

3996-30/301 et al.

188

004888

Patent an m e l d u n gVerfahren zur Herstellung von Hochdruck-Schmiermitteln.

Wenn Schmiermitteln einer hohen spezifischen Pressung ausgesetzt sind, lassen sich gewöhnliche Schmieröle in der Regel nicht verwenden. Man weiß jedoch, daß man auch diese Schmiermittel für den genannten Zweck in gewissen Grenzen geeignet machen kann, wenn man ihnen Öle zusetzt, deren Schwefelgehalt durch Behandlung mit schwefelabgebenden Stoffen erhöht wurde.

Die Aufnahmefähigkeit von Mineralölen für Schwefel ist nun -insbesondere beim Abkühlen- sehr begrenzt, so daß man nicht ohne weiteres so viel Schwefel zusetzen kann, als zur Verbesserung -hauptsächlich der Druckbeständigkeit- erforderlich ist. Augen neigen fette Öle bei Erhöhung ihres Schwefelgehaltes auf 10 - 12% zur Geruchsbelästigung; ferner ist ihre Löslichkeit in Mineralölen vielfach so gering, daß bereits beim Lagern Abscheidungen eintreten.

Man hat deshalb bereits vorgeschlagen, geschwefelte Schmiermittel oder geschwefelte Zusatzmittel für Schmierstoffe dadurch herzustellen, daß man Extrakte von Erdölen mit Schwefelhaloiden behandelt oder dieselben zusammen mit Schwefel als Schmiermittel verwendet. Solche Öle sollen im Gegensatz zu den bisher benutzten Ölen lange Zeit verwendbar bleiben und auch in der Kälte nicht zu Abscheidungen neigen.

Wir haben demgegenüber gefunden, daß man Öle von ausgezeichneten Hochdruck-Eigenschaften herstellen kann, wenn man die Destillationsprodukte der organischen Anteile von Säureteeren oder Säureharzen, die bei der Raffination von Mineralölen und ähnlichen Produkten mit Schwefelsäure entstehen, als Ausgangsstoffe verwendet und diese mit Schwefelhaloiden behandelt oder mit molekularem Schwefel sättigt. Die erfindungsgemäßen Öle stellen überwiegend aus Kohlenwasserstoffmaterial bestehende Gemische dar, die reich an aktiven, mit konzentrierter Schwefelsäure zur Harzbildung neigende Verbindungen sind. Von den Verbindungsgemischen, die man aus Erdölen durch selektive Extraktion erhält, unterscheiden sich die Säureteer-Destillate wesentlich insbesondere auch da-

dadurch, daß sie in Alkohol vollständig löslich sind. Man erhält solche Verbindungen aus Abfallsäuren von der Raffination von Mineralölen, Taerölen, Destillations-, Rückstands-, Extraktions- und Hydrierungsprodukten von Kohle usw. Man kann daraus das erfindungsgemäße Kohlenwasserstoffgemisch gewinnen, indem man die genannten Abfallsäuren sauer oder nach der Neutralisation in Alkali, Ammoniak oder Kalk einer Destillation -gegebenenfalls im Vakuum oder mit Wasserdampf- unterwirft. Man kann auch so arbeiten, daß man die Abfallsäuren mittels einer gesättigten Ammonsulfatlösung von der darin enthaltenen freien Schwefelsäure befreit und das zurückbleibende, aus freier Sulfosäure sowie aus Oxydations- und Polymerisationsproduktion bestehende organische Gemisch einer Destillation im Vakuum unterwirft. Der bei der Vakuum-Destillation der organischen Anteile zurückbleibende Destillationsrückstand ist -im Gegensatz zu den bekannten Verfahren- dann vollkommen saurefrei und kann als bitumenartiger Rückstand für die verschiedensten Zwecke verwendet werden. Oft ist es auch möglich, die Säureharze in einem Lösungsmittel aufzulösen, in der Wärme durch Zusatz von Wasser die freie Schwefelsäure abzutrennen und aus dem nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibenden bitumenartigen Rückstand durch Vakuum-Destillation die erfindungsgemäßen Ölgemische zu gewinnen.

Die Eigenschaften der nach obigen Verfahren gewonnenen Säuretaer-Destillate können je nach dem angewendeten Ausgangsstoff verschieden sein. Vor der Behandlung kann es zweckmäßig sein, die Ausgangsmaterialien einer Reinigung mit Schwefelsäure in der bei der Erdöl-Raffination bekannten Weise zu unterwerfen, um dadurch unbeständige Asphaltstoffe zu entfernen.

Zum Schwefeln eignen sich Schwefelhaloide, insbesondere Schwefelmonochlorid. Die Schwefelaufnahme verläuft sehr rasch und muß infolgedessen durch richtige ~~Rechnung~~ Bemessung der Schwefelhaloidmenge so gesteuert werden, daß die Reaktion nicht zu heftig verläuft, da sonst unlösliche schlammartige Produkte entstehen. Durch Vorversuche lassen sich leicht die günstigsten Mengen Schwefelhaloid und die geeigneten Temperaturen, bei denen die Schwefelung durchzuführen ist, ermitteln. In vielen Fällen genügen z.B. schon 5% Schwefelhaloid, bezogen auf Ausgangsmaterial, man kann jedoch auch größere Mengen bis zu 25% anwenden. Die Behandlungstemperatur liegt in der Regel zwischen etwa 40 und 150°.

Die durch Schwefelung gewonnenen erfingungsgemäßen Verbindungsgemische werden, wenn sie nicht selbst als Schmiermittel dienen, den zu verbesserten Ölen zugesetzt.

Man kann die geschwefelten Säureteer-Extrakte auch gleichzeitig mit den bekannten, durch Schwefeln von fetten Ölen gewonnenen Stoffen zur Verbesserung von Schmierölen verwenden. In diesem Falle kann die Schwefelung der Ausgangsstoffe entweder mit dem Schwefelhaloid getrennt oder gemeinsam durchgeführt werden. In letzterem Falle empfehlen sich Mischungen im Verhältnis 10 - 75 zu 90 - 25, wobei man eine Begünstigung der Schwefelung der fetten Öle beobachtet und gleichzeitig einen Rückgang des üblen Geruchs und eine Erhöhung der Hochdruck-Eigenschaften.

Die nach der Erfindung geschwefelten Öle und ihre Mischung mit Schmierölen können in allen Fällen verwendet werden, für die bisher geschwefelte Öle benutzt wurden z.B. als Schneidöle für die Metallbearbeitung, für Göttriebe, in denen ein hoher Druck herrscht, usw. In vielen Fällen ist es zweckmäßig, dem geschwefelten Öl noch eine lösliche Verbindung, z.B. Bleisulfonat oder Zink oder auch Mischungen von Zink und Bleisulfonat, zuzusetzen. Die Zumischung der genannten Stoffe darf erst nach Abkühlen der geschwefelten Öle erfolgen, um Zwischenreaktionen zu vermeiden.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

- 1) Herstellung von Schmiermitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Hochstehende, überwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehende Verbindungsgemische, die reich an aktiven, mit konzentrierter Schwefelsäure zu Harzbildung neigenden Verbindungen sind, wie sie durch Destillation von sauren oder neutralisierten Abfallsäuren oder deren organische Anteile, die bei der Raffination von Mineralölen, Teeren, Destillations-, Rückstands-, Extraktions- und Hydrierungsprodukten von Kohle anfallen, zur Erhöhung ihres Schwefelgehaltes mit Schwefel sättigt oder mit einem Schwefelhaloid behandelt.
- 2) Herstellung von Schmiermitteln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ausgangsmaterial vor der Schwefelung durch geeignete Raffination, z.B. mit Schwefelsäure, von unbeständigen Asphaltstoffen befreit.