoxylierten Äther.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrate weisen gegenüber den bekannten Schmiermitteln bzw. Schmiermittelkonzentraten deutlich verbesserte Eigenschaften auf, wie die weiter unten folgenden Beispiele zeigen. Die durch den erfindungsgemäßen Schmierstoff erzeugten glasartigen glatten Reib- und Gleitflächen ersparen Antriebsernergie und erniedrigen den Reibungskoeffizienten per se und

durch Aufbau eines sehr haftfesten Grenzschmierfilms, der eine elastohydrodynamische Schmierung auch bei punktförmiger Belastung ermöglicht. Hierdurch wird die Reibtemperatur von Schmierstoff und Schmierstelle herabgesetzt, die Oxidationsbeständigkeit beider verlängert und die metallischen Reibungspartner weniger spezifisch wechsellast-und temperaturbeansprucht.

Insgesamt werden durch diese Effekte der Verschleiß außerordentlich erniedrigt und die Lebensdauer der Reibpartner und des Schmierstoffs deutlich erhöht. Erfindungsgemäß werden diese Verbesserungen innerhalb eines sehr breiten Viskositätsbereiches erzielt, so daß nunmehr auch Öle mit niedriger Viskosität dort verwendet werden können, wo bisher hohe oder mittlere Viskositätsgrade als unbedingt erforderlich angesehen wurden, beispielsweise bei Getrieben, Differentialgetrieben oder Turbinenuntersetzungsgetrieben. Auch erlaubt die thermische Beständigkeit des erfindungsgemäßen Schmiermittels bzw. Schmiermittelkonzentrats seine Verwendung an Schmierstellen hoher Betriebstemperatur, beispielsweise in Dieselmotoren und Flugturbinen.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält das Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat als Komponente (b) Mono-, Di- oder Tripentaerythrit, dessen alkoholische Hydroxylgruppe(n) durch eine unverzweigte oder verzweigte Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, veräthert oder ethoxyveräthert ist (sind).

Gemäß der Erfindung enthält das Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat zusätzlich eine Komponente mit mindestens einer freien Hydroxylgruppe.

Das erfindusngsgemäße Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat enthält die Komponente (b) gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 12 Gew.-%, speziell von 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mineral- und/oder Syntheseöls.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat als Komponente (b) ein Äther- und/oder ethoxyliertes Ätherderivat von Mono-, Di- oder Tripentaerythrit und/oder einen Telomersäurepentaerythritäther oder ein ethoxyliertes Derivat davon.

Als Grundöl enthält das erfindungsgemäße Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat vorzugsweise Rüböl, Naturöl und/oder ein Syntheseöl mit einer Viskosität in dem Bereich von 1,0 mPa.s bei 20 °C bis 2.10^6 mPa.s bei 20 °C. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Mineralöls mit einer Viskosität von 1,0 mPa.s bei 20 °C bis 540 mPa.s bei 50 °C als Naturöl sowie die Verwendung eines aromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäureesters, insbesondere Poly-α-olefin-dicarbonsäureesters, speziell -butylesters, mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 3000, vorzugsweise von Phthalsäurediisodecylester, Trimethyladipinsäuredidecylester und Sebacinsäuredioctylester, eines Polyisobutylens mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 100 000 und einer Viskosität von 200 bis 43 000 mPa.s bei 100 °C, eines Polymethacrylats mit einer. Viskosität von 1000 mPa.s bei. 100 °C, eines nicht-wasserlöslichen Polyglykols mit einer \Viskosität von 5 bis 60 mPa.s bei 100 °C, eines Isoparaffinöls und/oder Alkylbenzols mit einem Flammpunkt von über 50 °C und einer Viskosität im Bereich von 1,0 mPa.s bei 20 °C bis 2 000 000 mPa.s bei 20 °C und eines Telomersäureesters, vorzugsweise eines Neopentylglykol- oder Trimethylolpropanesters der Telomersäure.

Als weiteren Zusatz enthält das erfindungsgemäße Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat vorzugsweise einen Schwefelträger, insbesondere ein Thiazol, mindestens ein Metalldialkyldithiocarbamat und/oder ein Metalldialkyldithiophosphat und/oder einen Phosphorträger, insbesondere ein Organnophosphit, vorzugsweise ein Dialkylarylphosphit, speziell Didecylphenylphosphit oder Didodecylphenylphosphit, und/oder ein Metalldialkyldithiophosphat.

Der Schwefelträger ist vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 3 Gew.-%, in dem Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat enthalten, während es den Phosphorträger vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, speziell von 0,5 bis 2 Gew.-%, enthält.

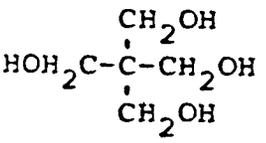
Als weitere übliche Zusätze kann das erfindungsgemäße Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung übliche Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, Detergentien, Dispergiermittel, Antischaummittel und/oder Viskositätsindexverbesserer enthalten.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

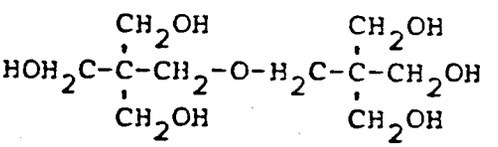
Zu den erfindungsgemäß verwendeten Polyoläther-Verbindungen mit mindestens einem quartären Kohlenstoffatom im Molekül gehören die folgenden Verbindungen:

a) Äther und ethoxylierte Äther von Mono-, Di-und Tripentaerythrit.

Der ihnen zugrunde liegende Mono- und Dipentaerythrit hat die Struktur:



Monopentaerythrit



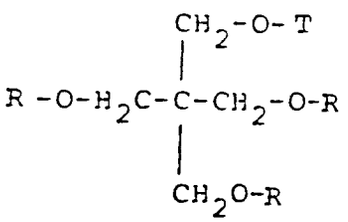
Dipentaerythrit

in denen die Hydroxylgruppen teilweise oder vollständig veräthert sind, deren Äthergruppen vorzugsweise gerade oder verzweigte Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 12, Kohlenstoffatome darstellen.

Diese Verbindungen lassen sich leicht herstellen und zahlreiche Vertreter dieser Verbindungen sind im Handel erhältlich.

Beispiele für geeignete Pentaerythritäther sind Pentaerythrit-monohexyläther, Pentaerythrit-monooctyläther, Pentaerythrit-monononyläther, Pentaerythrit-monodecyläther, Pentaerythrit-monododecyläther, Pentaerythrit-monomyristyläther, Pentaerythrit-monohexadecyläther, Pentaerythrit-monostearyläther, Pentaerythrit-monooleyläther, Pentaerythrit-monoisostearyl- und -isopalmitinsäureäther; die entsprechenden Dihexyl-, Dioctyl-, Dinonyl-, Didecyl-, Didodecyl-, Dimyristyl-, Dihexadecyl-, Distearyl-, Dioleyl-, Diisostearyl- und Diisopalmitinsäureäther des Pentaerythrits; die entsprechenden Trihexyl-, Trioctyl-, Trinonyl-, Tridecyl-, Tridodecyl-, Trimyristyl-, Trihexadeyl-, Tristearyl-, Trioleyl-, Triisostearyl- und Triisopalmitinsäureäther des Pentaerythrits, sowie die entsprechenden Tetrahexyl-, Tetraoctyl-, Tetranonyl-, Tetradecyl-, Tetradodecyl-, Tetramyristyl-, Tetrahexadecyl-, Tetrastearyl-, Tetraoleyl-, Tetraisostearyl- und Tetraisopalmitinsäureäther des Pentaerythrits.

b) Pentaerythrittelomersäurederivate mit der folgenden Grundstruktur



worin bedeuten:
T = Telomer,
R = T oder Alkyl.

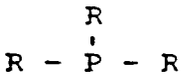
Bei Telomersäuren handelt es sich bekanntlich um Verbindungen mit verhältnismäßig hohen Molekulargewichten und langkettigen, sternartig verzweigten Strukturen, die auf übliche Weise veräthert werden können und deren Äther wertvolle Schmierstoffe darstellen.

Erfindungsgemäß verwendbare Mineralöle sind alle üblichen Mineralöle vom Isoparaffinöl mit einer Viskosität von 1,0 mPa.s bei 20 °C über dünnes Spindelöl mit einer Viskosität von 12 mPa.s bei 20 °C bis zu hochviskosem Brightstock und Zylinderöl mit einer Viskosität von 540 mPa.s bei 50 °C.

Viele der erfindungsgemäß verwendbaren Syntheseöle sind im Handel erhältlich, beispielsweise von der Firma BP unter der Handelsbezeichnung "Hyvis 10" (ein Polyisobutylen mit einer Viskosität bei 100 °C von 200 mPa.s), "Hyvis 200" (ein Polyisobutylen mit einer Viskosität bei 100 °C von 4300 mPa.s) und "Hyvis 2000" (ein Polyisobutylen mit einer Viskosität bei 100 °C von 43 000 mPa.s), Viscoplex 4-95 der

Firma Röhm. (ein Polymethacrylat) mit einer Viskosität von 1000 mPa.s bei 100 °C , Ucolub N9 mit einer Viskosität von 5,7 mPa.s bei 100 °C, Ucolub N36A mit einer Viskosität von 18 mPa.s bei 100 °C, Ucolub N 120A mit einer Viskosität von 55 NPa.s bei 100 °C (alles nicht-wasserlösliche Polyglykole) der Firma Union Carbide, sowie "Isopar J" der Firma Esso (ein Isoparaffinöl)mit einer Viskosität bei 20 °C von 1,0 mPa.s .

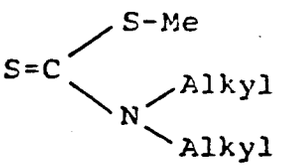
Bei den erfindungsgemäß als Phosphorträger verwendbaren Organophosphorverbindungen handelt es sich um Verbindungen der Formel



worin R jeweils eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder in o- oder p-Stellung durch einen niederen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituierte Phenylgruppe bedeuten.

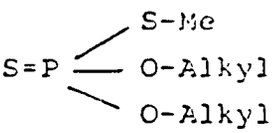
Bevorzugte Beispiele für Organophosphorverbindungen der obengenannten Formel sind Monodecyldiphenylphosphit, Didecylphenylphosphit, Triphenylphosphit, Dioctyl-phenylphosphit, Dihexyl-phenylphosphit, Diisodecyl-phenylphosphit, Diisooctyl-phenyl-phosphit, Didecyl-o-methylphenylphosphit und Didecyl-p-methylphenylphosphit.

Bei den erfindungsgemäß als Schwefelträger verwendbaren Metalldialkyldithiocarbamaten handelt es sich um Verbindungen der Formel



worin Me ein Metall aus der Gruppe Kupfer, Silber, Zink, Cadmium, Bor, Titan, Zirkonium, Zinn, Blei, Vanadin, Tantal, Antimon, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Kobalt und Nickel, vorzugsweise Bor, Nickel, Kobalt oder Molybdän, bedeutet.

Bei den erfindungsgemäß sowohl als Schwefelträger als auch als Phosphorträger verwendbaren Metalldialkyldithiophosphaten handelt es sich um Verbindungen der Formel



worin Me für ein Metall aus der Gruppe Kupfer, Silber, Zink, Cadmium, Bor, Titan, Zirkonium, Zinn, Blei, Vanadin, Tantal, Antimon, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Kobalt und Nickel, vorzugsweise für Zink, Nickel, Titan, Vanadin, Molybdän, Wolfram und Mangan, steht.

Die Alkylgruppe in der obengenannten Metalldialkyldithiocarbamaten und Metalldialkyldithiophosphaten enthält jeweils vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatome, so daß die genannten Metallsalze in den handelsüblichen Grundölen noch löslich sind. Zu Beispielen für besonders vorteilhafte Alkylgruppen gehören dien-, i- und tert-Butylgruppe, die n- und i-Amylgruppe, die n- und i-Hexylgruppe, die n- und i-Heptylgruppe und die 2-Ethylhexylgruppe. Ganz besonders bevorzugt sind die i-Butylgruppe, die n- und i-Amylgruppe und die 2-Ethylhexylgruppe.

Beispiele für erfindungsgemäß mit besonderem Vorteil verwendbare Metalldialkyldithiocarbamate sind folgende: Kupferdialkyldithiocarbamate und Kupferbisdialkyldithiocarbamate; Silberdialkyldithiocarbamate; Zink- und Cadmiumbisdialkyldithiocarbamate; Bortrisdialkyldithiocarbamate; Titan-, Zirkonium-, Zinn- und Bleitetrakisdialkyldithiocarbamate sowie Zinn- und Bleibisdialkyldithiocarbamate; Antimon-, Vanadin- und Tantaltrisdialkyldithiocarbamate, -tetrakis- und -pentakisdialkyldithiocarbamate sowie die Dialkyldithiocarba-

mate, in denen diese Metalle im gemischten Oxidationsstufen vorliegen; Chrombis-, Chromtris-, Chromtetrakis- und Chromhexakisdialkyldithiocarbamate, Molybdän- und Wolframtetrakis-, -hexakis- und -oxybis- und -oxytetrakisdialkyl-dithiocarbamate; Manganbis-, -tris- und -hexakisdialkyldithiocarbamate; und Kobalt- und Nickelbis- und -tris-dialkyldithiocarbamate.

Unter diesen Verbindungen besonders bevorzugt sind die Bortrisdialkyldithiocarbamate, die Nickeltrisdialkyldithiocarbamate und die Molybdäntetrakis- und Molybdänoxytetrakisdialkyldithiocarbamate.

Metalldialkyldithiophosphate, die erfindungsgemäß mit besonderem Vorteil verwendet werden können, sind die Dialkyldithiophosphate der gleichen Metalle in den gleichen Oxidationsstufen wie sie oben für die Metalldialkyldithiocarbamate aufgezählt worden sind.

Ganz besonders vorteilhaft sind Zinkbisdialkyldithiophosphate, Nickelbis- und -trisdialkyldithiophosphate, Titan- und Vanadintetrakisdialkyldithiophosphate, Molybdän- und Wolframtetrakisdialkyldithiophosphate und Molybdän- und Wolframoxytetrakisdialkyldithiophosphate.

Besonders bevorzugte Vertreter der erfindungsgemäß verwendeten Metalldialkyldithiocarbamate sind:

Bortrisdiiosbutyldithiocarbamat, Brotrisdiamyldithiocarbamat, Bortrisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat, Nikkeltrisdiisobutyldithiocarbamat, Nickeltrisdiamyldithiocarbamat, Nickeltrisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat, Molybdäntetrakisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat, Molybdänoxytetrakisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat und Kobaltbisdiisobutyldithiocarbamat.

Besonders bevorzugte Vertreter der erfindungsgemäß verwendeten Metalldialkyldithiophosphate sind Zinkbisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Nickelbis- und -trisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Titan- und Vanadintetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat sowie Molybdän- und Wolframtetrakis- und Molybdänoxy- und Wolframoxytetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat.

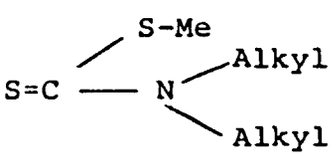
Patentansprüche

1. Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat auf der Basis von Mineral- und/oder Syntheseöl, das eine Verbindung mit mindestens einem quartären Kohlenstoffatom und mindestens einer Ätherbindung im Molekül sowie weitere übliche Zusätze enthält, dadurch **gekennzeichnet,** daß es enthält

(a) mindestens einen 4- bis 8-wertigen Alkohol mit mindestens einem quartären Kohlenstoffatom und mindestens einer Ätherbindung im Molekül mit einer Dichte d_{20} von mindestens 0,900 und einer Enthalpie ΔH von mindestens 350 kcal/kg, ausgewählt aus der Gruppe der Mono-, Di- und Tripentaerythrite, deren alkoholische Hydroxylgruppen durch eine unverzweigte oder verzweigte Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen veräthert oder ethoxyveräthert sind,

(b) eine zusätzliche Komponente mit mindestens einer freien Hydroxylgruppe im Molekül,

(c) mindestens ein Metalldialkyldithiocarbamat der Formel



worin bedeuten:

Me ein Metall aus der Gruppe Kupfer, Silber, Zink, Cadmium, Bor,Titan, Zirkonium, Zinn, Blei, Vanadin, Tantal, Antimon, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Kobalt und Nickel und

Alkyl eine Alkylgruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,

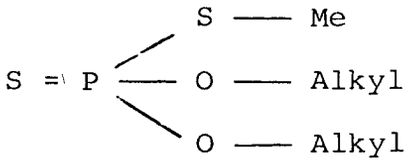
(d) mindestens ein Dialkylaryl-, Monoalkyldiaryl-, Trialkyl- oder Triarylphosphit, in dein die Alkylgruppe unverzweigt, verzweigt oder zyklisch ist und 8 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist und die Arylgruppe einen in o- oder p-Stellung durch einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituierten Phenylrest darstellt,

(e) ein Thiazol und

(f) als weitere übliche Zusätze an sich bekannte Antioxidationsmittel, Metalldesaktivatoren, Detergentien, Dispergiermittel, Antischaummittel und/oder Viskositätsindexverbesserungsmittel.

2. Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Komponente enthält

(g) mindestens ein Metalldialkyldithiophosphat der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

Me ein Metall aus der Gruppe Kupfer, Silber, Zink, Cadmium, Bor, Titan, Zirkonium, Zinn, Blei, Vanadin, Tantal, Antimon, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Cobalt und Nickel und

Alkyl eine Alkylgruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen.

3. Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Dialkyldithiocarbamat von Bor, Nickel, Cobalt und Molybdän und/oder mindestens ein Dialkyldithiophosphat von Zink, Nickel, Molybdän, Wolfram, Titan, Vanadin und Mangan enthält.

4. Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Bortrisdiisobutyldithiocarbamat und/oder Bortrisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat in Kombination mit Nickeltrisdiisobutyldithiocarbamat, Nickeltrisdiamyldithiocarbamat und/oder Nickeltrisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat sowie Zinkbisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Nickeltrisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Titantetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Vanadintetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Molybdäntetrakis- oder Molybdänoxytetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Wolframtetrakis- und/oder Wolframoxytetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat enthält.

5. Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es die Komponente (a) in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 12 Gew.-%, speziell 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mineral- und/oder Syntheseöls, enthält.

6. Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Grundöl Rüböl, Naturöl und/oder ein Syntheseöl mit einer Viskosität im Bereich von 1,0 bis 2×10^6 mPa.s bei 20 °C enthält.

7. Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Naturöl ein Mineralöl mit einer Viskosität von 1,0 mPa.s bei 20 °C bis 540 mPa.s bei 50 °C und/oder als Syntheseöl einen aromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäureester, insbesondere Poly-α-olefindicarbonsäureester, speziell -butylester, mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 000 bis 3 000, vorzugsweise Phthalsäurediisodecyläther, Trimethyladipinsäuredidecylester und Sebacinsäuredioctylester, ein Polyisobutylen mit einem Molekulargewicht von 1 000 bis 100 000 und einer Viskosität von 200 bis 43 000 mPa.s bei 100 °C, ein Polymethacrylat mit einer Viskosität von 1 000 mPa.s bei 100 °C, ein nicht-wasserlösliches Polyglycol mit einer Viskosität von 5 bis 60 mPa.s bei 100 °C, ein Isoparaffinöl und/oder Alkylbenzol mit einem Flammpunkt von über 50 °C und einer Viskosität im Bereich von 1,0 bis 2 000 000 mPa.s bei 20 °C enthält.

8. Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es die Schwefel enthaltende(n) Verbindung(en) in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, enthält.

9. Schmiermittel bzw. Schmiermittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es die Phosphor enthaltende(n) Verbindung(en) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, enthält.

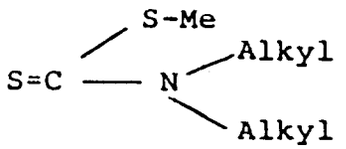
Claims

1. A lubricant and lubricant concentrate, respectively, on a mineral oil base and/or a synthetic oil base, comprising a compound having at least one quaternary carbon atom and at least one ether bond in its molecule as well as further common additives,
characterized in that it contains

a) at least one tetravalent to octavalent alcohol having at least one quaternary carbon atom and at least one ether bond in its molecule which compound has a density d_{20} of at least 0,900 and an enthalpy ΔH of at least 350 kcal/kg and is selected from the group consisting of the mono-, di- and tri-pentaerythritols the alcoholic hydroxyl groups of which are etherified or ethoxyetherified by straight or branched alkyl, aralkyl or aryl groups having from 6 to 18 carbon atoms,

b) an additional component having at least one free hydroxyl group in its molecule,

c) at least one metal dialkyldithiocarbamate of general formula



wherein

Me is a metal selected from the group consisting of copper, silver, zinc, cadmium, boron, titanium, zirconium, tin, lead, vanadium, tantalum, antimony, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, cobalt and nickel, and

Alkyl is an alkyl group having from 4 to 8 carbon atoms,

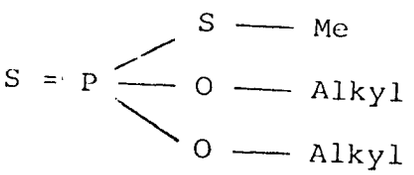
d) at least one dialkylaryl-, monoalkyldiaryl-, trialkyl- or triarylphosphite wherein the alkyl group is straight, branched or cyclic and has from 8 to 12 carbon atoms and wherein the aryl group is a phenyl group substituted in o-or p-position by C_1-C_6-alkyl,

e) a thiazole and

f) antioxidants, metal deactivators, detergents, dispersants, anti-foam agents and/or viscosity index improving agents as further commonly used additives known per se.

2. The lubricant and lubricant concentrate, respectively, according to claim 1, characterized in that it comprises as a further component

(g) at least one metal dialkyldithiophosphate of general formula



wherein

Me is a metal selected from the group consisting of copper, silver, zinc, cadmium, boron, titanium, zirconium, tin, lead, vanadium, tantalum, antimony, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, cobalt and nickel and

Alkyl is an alkyl group having from 4 to 8 carbon atoms.

3. The lubricant and lubricant concentrate, respectively, according to claim 1 or 2, characterized in it contains at least one dialkyl-dithiocarbamate of boron, nickel, cobalt and molybdenum and/or at least one dialkyl-dithiophosphate of zinc, nickel, molybdenum, tungsten, titanium, vanadium and manganese.

4. The lubricant and lubricant concentrate, respectively, according to claim 3, characterized in that it contains boron tris-diisobutyl-dithiocarbamate and/or boron tris-di-2-ethylhexyl-dithiocarbamate in com-

bination with nickel tris-diisobutyl-dithiocarbamate, nickel tris-diamyl-dithiocarbamate and/or nickel tris-di-2-ethylhexyl-dithiocarbamat as well as zinc bis-di-2-ethylhexyl-dithiophosphate, nickel tris-di-2-ethyl-hexyl-dithiophosphat, titanium tetrakis-di-2-ethylhexyl-dithiophosphate, vanadium tetrakis-di-2-ethyl-hexyl-dithiophosphate, molybdenum tetrakis- or molybdenum oxytetrakis-di-2-ethylhexyl-dithiophosphate, tungsten tetrakis- and/or tungsten oxytetrakis-di-2-ethylhexyl-dithiophosphate.

5. The lubricant and lubricant concentrate, respectively, according to any of claims 1 to 3, characterized in that it contains said component (a) in an amount of from 0,1 to 40 % by weight, preferably from 0,1 to 20 % by weight, in particular from 1 to 12 % by weight, especially from 2 to 6 % by weight, based on the weight of said mineral oil and/or said synthetic oil.

6. The lubricant and lubricant concentrate, respectively, according to any of claims 1 to 5, characterized in that it contains as said base oil a beet oil, a natural oil and/or a synthetic oil having a viscosity in the range of from 1,0 to 2.10^6 mPa.s at 20 °C.

7. The lubricant and lubricant concentrate, respectively, according to claim 6, characterized in that it contains as said natural oil a mineral oil having a viscosity of from 1,0 mPa.s at 20 °C to 540 mPa.s at 50 °C and/or as said synthetic oil an aromatic or aliphatic dicarboxylic acid ester, in particular a poly-α-olefin-dicarboxylic acid ester, especially -butylester, having a molecular weight in the range of from 1000 to 3000, preferably phthalic acid diisodecylester, trimethyladipic acid didecylester and sebacic acid dioctylester, a polyisobutylene having a molecular weight of from 1000 to 100 000 and a viscosity of from 200 to 43 000 mPa.s at 100 °C, a polymethacrylate having a viscosity of 1000 mPa.s at 100 °C, a water-insoluble polyglycol having a viscosity of from 5 to 60 mPa.s at 100 °C, an isoparaffine oil and/or an alkyl benzene having an inflammation point of higher than 50 °C and a viscosity in the range of from 1,0 to 2 000 000 mPa.s at 20 °C.

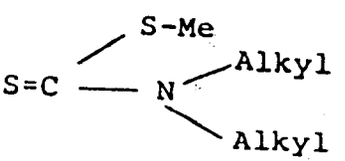
8. The lubricant and lubricant concentrate, respectively, according to any of claims 1 to 7, characterized in that it contains said sulfur containing compound(s) in an amount of from 0,5 to 10 % by weight, preferably from 1 to 3 % by weight.

9. The lubricant and lubricant concentrate, respectively, according to any of claims 1 to 8, characterized in that it contains said phosphorus containing compound(s) in an amount of from 0,1 to 5 % by weight, preferably from 0,5 to 2 % by weight.

Revendications

1. Un lubrifiant ou concentré de lubrifiant à base d'une huile minérale et/ou synthétique contenant au moins un composé comportant au moins un atome de carbone quaternaire et au moins une liaison éthérique dans la molécule et autres additives usuels,
characterise en ce qu'il contient

a) au moins un alcool tetravalent à octavalent comportant au moins un atome de carbone quaternaire et au moins une liaison éthérique dans la molécule, ayant une densité d_{20} d'au moins 0,900 et une enthalpie ΔH d'au moins 350 kcal/kg, choisi parmi le groupe des mono-, di- et tri-pentaerythritoles, dont les groupes hydroxyles alcooliques sont éthérifiés ou ethoxyéthérifiés par un groupe alkyle, aralkyle ou aryle ramifié ou non-ramifié et comportant de 6 a 18 atomes de carbone,
b) une composante additionelle comportant au moins un groupe hydroxyle libre dans la molécule,
c) au moins un dialkyldithiocarbamate de métal ayant la formule générale



dans laquelle
Me représente un métal choisi parmi le groupe de cuivre, argent, zinc, cadmium, bore, titane,

zirconium, étain, plomb, vanadium, tantale, antimoine, chrome, molybdène, tungstène, manganèse, cobalt et nickel et

Alkyl représente un groupe alkyle comportant de 4 à 8 atomes de carbone,

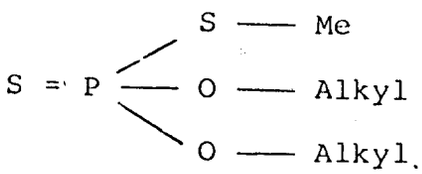
d) au moins un dialkylaryl-, monoalkyldiaryl-, trialkyl- ou triarylphosphite, dont le groupe alkyle est non-ramifié, ramifié ou cyclique et comporte de 8 à 12 atomes de carbone et dont le groupe aryle est un groupe phenyle substitué en o- ou p-position par alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

e) un thiazole et

f) comme autres additives usuels des agents antioxidants, des desactivateurs de métal, des détergents, des agents dispersants, des agents antimousses et/ou des agents améliorants la viscosité, connus en soi.

2. Le lubrifiant ou concentré de lubrifiant selon la revendication 1, characterisé en ce qu'il contient comme une composante additionelle

(g) au moins un dialkyldithiophosphate de métal ayant la formule generale



dans laquelle

Me représente un métal choisi parmi le groupe de cuivre, argent, zinc, cadmium, bore, titane, zirconium, étain, plomb, vanadium, tantale, antimoine, chrome, molybdène, tungstène, manganèse, cobalt et nickel et

Alkyl représente un groupe alkyle comportant de 4 à 8 atomes de carbone.

3. Le lubrifiant ou concentré de lubrifiant selon la revendication 1 ou 2, characterisé en ce qu'il contient au moins un dialkyldithiocarbamate de bore, nickel, cobalt et molybdène et/ou au moins un dialkyldithiophosphate de zinc, nickel, molybdène, tungstène, titane, vanadium et manganèse.

4. Le lubrifiant ou concentre de lubrifiant selon la revendication 3, characterisé en ce qu'il contient le diisobutyl-dithiocarbamate de bore et/ou le tris-di-2-ethylhexyldithiocarbamate de bore en combinaison avec le tris-diisobutyl-dithiocarbamate de nickel, le tris-diamyl-dithiocarbamate de nickel et/ou le tris-di-2-ethylhexyl-dithiocarbamate de nickel ainsi le bis-di-2-ethylhexyl-dithiophosphate de zinc, le tris-di-2-ethylhexyl-dithiophosphate de nickel, le tetrakis-di-2-ethylhexyl- dithiophosphate de titane, le tetrakis-di-2-ethylhexyl-dithiophosphate de vanadium, le tetrakis- ou oxytetrakis-di-2-ethylhexyl-dithiophosphate de molybdène, le tetrakis- et/ou oxytetrakis-di-2-ethylhexyl-dithiophosphate de tungstène.

5. Le lubrifiant ou concentré de lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 3, characterisé en ce qu'il contient la composante (a) en une quantité de 0,1 à 40 % en poids, préférablement de 0,1 à 20 % en poids, en particulier de 1 à 12 % en poids, spécialement de 2 à 6 % en poids, par rapport au poids de l'huile minérale et/ou synthétique.

6. Le lubrifiant ou concentré de lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 5, characterisé en ce qu'il contient comme huile de base une huile de navette, une huile naturelle et/ou une huile synthétique ayant une viscosité de 1,0 à 2.10^6 mPa.s à 20 °C.

7. Le lubrifiant ou concentré de lubrifiant selon la revendications 6, characterisé en ce qu'il contient comme huile naturelle une huile minérale ayant une viscosité de 1,0 mPa.s à 20 °C à 540 mPa.s à 50 °C et/ou comme huile synthétique un ester d'un acide aromatique ou aliphatique, en particulier un ester d'un acide poly-α-olefin-dicarboxylique, spécialement le butylester, ayant un poids moleculaire de 1000 à 3000, préférablement le diisodecylester de l'acide phtalique, le didecylester de l'acide trimethyladipinique et le dioctylester de l'acide sébacique, un polyisobutylène ayant un poids moléculaire de 1000 à 100 000 et une viscosité de 200 à 43 000 mPa.s à 100 °C, un polymethacrylate ayant une viscosité de 1000 mPa.s a 100 °C, un polyglycol non-soluble dans l'eau ayant une viscosité

de 5 à 60 mPa.s à 100 °C, une huile isoparaffinique et/ou un alkylbenzène ayant un point d'inflammation de plus de 50 °C et une viscosité de 1,0 mPa.s à 20 °C à 2 000 000 mPa.s à 20 °C.

8. Le lubrifiant ou concentré de lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 7, characterisé en ce qu'il contient le(les) composé(s) comportant du soufre en une quantité de 0,5 à 10 % en poids, préférablement de 1 à 3 % en poids.

9. Le lubrifiant ou concentré de lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 8, characterisé en ce qu'il contient le(les) composé(s) comportant du phosphore en une quantité de 0,1 à 5 % en poids, préférablement de 0,5 à 2 % en poids.