

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 798 366 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.10.1997 Patentblatt 1997/40

(51) Int. Cl.⁶: **C10M 135/28**
// C10N30:06, C10N40:00

(21) Anmeldenummer: 97102997.0

(22) Anmeldetag: 25.02.1997

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

• Kretzschmann, Holger
55411 Bingen (DE)

(30) Priorität: 25.03.1996 DE 19611466

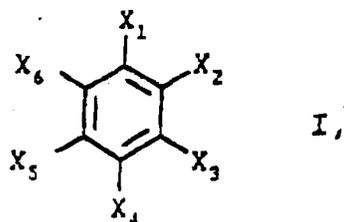
(74) Vertreter: Weber, Dieter, Dr. et al
Weber, Dieter, Dr.,
Seiffert, Klaus, Dipl.-Phys.,
Lieke, Winfried, Dr.,
Gustav-Freytag-Strasse 25
65189 Wiesbaden (DE)

(71) Anmelder: NEMATEL Dr. Rudolf Eidenschink
55129 Mainz (DE)

(72) Erfinder:
• Eidenschink, Rudolf, Dr.
55131 Mainz (DE)

(54) Schmiermittel

(57) Die Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin 4,5 oder 6 der Substituenten X₁ bis X₆
-SR, -SO₂R oder -SOR
und die übrigen Substituenten
-H, -Cl, -F, -OH, -SH, -R, -OR, -COOR oder -
OOCR sein können,
Schmiermittel führt zu geringen Reibungsverlusten als
in Getrieben und Maschinenlagern.

EP 0 798 366 A2

Beschreibung

Zur Herabsetzung des Verschleißes und des Energieverlustes durch Reibung werden Maschinenlager und Getriebe bekanntlich mit einem Schmiermittel versehen, das während des Betriebes eine möglichst vollständige Trennung der gegeneinander bewegten Festkörper ermöglicht. Die Schmiermittel können in Schmieröle und Schmierfette unterteilt werden.

Als Schmieröle sind die aus Erdöl gewonnenen Mineralöle und synthetische Öle, wie Polyalkylenglykole, Esteröle, Phosphorsäureester und Silikone in Gebrauch (vgl. Übersicht in Ullmanns Enzykl. der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 20). Moderne Schmieröle enthalten eine Reihe von Additiven, die sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften beeinflussen. Dies sind insbesondere Oxidationsinhibitoren, Detergentien, Hochdruckzusätze, Reibminderer, Schaumverhütungsmittel und Korrosionsinhibitoren.

Die in einer Reibpaarung auftretenden Energieverluste und Verschleißerscheinungen hängen in komplexer Weise vom Werkstoff des Maschinenelementes selbst, den Eigenschaften des Schmieröls, wie seiner Viskosität und seinen Wechselwirkungen mit dem Werkstoff, sowie von den Druck- und Geschwindigkeitsverhältnissen ab. Günstig sind geschlossene Tragfilme, wie sie etwa im hydrodynamischen Bereich von Gleitlagern oder im elastohydrodynamischen Bereich von Wälzlagern auftreten. Hohe Reibungsverluste - und die im allgemeinen mit ihnen korrelierenden Verschleißerscheinungen - treten besonders in Gleitlagern im Mischreibungsgebiet auf (vgl. VDI Berichte 680, Das Öl als Konstruktionselement, VDI-Verlag, Düsseldorf 1988).

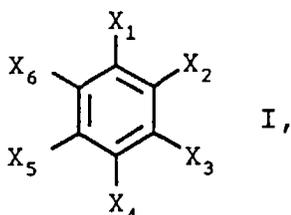
Weitverbreitet ist die Schmierung mit Schmierfetten. Diese bestehen aus einem Schmieröl und einem darin in feiner Form dispergierten Festkörper, dem sog. Eindicker, der auf die tribologischen Eigenschaften nur geringen Einfluß hat und in erster Linie die Funktion eines Speichers für das Schmieröl hat.

Die bekannten Schmiermittel sind verbesserungsbedürftig, weil sich viele Reibpaarungen mit ihnen nur mit hohen Reibungsverlusten betreiben lassen.

In DE 33 32 955 sind Verbindungen der Formel I als Komponenten für flüssigkristalline Phasen für elektrooptische Anzeigen genannt. DE 28 19 822 beschreibt Zusätze von weniger als 1% von Tris- und Tetrakis[alkylthio]benzolen als Antioxidantien zu herkömmlichen Schmiermitteln.

Aufgabe der Erfindung war es, ein neues stabiles Schmiermittel zu finden, durch dessen Verwendung Reibpaarungen in Getrieben und Lagern mit besonders niedrigen Reibungsverlusten betrieben werden können.

Die Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin 4, 5 oder 6 der Substituenten X_1 bis X_6 -SR, -SO₂R oder -SOR und die übrigen Substituenten -H, -Cl, -F, -OH, -SH, -R, -OR, -COOR oder -OOCR

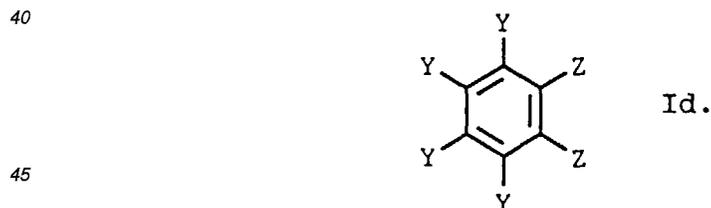
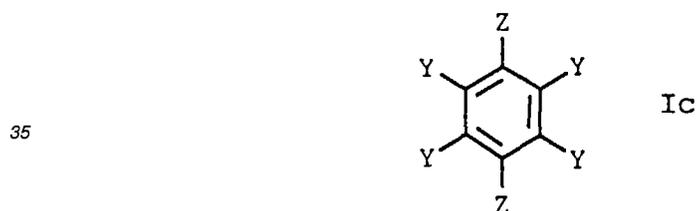
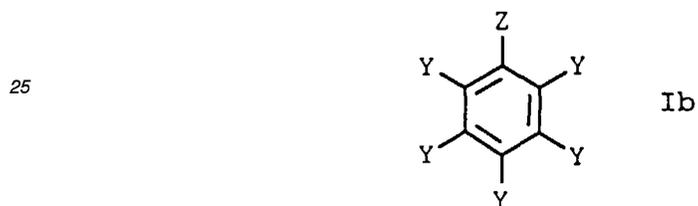
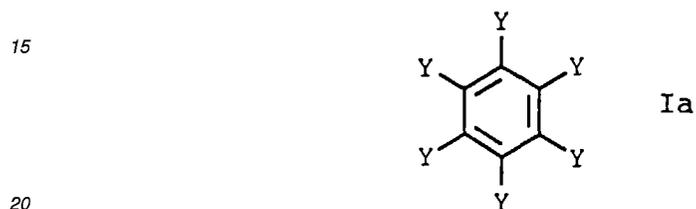
sein können, worin R jeweils unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder mehrfach durch Fluor substituierten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, wobei in diesem Rest eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -O- oder -S- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, als Schmiermittel.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß das erfindungsmäßige schwefelhaltige Schmiermittel gegenüber herkömmlichen Schmiermitteln in Getrieben und Lagern deutlich geringere Reibungsverluste zuläßt.

Das erfindungsmäßige Schmiermittel kann neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I noch andere Verbindungen enthalten. Dies können u.a. Antioxidantien, wie Derivate des 2,6-Di-*tert.*-butyl-phenols, Hochdruckzusätze, wie Zink-dialkyl-dithiophosphate, Reibminderer, Lichtschutzmittel, Emulgatoren oder Demulgatoren sein. Es können aber auch organische Verbindungen zur Variation der Viskosität, wie Verbindungen, deren Moleküle mehrfach durch Alkylgruppen substituierte Benzol- oder Naphthalinkerne enthalten, sein. Handelt es sich bei dem erfindungsmäßigen Schmiermittel um ein Schmieröl, so liegen diese Zusatzstoffe in molekulardisperser Form in der homogenen Flüssigkeit vor. Der Gehalt der molekulardispers in den Verbindungen der Formel I gelösten Zusatzstoffe im erfindungsmäßigen Schmieröls liegt bei höchstens 30%.

Dieses Schmieröl kann in allgemein bekannter Weise (vgl. Ullmanns Enzykl.) durch Zusatz von nichtmoleküldispers vorliegenden Eindickern in ein ebenfalls von der vorliegenden Erfindung umfaßtes Schmierfett überführt werden. Besonders geeignete Eindicker sind Lithium-12-hydroxystearat und Pulver aus Polytetrafluorethylen (z.B. Mikroteflonpulver 5 μ , Dr. Tillwich GmbH, Horb). Innerhalb der vorliegenden Erfindungen werden auch zur Bildung von Gelen dienende Polymere, wie etwa sog. Seitenkettenpolymere (H. Ringsdorf et al., Angew. Chem. 101, 934 (1989) und dort zitierte Literatur), als auch anorganische feste Zusätze, wie Molybdändisulfid oder Graphit, zu den Eindickern gezählt. Ein erfindungsmäßiges Schmierfett kann bis zu 35 % solcher Eindicker enthalten. Die Unterscheidung zwischen moleküldispersen und nichtmoleküldispersen Stoffen kann durch eine Ultrazentrifugation (z.B. mit der Ultrazentrifuge Beckman L8-M bei einer Zentrifugalbeschleunigung zwischen 7×10^5 und 6×10^5 m/s² bei 25°C, 10 min) in an sich bekannter Weise erfolgen.

Die Verbindungen der Formel I umfassen die bevorzugten Teilformeln Ia bis Id (Y bedeutet unabhängig voneinander -SR, -SO₂R oder -SOR, Z bedeutet unabhängig voneinander -H, -Cl, -F, -R, -OH, -SH, -OR, -COOR oder -OOCR):



Hierunter sind die Teilformeln Ia und Ib besonders bevorzugt.

Von den schwefelhaltigen Substituenten Y sind -SR und -SO₂R bevorzugt, besonders bevorzugt ist -SR. Die Alkylreste -R in den Substituenten Y in ein und derselben Verbindung können gleich oder ungleich sein. Es kann sich um unverzweigte oder verzweigte Reste handeln. Bevorzugt sind unverzweigte Alkylreste. Von diesen sind Reste mit 6 bis 18 C-Atomen bevorzugt, insbesondere Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl. Von den Substituenten Z in den Teilformeln Ia bis Id sind -H, -OR und -COOR bevorzugt, wobei -H besonders bevorzugt ist. Die Alkylreste -R in den Substituenten Z sind jeweils unabhängig voneinander und bevorzugterweise unverzweigt. Sie bedeuten insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

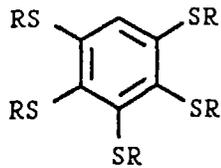
Von den Verbindungen der Teilformel Ia sind insbesondere die Verbindungen

Hexakis[hexylthio]benzol
 Hexakis[heptylthio]benzol
 Hexakis[octylthio]benzol
 Hexakis[nonylthio]benzol
 5 Hexakis[decylthio]benzol
 Hexakis[dodecylthio]benzol
 Hexakis[tetradecylthio]benzol
 Hexakis[hexadecylthio]benzol
 Hexakis[octadecylthio]benzol
 10 Hexakis[2-perfluorhexyl-ethylthio]benzol

geeignet.

Zu den bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ib gehören die Pentakis[alkylthio]benzole

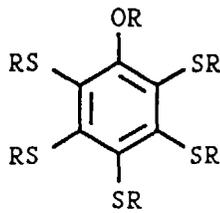
15



20

und die Pentakis[alkylthio]alkoxybenzole

25



30

wovon die Verbindungen

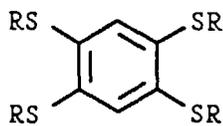
35

Pentakis[octylthio]benzol
 Pentakis[decylthio]benzol
 Pentakis[dodecylthio]benzol
 Pentakis[octylthio]octyloxybenzol
 40 Pentakis[octylthio]anisol

besonders geeignet sind.

Zu den Verbindungen der Teilformel Ic gehören die 1,2,4,5-Tetrakis[alkylthio]benzole

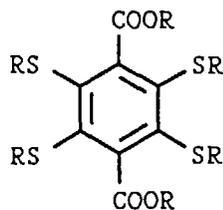
45



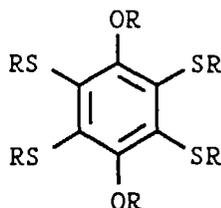
50

die 2,3,5,6-Tetrakis[alkylthio]terephthalsäurealkylester

55

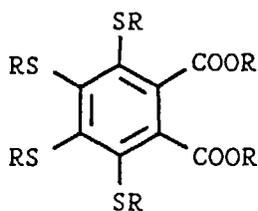


10 und die 2,3,5,6-Tetrakis[alkylthio]-1,2-dialkoxy-benzole



20 worunter die Terephthalsäureester bevorzugt sind.

Von den Verbindungen der Teilformel Ia sind die Phthalsäureester



30 bevorzugt.

35 Die Verbindungen der Formel I werden nach ansich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

40 Verbindungen der Teilformeln Ia und Ib werden durch Umsetzung von Hexachlorbenzol bzw. Pentachlorbenzol oder Hexafluorbenzol bzw. Pentafluorbenzol mit einem Natriumalkylthiolat RSNa in einem aprotischen Lösungsmittel, N,N-Dimethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidinon oder vorzugsweise Tetraethylglykoldimethylether bei 50 bis 180°C hergestellt. Hierzu wird zunächst in einem der genannten Lösungsmittel aus dem Mercaptan RSH mit Natriumhydrid oder Natriumamid das Thiolat hergestellt. Statt eines reinen Mercaptans RSH können auch Gemische von Mercaptanen eingesetzt werden, so daß ein Gemisch von Verbindungen, die von den Teilformeln umfaßt sind, entsteht. Es wird im Rahmen der Erfindung angenommen, daß die Reaktivität der verschiedenen Thiolate gegenüber den Halogenbenzolen gleich ist, so daß die Verbindungen ein zufälliges Substitutionsmuster der verschiedenen Alkylthiogruppen haben. Solche Gemische zeichnen sich durch besonders niedrige Schmelzpunkte aus, was einen gegenüber bekannten Schmiermitteln vorteilhaften niedrigen Stockpunkt (Definition s. Ullmanns Enzykl.) ergibt.

45 Es wurde überraschenderweise gefunden, daß sich das erfindungsmäßige Schmiermittel ausgezeichnet zur Schmierung von Getrieben und Maschinenlagern eignet. Auch zeigte sich überraschenderweise, daß sich bei Verwendung des erfindungsgemäßen Schmieröls als Motoröl geringere Reibungsverluste in Verbrennungsmotoren erzielen lassen, als bei Verwendung herkömmlicher Mineral- und Syntheseöle. Dies macht sich insbesondere durch einen geringeren Treibstoffverbrauch von im Rennsport benutzten Motoren mit einer Drehfrequenz von >8000 U/min bemerkbar.

50 Die günstigen Schmiereigenschaften, sowie die außergewöhnlich günstigen niedrigen Dampfdrucke bei relativ niedrigen Viskositätswerten ergeben für die Verbindungen der Formel I auch vorteilhafte Anwendungsmöglichkeiten als Schmieröle für Lager von Turbomolekularpumpen und Ölrotationsvakuumpumpen.

55 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozent Masseprozent.

Beispiel 1

69,1 g (2,89 mol) Natriumhydrid werden unter trockenem Stickstoff in 800 ml absolutem Tetraethylenglykoldimethylether (Tetraglyme) gegeben. Zu der Suspension wird unter Rühren eine Lösung von 421 g (2,89 mol) n-Octylmercaptan in 1200 ml Tetraglyme innerhalb von 2 Stdn. zugetropft. Hiernach wird noch 1/2 Sde. gerührt und 124,4 g (0,436 mol) Hexachlorbenzol zugefügt. Es wird auf 130-135°C erwärmt und bei Feuchtigkeitsausschluß bei dieser Temperatur 20 Std. gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionskolben mit einem Destillationsaufsatz versehen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (Ölrotationspumpe) bei einer Badtemperatur von 130°C weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wird abgekühlt und zunächst tropfenweise und dann zügig mit insgesamt 1 l 5%iger Salzsäure versetzt. Die entstehende Emulsion wird zunächst mit 600 ml und dann noch zweimal mit je 200 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 75 ml gesättigter NaCl-Lösung und einmal mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt und dann mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ethers wird das ölige Rohprodukt von 426 g mit 500 ml Aceton versetzt. Das trübe Gemisch wird nach kurzem Erwärmen am Rückfluß zu einer klaren Lösung, aus der über Nacht bei -25°C ein gelblich weißer kristalliner Bodensatz entsteht. Die überstehende braune Lösung wird abgegossen und die Kristalle in weiteren 500 ml Aceton gelöst. Nach insgesamt 3facher, auf die gleiche Weise durchgeführte Kristallisation werden die Kristalle aufgeschmolzen und das Öl in Vakuum (0,2 mbar) bei 200°C von flüchtigen Beimengungen befreit. Ausbeute: 378 g (92 % d.Th.) Hexakis[octylthio]benzol, Schmelzpunkt -6°C, Viskosität bei 20°C 120 mm²/s, bei 40°C 51 mm²/s, Dampfdruck bei 20°C <10⁻⁸ mbar.

Die isotrope Schmelze läßt sich bis auf etwa -10°C unterkühlen (polarisationsmikroskopische Beobachtung in einem Heiztisch der Fa. Lincam).

Ein Schmiermittel A, bestehend aus 99% dieser Verbindung und 1,0% des Hochdruckzusatzes Irgalube 349 (Ciba-Geigy Ltd.) wurde an verschiedenen Geräten mit herkömmlichen Schmiermitteln verglichen:

a) In einem Zwei-Scheiben-Prüfstand zur Messung des Reibungskoeffizienten μ unter elastohydrodynamischen Bedingungen (TU München, vgl. K. Michaelis et al., Proc. 10th Intern. Coll. Tribology - Solving Friction and Wear Problems, Vol. 2, S. 1363-75, 1996) wurde bei einer Hertzschen Pressung von 1000 N/mm², einer Schmiermittlertemperatur von 60°C, einer Summengeschwindigkeit der Scheiben von 16 m/s und einem Schlupf von 20 % eine Reibungszahl μ von 0,012 gemessen (Definition s. K. Michaelis). Im Vergleich dazu hat das kommerzielle Öl M100 (Mineralölbasis ISO VG 100) ein μ von 0,031. Aus diesem Ergebnis lassen sich nach bekannten Zusammenhängen besonders niedrige Reibungsverluste bei Zahnradgetrieben und Schneckengetrieben ableiten.

b) In einem Prüfstand für Kugelgewindetriebe (Universität Karlsruhe, vgl. D. Spath et al. Annals of the CIRP Gen. Assembly, Vol. 44/1, Enschede 1995) zur Ermittlung des Reibverhaltens im Mischreibungsgebiet und im hydrodynamischen Bereich wurde ein Kugelgewindeantrieb 40x20 (Linearkugellager) der Fa. Deutsche Star (Einzelmuttern mit Vierpunktberührung, Kugeldurchmesser 6 mm, Vorspannkraft 3,5 kN (Def. s. Spath et al.) mit dem Schmiermittel A betrieben. Bei einer Temperatur des Kugelgewindetriebes von 20°C wurde das Reibmoment in Abhängigkeit von der Drehzahl (alle Definitionen s. Spath et al.) gemessen. Der Übergang von der Mischreibung zur hydrodynamischen Reibung erfolgt bei der Drehzahl $n_{\bar{u}}$, bei der nach allgemein bekannter Gesetzmäßigkeit gleichzeitig das kleinste erreichbare Reibmoment angezeigt wird. Der Anstieg des Reibmoments (in Nm) zwischen $n_{\bar{u}}$ und der hohen Drehzahl von 1500 min⁻¹ ist auf die innere Reibung im Schmiermittels zurückzuführen. Der Vergleich mit dem Standardöl Tellus C100 (Mineralöl, Shell) ergibt folgende Werte.

Tellus C100	0,88 Nm ($n_{\bar{u}}=40 \text{ min}^{-1}$),	1,75 Nm (1500 min ⁻¹)
Schmieröl A	0,25 ($n_{\bar{u}}=40 \text{ min}^{-1}$),	0,70 Nm (1500 min ⁻¹)

Beispiel 2

In der in Beispiel 1 gezeigte Weise werden aus 6,9 g NaH (289 mmol) in 80 ml Tetraglyme, einer Lösung von 11,0 g Hexylmercaptan (96,3 mmol), 13,7 g Octylmercaptan (96,3 mmol) und 16,3 g Decylmercaptan (96,3 mmol) in 120 ml Tetraglyme sowie 12,4 g Hexachlorbenzol (43,6 mmol) ein Gemisch aus Hexakis[alkylthio]benzolen erzeugt. Das Rohprodukt wird jedoch nicht kristallisiert, sondern durch Säulenchromatographie (200 g Kieselgel 60 (Merck), Petroleumbenzin-Toluol-Gemisch) gereinigt. Das Lösungsmittel wird zunächst abrotiert und der Rückstand bei 200°C und im Ölpumpenvakuum bei 0,2 mbar von flüchtigen Verunreinigungen befreit.

Das Gemisch wird ohne Zusatz von Additiven in dem in Beispiel 1b beschriebenen Prüfstand untersucht. Es ergeben sich im Drehzahlbereich von 0 bis 1500 min⁻¹ geringere Reibmomente als mit dem Vergleichsöl Tellus C 100.

Beispiel 3

In der in Beispiel 1 gezeigten Weise werden aus 5,8 g NaH (241 mmol), 80 ml Tetraglyme, einer Lösung aus 46,7 g Dodecylmercaptan (241 mmol) in 120 ml Tetraglyme sowie 10,9 g (43,6 mmol) Pentachlorbenzol Pentakis[dodecylthio]benzol hergestellt. Ausbeute: 40 g (80 % d.Th.), Schmelzpunkt 36°C.

In der gleichen Weise und unter Einhaltung gleicher Molverhältnisse wurde ausgehend von Pentachlorbenzol und Octylmercaptan Pentakis[octylthio]benzol (Schmelzpunkt 12 °C) hergestellt.

Die Verbindung zeigte in dem in Beispiel 1b beschriebenen Prüfstand bei 60°C im Drehzahlbereich von 0 bis 1500 min⁻¹ geringere Reibwerte als das Vergleichsöl Tellus C 100 bei derselben Temperatur.

Beispiel 4

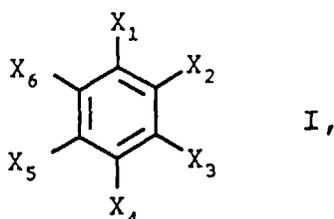
Eine Mischung von 75% Hexakis[octylthio]benzol mit 25% der niederviskosen Verbindung 4-trans-(4-Propyl-cyclohexyl)ethyl-benzol ergab in dem in Beispiel 1b aufgeführten Prüfstand unter den dort genannten Bedingungen ebenfalls günstigere Reibmomente als mit dem Öl Tellus C 100.

Beispiel 5

10,0 g des flüssigen Gemisches von Verbindungen der allgemeinen Formel I aus Beispiel 2 werden mit 0,2 g des Antioxidans 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methyl-phenol und 1,0 des Hochdruckzusatzes Zink-dibutyl-dithiophosphat versetzt. In das nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur als homogene Flüssigkeit entstandene Schmieröl werden 3,0 g des Polytetrafluorethylen-Pulvers Hostafon TF 9202 (Hoechst AG) gerührt. Die Suspension wird bei Raumtemperatur in einem handelsüblichen Ultraschallbad (20 KHz, 200 W) 30 min lang behandelt. Das entstandene Schmierfett hat einen Gehalt an Eindicker von 21,1 %.

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin 4, 5 oder 6 der Substituenten X₁ bis X₆
-SR, -SO₂R oder -SOR
und die übrigen Substituenten
-H, -Cl, -F, -OH, -SH, -R, -OR, -COOR oder -OOCR

sein können, wobei R jeweils unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder mehrfach durch Fluor substituierten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, wobei in diesem Rest eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -O- oder -S- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, als Schmiermittel.

2. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1, worin alle 6 Substituenten X₁ bis X₆ -SR sind, als Schmiermittel.

3. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1, worin 5 Substituenten X₁ bis X₆ -SR sind, als Schmiermittel.

4. Verwendung von Verbindungen nach einem der vorangehenden Ansprüche, in denen R jeweils unabhängig voneinander einen unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, als Schmiermittel.

5. Verwendung von Verbindungen nach einem der vorangehenden Ansprüche als Motoröl in Verbrennungsmotoren, die eine Kolbenfrequenz von >8000 Z/min haben.