



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 C 149/18
C 07 C 149/36
C 08 G 75/00
C 10 M 1/38



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

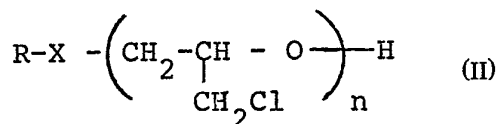
⑪

628 329

<p>⑳ Gesuchsnummer: 12638/76</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 06.10.1976</p> <p>㉔ Patent erteilt: 26.02.1982</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 26.02.1982</p>	<p>⑦③ Inhaber: CIBA-GEIGY AG, Basel</p> <p>⑦② Erfinder: Dr. Klaus Peter Michaelis, Lindenfels/Odenwald (DE) Dr. Hermann O. Wirth, Bensheim-Auerbach (DE)</p>
--	--

⑤④ Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Aethern und deren Verwendung.

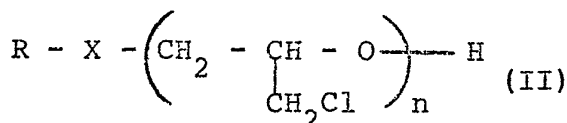
⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von als stabilisierende Zusätze für Schmiermittel geeigneten schwefelhaltigen Äthern, in dem man Verbindungen der Formel II oder deren Mischungen



worin R, X und n die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben, in mindestens stöchiometrischen Mengen mit Schwefelwasserstoff oder Dialkalimetallsulfiden umgesetzt und entstehenden Chlorwasserstoff oder Alkalimetallchlorid aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Äthern, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel II oder deren Mischungen



worin

R lineares Alkyl mit 12 bis 24 C-Atomen, verzweigtes Alkyl mit 8 bis 30 C-Atomen, alkyliertes Phenyl oder Phenylalkyl mit 8 bis 24 C-Atomen ist,

X für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom steht und n einen Durchschnittswert im Bereich von 0,5 bis 8 bedeutet, in mindestens stöchiometrischen Mengen mit Schwefelwasserstoff oder Dialkalimetallsulfiden $(\text{Alkalimetall})_2\text{S}_x$, worin $x = 1-4$ ist, umgesetzt und entstehenden Chlorwasserstoff oder das Alkalimetallchlorid aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formel II, R als lineares Alkyl 16 bis 24 C-Atome, als verzweigtes Alkyl 8 bis 24, insbesondere 12 bis 22 C-Atome und als alkyliertes Phenyl oder Phenylalkyl 12 bis 24 C-Atome enthält.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formel II das Phenyl und Phenylalkyl mit 1 oder 2 Alkylgruppen substituiert ist.

4. Verfahren gemäss Anspruch 3, worin die Alkylgruppen 4 bis 18 C-Atome enthalten und vorzugsweise verzweigt sind.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin in der Verbindung der Formel I R verzweigtes Alkyl mit 8 bis 30 C-Atomen darstellt.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin X in Formel II für ein Sauerstoffatom steht.

7. Verwendung von nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 hergestellten schwefelhaltigen Äthern als stabilisierende Zusätze zu Schmiermitteln.

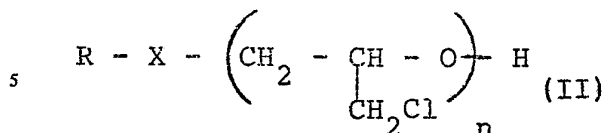
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mercaptanen, Mono-, Di- oder Polysulfiden und Mischungen davon und deren Verwendung zum Stabilisieren von Schmiermitteln.

Aus der US-PS 3 361 723 sind mercaptogruppenhaltige Polyäther bekannt, die aus mono- oder polyfunktionellen Alkoholen und Epichlorhydrin aufgebaut werden, indem man deren Umsetzungsprodukte zur Substitution der Cl-Atome weiter mit H_2S bzw. Alkalihydrogensulfiden umsetzt. Diese Verbindungen finden als Zwischenprodukte zur Herstellung von Epoxidharzen Verwendung. Es wurde gefunden, dass die in diesem amerikanischen Patent beschriebenen thiolischen Polyäther als Schmieröladditive nicht geeignet sind, da deren Löslichkeit in den betreffenden Schmiermitteln zu gering ist.

Schmiermitteln werden im allgemeinen verschiedene Zusatzstoffe zur Verbesserung ihrer Gebrauchseigenschaften beigegeben. Insbesondere besteht ein Bedarf an Additiven, welche die zu schmierenden Vorrichtungen vor Reibungsabnutzung schützen sollen. An solche Hochdruckzusätze für Schmiermittel wird die Anforderung gestellt, dass sie genügend löslich sind, das Lastragevermögen erhöhen und auf die betreffenden Metallteile nicht korrodierend wirken. Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, wirksame Zusatzstoffe für Schmiermittel bereitzustellen, die diesen Anforderungen genügen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Äthern, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

man Verbindungen der Formel II oder deren Mischungen

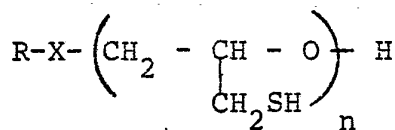


worin

R lineares Alkyl mit 12 bis 24 C-Atomen, verzweigtes Alkyl mit 8 bis 30 C-Atomen, alkyliertes Phenyl oder Phenylalkyl mit 8 bis 24 C-Atomen ist,

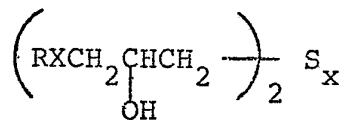
X für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom steht und n einen Durchschnittswert im Bereich von 0,5 bis 8 bedeutet, in mindestens stöchiometrischen Mengen mit Schwefelwasserstoff oder Dialkalimetallsulfiden $(\text{Alkalimetall})_2\text{S}_x$, worin $x = 1-4$ ist, umgesetzt und entstehenden Chlorwasserstoff oder das Alkalimetallchlorid aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren werden im Falle der Umsetzung mit Schwefelwasserstoff Verbindungen der Formel



gebildet, worin R, X und n die angegebene Bedeutung haben.

Wenn n in Formel II die Zahl 1 bedeutet und die Umsetzung mit $(\text{Alkalimetall})_2\text{S}_x$ erfolgt, werden Dimere der Formel



gebildet, worin R, X und x die zuvor angegebene Bedeutung haben. Ist in den Ausgangsverbindungen der Formel II $n > 1$ und die Umsetzung erfolgt mit $(\text{Alkalimetall})_2\text{S}_x$, so entstehen Verbindungsgemische.

In den Verbindungen der Formel II steht X bevorzugt für ein Sauerstoffatom und n für einen Durchschnittswert von 1 bis 5, wobei x im $(\text{Alkalimetall})_2\text{S}_x$ die Zahlen 1 oder 2 ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung der Verbindungen der Formel II mit Schwefelwasserstoff oder mit $(\text{Alkalimetall})_2\text{S}_x$, worin $x = 1$ oder 2 ist, wenn n in Formel II die Zahl 1 bedeutet.

R in Formel II bedeutet lineares Alkyl mit 12 bis 24, vorzugsweise 16 bis 24 C-Atomen. Als Beispiele seien genannt: Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Docosyl, Tetracosyl.

R in Formel II bedeutet insbesondere verzweigtes Alkyl, das bevorzugt 8 bis 24, besonders 12 bis 22 C-Atome enthält. Beispiele sind: i-Octyl, 2-Propylpentyl, i-Nonyl, i-Decyl, 2-Butylhexyl, 3-Hexylpentyl, 3-Methylundecyl, i-Dodecyl, 2-Methyldodecyl, 2-Äthyldecyl, 3-Propyldecyl, 2-Hexyldecyl, i-Hexadecyl, 2-Äthylhexadecyl, i-Octadecyl, i-Eicosyl, 2-Hexyltetradecyl, 2-Äthyleicosyl, 2-Butyloctadecyl.

Es sind auch jene verzweigten Alkylreste geeignet, die sich von technischen Alkoholen bzw. Alkoholgemischen ableiten. Diese Alkohole werden im allgemeinen nach dem Zieglerverfahren aus Aluminium, Wasserstoff und Aethylen und nachfolgender Hydroxylierung hergestellt und stellen meist Gemische verschiedener verzweigter Alkohole dar. Diese Alkohole sind kommerziell erhältlich, z. B. Guerbetalkohole und Alfole (Hersteller: Condea), Dobanole (Hersteller: Shell) und Oxanole (Hersteller: Ruhr-Chemie) und stellen eine bevorzugte Gruppe dar.

R in Formel I kann auch alkyliertes Phenyl oder Phenylalkyl sein. Die Alkylengruppe in Phenylalkyl enthält bevorzugt 1 bis 3, insbesondere 1 C-Atom. Das Phenyl und Phenylalkyl ist vorzugsweise mit 1 bis 2 Alkylgruppen substituiert, die 4 bis 18 C-Atome

enthalten und die vorzugsweise verzweigt sind. Beispiele sind:

Aethylphenyl, i-Propylphenyl, t-Butylphenyl, Hexylphenyl, Octylphenyl, t-Octylphenyl, Nonylphenyl, Dodecylphenyl, Octadecylphenyl, Dimethylphenyl, Di-Nonylphenyl, Methylbenzyl, Aethylbenzyl, i-Propylbenzyl, t-Butylbenzyl, Octylbenzyl, Nonylbenzyl, Dodecylbenzyl, Dimethylbenzyl, Dioctylbenzyl.

Die Reaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen bis zu 150°C, vorzugsweise 60 bis 120°C durchgeführt. Es kann bei Normaldruck oder Überdruck gearbeitet werden. Bei der Herstellung der Mercaptanderivate verwendet man H₂S und führt die Reaktion vorteilhaft unter Überdruck aus. Zur Erzielung einer weitgehend vollständigen Reaktion ist es auch empfehlenswert, einen Überschuss an H₂S zu verwenden. Die Umsetzung kann ohne oder mit einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, besonders Methanol und Aethanol.

Bei der Umsetzung mit H₂S wird bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalihydroxid, besonders NaOH, in mindestens äquimolaren Mengen zugegeben, bezogen auf den Cl-Gehalt der Verbindung der Formel II.

Zur Isolierung der gewünschten Verbindung wird das Reaktionsgemisch angesäuert und mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Aethern, extrahiert und danach mittels üblicher Methoden weiter gereinigt.

Bei der analytischen Bestimmung des Thiolgehaltes der so hergestellten Verbindung werden oft niedrigere Werte als der theoretisch zu erwartende Wert gefunden. Man kann vermuten, dass bei der Reaktion gleichzeitig auch Thioätherverbindungen gebildet werden.

Mittels destillativer Methoden, z. B. der Molekulardestilla-

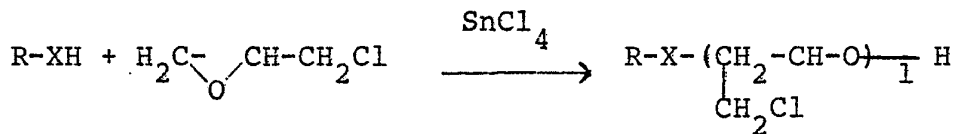
tion, können die thiolgruppenhaltigen Verbindungen, falls gewünscht, in reinerer Form isoliert werden. Die erhaltenen Reaktionsprodukte werden jedoch vorteilhaft direkt verwendet. Wenn der Thioäthergehalt vermindert bzw. unterdrückt werden soll, kann bei der Herstellung oder nach der Reaktion eine geringe Menge eines Reduktionsmittels, z. B. Zinkstaub, zugegeben werden.

Zur Herstellung der Verbindungen mit Thioäthergruppen setzt man die Verbindungen der Formel II mit (Alkalimetall)₂S_x, vorzugsweise Na₂S_x, worin x = 1–4 ist, insbesondere Dinatriumdisulfid um. Die Polysulfide werden z. B. in bekannter Weise durch Auflösen von Schwefel im Alkalimonosulfid erhalten.

Hierbei geht man im allgemeinen so vor, dass man die Verbindungen der Formel II zu der Schmelze des Alkalimetallsulfides, vorzugsweise Na₂S_x zugeibt und dann bei höherer Temperatur, vorzugsweise bis zu 100°C nachreagieren lässt. Zur Entfernung des entstandenen Alkalichlorides und einem eventuellen Überschuss an Alkalisulfiden wäscht man danach mit Wasser und verdünnten Säuren, extrahiert mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Aethern und destilliert zur Reindarstellung das Lösungsmittel ab.

Die Umsetzung kann so verlaufen, dass in den Reaktionsprodukten noch ein Restgehalt an Chlor vorhanden ist. Die gewünschten Eigenschaften werden hierdurch praktisch nicht beeinflusst.

Die Verbindungen der Formel II werden nach dem in der US-PS 3361723 beschriebenen Verfahren durch Anlagerung von Epichlorhydrin an Alkohole oder Mercaptane der Formel RXH, worin R und X die zuvor angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Lewissäuren als Katalysatoren, wie SbCl₃, SnCl₄, AlCl₃ oder BF₃ erhalten:



Das Umsetzungsprodukt ist ein statistisches Gemisch, das als solches verwendet werden kann. Die Isolierung eines molekular-einheitlichen Aethers aus dem Umsetzungsprodukt ist durch destillative Methoden einfach zu bewerkstelligen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die statistischen Gemische selbst zu verwenden.

In den Verbindungen der Formel II kann also n jeden beliebigen Wert zwischen 0,5 und 8 annehmen, je nachdem, in welchem Verhältnis die Reaktanden bei der Herstellung der Verbindungen der Formel II eingesetzt und welche Reaktionsbedingungen gewählt werden.

Die erfindungsgemäss hergestellten schwefelhaltigen Aether sind von leichtflüssiger, viskoser bis wachsartiger Beschaffenheit, je nach dem, welche Ausgangsstoffe und in welchem Verhältnis diese eingesetzt werden. Sie sind farblos bis leicht gelb gefärbt und überraschend gut in Schmiermitteln löslich, besonders jene, in denen R in Formel II einen verzweigten Rest darstellt. Sie sind hervorragend als Zusätze zu Schmiermitteln geeignet. Neben der Verbesserung der Hochdruckeigenschaften ist auch ihre geringe korrodierende Wirkung zu erwähnen. Überraschend ist auf Grund der guten Löslichkeit auch die Herstellung von Masterbatches möglich.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Verbindungen wirken schon in sehr geringen Mengen als Hochdruck-Zusätze in Schmiermitteln. So zeigen mineralische und synthetische Schmieröle, sowie deren Gemisch, welche mit 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Schmiermittel, und vorzugsweise 0,05 bis 3 % einer erfindungsgemäss hergestellten Verbindung ausgestattet sind, ausgezeichnete Hochdruck-Schmiereigenschaften, welche durch stark reduzierte Abnutzungserscheinungen der zu schmierenden Teile deutlich werden. Die in Frage

kommenden Schmiermittel sind dem Fachmann geläufig und z. B. im «Schmiermittel Taschenbuch» (Hüthig Verlag, Heidelberg, 1974) beschrieben.

Das Schmieröl kann zusätzlich andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um die Eigenschaften zu verbessern, wie Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viscositätsindex-Verbesserer/Fliesspunktserniedriger, Dispergiermittel/Detergentien und andere Extrem-Druck/Antiabnutzungs-Additive.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Verbindungen können auch als PVC-Stabilisatoren entweder allein oder zusammen mit Metallstabilisatoren oder als Epoxy-

härter verwendet werden.

A) Herstellungsbeispiele Beispiele 1 bis 6

Zu 0,1 Mol Stearyl- bzw. Octadecylalkohol werden 0,4 ml Zinntetrachlorid zugegeben. Danach wird unter Rühren 0,1; 0,3 oder 0,5 Mol Epichlorhydrin so zugegetropft, so dass die Reaktionstemperatur 70–75°C nicht überschreitet. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man weitere 3 Stunden bei 110 bis 115°C.

Das Umsetzungsprodukt und 0,1; 0,3 oder 0,5 Mol NaOH, gelöst in 150 ml Methanol werden mit H₂S gesättigt, in einem Autoklaven unter Rühren 4 Stunden bei 90–100°C und 20–25 atü erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit halbkonzentrierter HCl angesäuert und das gewünschte Produkt mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird über MgSO₄ getrocknet und dann das Lösungsmittel abgezogen. Die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte und einige analytisch bestimmte

Werte sind in Tabelle 1 angegeben. Der Querstrich über den Indices zeigt an, dass es sich um statistische Gemische handelt.

Der SH-Gruppen-Gehalt wird jodometrisch, der Cl-Gehalt und S-Gehalt mittels Elementaranalyse bestimmt.

Tabelle

Beispiel	Verbindung der Formel 1	Restgehalt an Cl in Mol-%	Gesamtschwefelgehalt ber.	gef.	SH-Gehalt ber.	gef.	Ausbeute an Mercaptan
1	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-(CH}_2\text{-CH-O)}_1\text{-H}$	0,2	11,6	8,9	11,9	10,3	86,5
2	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-(CH}_2\text{-CH-O)}_3\text{-H}$ CH ₂ SH	0,5	21,1	20,4	21,7	20,4	94
3	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-(CH}_2\text{-CH-O)}_5\text{-H}$ CH ₂ SH	0,3	25,2	24,5	25,8	23,3	90,3
4	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-O-(CH}_2\text{-CH-O)}_1\text{-H}$ CH ₂ SH	0,3	8,9	8,7	9,2	8,4	91
5	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-O-(CH}_2\text{-CH-O)}_3\text{-H}$ CH ₂ SH	3,4	19,7	14,2	18,3	11,4	64
6	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-O-(CH}_2\text{-CH-O)}_5\text{-H}$ CH ₂ SH CH ₂ SH	1,6	22,2	20,3	22,9	17,4	76

Beispiele 7 bis 10

1 Mol Guerbet-Alkohol (Hersteller Condea) wird unter Zusatz von n Mol Epichlorhydrin umgesetzt. Eine methanolische Lösung des Umsetzungsproduktes und n Mol NaOH wird in einem Autoklaven unter 10 atü H₂S-Druck 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die H₂S-Zufuhr unterbrochen

und 4 Stunden bei 90–95°C weitergerührt, wobei der Druck auf 25–30 atü ansteigt. Nach dem Abkühlen wird mit verdünnter HCl gewaschen, mit Diäthyläther extrahiert, diese Lösung über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen und einige Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiel	Verbindung der Formel I	% SH-Gehalt	Konsistenz
7	Guerbet-12-O-(CH ₂ -CH-O) ₁ -H	84	flüssig
8	Guerbet-12-O-(CH ₂ -CH-O) ₂ -H CH ₂ SH	98	flüssig
9	Guerbet-16/20-O-(CH ₂ -CH-O) ₁ -H CH ₂ SH	47	flüssig
10	Guerbet-16/20-O-(CH ₂ -CH-O) ₃ -H CH ₂ SH CH ₂ SH	83	flüssig

Beispiel 11

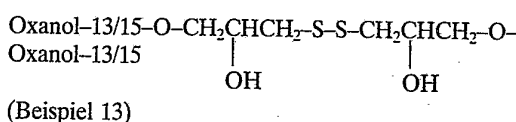
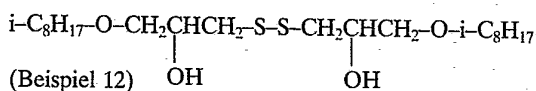
1 Mol Oxanol-13/15 (Hersteller Ruhr-Chemie), ein Gemisch verzweigter C₁₃/C₁₅-Alkohole wurde gemäss Beispiel 7 mit 1 Mol Epichlorhydrin und danach mit H₂S/1 Mol NaOH umgesetzt. Das isolierte Umsetzungsprodukt hat einen SH-Gehalt von 51 %.

Nach mehrfacher Molekulardestillation wird als erste Fraktion ein Produkt abgetrennt, das 100 % SH-Gehalt aufweist. Es ist flüssig und zu mehr als 5 % öllöslich. Die zweite Fraktion, die einen SH-Gehalt von weniger als 15 % aufweist, hat nach der Reduktion mit Zn/HCl einen SH-Gehalt von mehr als 70 %.

Beispiele 12 und 13

1 Mol i-Octanol bzw. Oxanol-13/15 wird unter Zusatz von 0,7 % SnCl₄ mit 1 Mol Epichlorhydrin umgesetzt und danach der nicht umgesetzte Alkohol abdestilliert. Das erhaltene Epichlorhydrinadditionsprodukt wird dann langsam zu einer Schmelze

von Na₂S₂ zugestopft, so dass eine Temperatur von 50°C nicht überschritten wird. Man rührt noch eine Stunde bei 80°C, wobei Kochsalz ausfällt. Dann wird das Reaktionsprodukt nacheinander mit Wasser, verdünnter HCl, verdünnter NaOH und Wasser gewaschen, mit Diäthyläther extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und der Äther abgezogen. Man erhält viskose, in Universalölen lösliche Produkte in Ausbeuten von über 90 %. Die Produkte entsprechen den Formeln:



B) Anwendungsbeispiel

Mit dem Shell-Vierkugel-Apparat wurden folgende Werte bestimmt: (Tentative method IP 239/69; Extreme pressure and near lubricant test for oils and greases, from ball-machine).

1.) I.S.L. = initial seizure load; das ist die Last, bei der der Ölfilm innerhalb einer Belastungsdauer von 10 Sekunden zusammenbricht.

2.) W.L. = weld load. (Schweißlast). Das ist die Last, bei der die 4 Kugeln innerhalb von 10 Sekunden zusammenschweißen.

3.) «Scar diameter» in mm, das ist der mittlere Verschleissdurchmesser nach einer Belastung von 70 kg während 1 Stunde.

4.) In einigen Fällen wurde auch die korrosive Wirkung im Kupferstreifenfest (Cu-St) geprüft (Beurteilungsskala reicht von 1a bis 3b).

Als Basisöl wurde Catenex 41 (Handelsbezeichnung der Firma Shell) verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Verbindung des Beispiels	Konzentration (Gew.-%)	Cu-St	ISL (kg)	Weld load (kg)	Scar diameter in mm
—	—	—	60	160	2,42
5	0,1	1b	100	205	0,94
9	1,0	1a	110	220	1,02
10	0,5	—	110	205	0,99
	1,0	1b-2a	—	—	—
11 (SH-Gehalt = 100%)	1,0	1a	95	220	1,98
12	1,0	—	—	>200	1,1
13	1,0	3b	—	>200	1,1