

DEUTSCHES REICH



AUSGEBEN AM  
22. OKTOBER 1942

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr 726 885

KLASSE 23 c GRUPPE 1 01

I 58465 IV d/23 c

2654

\* **Dr. Mathias Pier in Heidelberg** \*  
**und Dr. Friedrich Christmann in Ludwigshafen, Rhein,**  
sind als Erfinder genannt worden.

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main

Schmiermittel

Patentiert im Deutschen Reich vom 6. Juli 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 17. September 1942

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,  
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Es wurde gefunden, daß man Schmiermittel  
in hervorragender Weise verbessern kann,  
insbesondere hinsichtlich ihrer Viscositätseigenschaften,  
wenn man ihnen Polymerisationsprodukte zusetzt, die durch Polymerisation  
mittels anorganischer, sauer reagierender Halogenide oder großoberflächiger Stoffe aus  
Verbindungen mit einer polymerisationsfähigen Doppelbindung, die eine aromatische  
Gruppe enthalten und die, für sich mittels sauer reagierender anorganischer Halogenide  
oder großoberflächiger Stoffe polymerisiert, hochmolekulare Produkte ergeben, im Gemisch  
mit Spalt- oder Dehydrierungsprodukten von Kohlenwasserstoffen oder mit ungesättigte  
Anteile enthaltenden Stoffen, die bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd  
und Wasserstoff mit oder ohne Druck erhältlich sind, gewonnen wurden.  
Als Verbindungen mit einer polymerisationsfähigen Doppelbindung, die eine aromatische

Gruppe enthalten und die, für sich allein mittels sauer reagierender anorganischer Halogenide  
oder großoberflächiger Stoffe polymerisiert, hochmolekulare Produkte ergeben,  
sind Styrol, Alkylstyrole, Cumaron und Inden genannt. Man kann auch Mischungen dieser  
Stoffe bei der Polymerisation anwenden.

Geeignete Spalt- oder Dehydrierungsprodukte von Kohlenwasserstoffen sind insbesondere solche,  
die man aus wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen, die zweckmäßig mehr als 13,5 g,  
insbesondere mehr als 15 g Wasserstoff auf 100 g Kohlenstoff, enthalten, oder aus  
paraffinbasierten Erdölen oder deren Fraktionen, Hydrierungsprodukten von Kohle,  
Teeren, Ölen oder deren Fraktionen erhält. Ferner eignen sich Spalt- oder Dehydrierungs-  
produkte von Stoffen, die bei der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mit  
oder ohne Druck erhältlich sind, oder auch diese Stoffe selbst, soweit sie ungesättigte An-

teile enthalten. Am geeigneten sind die Produkte, die durch Spalten der genannten Stoffe oberhalb 350°, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie Tonerde oder Bleicherden, die auch mit Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure, behandelt sein können oder insbesondere durch Spaltung bei Temperaturen von 450 bis 800° erhalten werden. Im letzten Fall enthalten die Spaltprodukte viel mehrfach ungesättigte Anteile.

Die Dehydrierungsprodukte können gleichfalls in bekannter Weise erhalten werden, z. B. durch Leiten der Ausgangsstoffe durch heiße Röhren oder über bekannte Dehydrierungskatalysatoren, durch Behandeln gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Halogen unter Chlorwasserstoffabspaltung oder durch Behandlung mit Sauerstoff oder Schwefel, gegebenenfalls in Gegenwart von Bleicherden, Borsäure oder Oxalsäure.

Als anorganische, sauer reagierende Halogenide seien Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Zinkchlorid, Titanchlorid und insbesondere Borfluorid und seine Anlagerungsverbindungen mit Alkoholen, Äthern, Säuren oder Wasser genannt.

Geeignete großoberflächige Stoffe sind insbesondere solche saurer Natur, wie Kieselgel oder die unter dem Namen Terrana, Floridaerde und Fullererde bekannten Bleicherden. Durch Zusätze von Säuren, wie Borsäure oder Phosphorsäure, oder sauren Salzen wird häufig deren Wirkung noch verstärkt.

Die Polymerisation der Mischungen der genannten Stoffe kann bei gewöhnlicher, erhöhter oder auch erniedrigter Temperatur, z. B. unterhalb -10 bis -70° oder noch darunter, ausgeführt werden.

Bei der Polymerisation können auch Lösungsmittel mitverwendet werden, beispielsweise Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder Benzin, oder Halogenkohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Äthylchlorid, oder auch Ester oder Mischungen solcher Lösungsmittel.

Die erhaltenen Polymerisationsprodukte sind öllöslich und stellen wertvolle Viscositätsverbesserer dar. Während häufig viscositätsverbessernde Stoffe stark temperaturempfindlich sind und bei etwa 300° ihre Wirkung verlieren, sind diese Polymerisationsprodukte temperaturbeständig und behalten auch ihre verbessernde Wirkung auf Schmieröle bei, wenn man diese längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzt. Die Polymerisationsprodukte eignen sich auch vorzüglich als Zusatzstoffe zu Getriebeölen und Getriebefetten.

Die genannten Polymerisationsprodukte sind hochwirksam und übertreffen in dieser Beziehung in hohem Maße bekannte Produkte, die auf ähnliche Weise hergestellt sind. So hat

man z. B. vorgeschlagen, Fette oder fette Öle in praktisch sauerstofffreie, ungesättigte Produkte umzuwandeln und diese allein oder zusammen mit anderen ungesättigten Verbindungen, wie aromatischen Kohlenwasserstoffen, Olefinen, Mineralölen oder Teerölen, mittels anorganischer, sauer reagierender Halogenide zu polymerisieren oder zu kondensieren. Die so erhaltenen Produkte besitzen aber ein viel niedrigeres Molekulargewicht als die erfindungsgemäß verwendeten und sind viel weniger wirksam, so daß man zur Erzielung der gleichen Wirkung ein Mehrfaches der Menge braucht, die im vorliegenden Falle notwendig ist.

#### Beispiel 1

In eine Mischung von 70 Teilen Styrol und 130 Teilen eines ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gemisches, das durch Spalten von festem Paraffin bei 500° erhalten wurde, wird bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Borfluorid geleitet. Die Mischung erwärmt sich dabei auf etwa 60°. Bei dieser Temperatur wird das Gemisch 10 Stunden lang gehalten. Das erhaltene Polymerisat wird zur Entfernung des Borfluorids auf 250° erhitzt und anschließend im Vakuum destilliert. Als Destillat erhält man 10 Teile Mittelöl und 50 Teile Spindelöl. Es verbleiben 126 Teile Rückstand in Form einer zähen, plastischen Masse mit einem Conradson-Test von 0,16%. Diese Masse eignet sich vorzüglich als Zusatzstoff für Schmieröl. So erhöht ein Zusatz von 5% davon zu einem Maschinenöl mit einer Viscosität von 6,5° E bei 50° und einem Viscositätsindex von 5 dessen Viscosität auf 8,6° E und den Viscositätsindex auf 49.

#### Beispiel 2

Eine Mischung aus 50 Teilen Isobutylene, 50 Teilen Styrol und 35 Teilen eines flüssigen Produktes, das durch Spalten von Paraffin bei 500° erhalten wurde, wird auf -5° gekühlt und mit Borfluorid polymerisiert. Während der Reaktion steigt die Temperatur langsam auf 50°. Man erhält in einer Ausbeute von 92% ein hochviscoses Öl, das bei 100° eine Viscosität von 80° E besitzt. Es ist zur Verbesserung der Viscositätseigenschaften von Kohlenwasserstoffölen, insbesondere Schmierölen, geeignet und verliert dabei auch beim Erhitzen der Mischungen mit den Ölen auf 300° seine Wirksamkeit nicht.

#### Beispiel 3

400 Teile eines von etwa 50 bis 300° siedenden, ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Kohlenwasserstoffgemisches, das durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei 320° unter einem Druck von 20 at in Gegenwart von gesintertem Eisen er-

halten wurde, und 50 Teile Styrol werden in 200 Teilen Äthylenchlorid gelöst. Man gibt allmählich 25 Teile Aluminiumchlorid hinzu und hält die Masse 6 Stunden unter Rühren auf 60°. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen und destilliert. Durch Abdestillieren des Äthylenchlorids und von 20 Teilen Benzin und Mittelöl erhält man als Rückstand ein Öl mit einer Viscosität von etwa 5° E bei 100° und einem Viscositätsindex von etwa 95. Gibt man dieses Öl einem Kohlenwasserstoffgetriebeöl hinzu, so wird dessen Beständigkeit gegen hohe Drucke erheblich erhöht.

An Stelle des obengenannten, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches kann man auch ein ebenfalls zwischen etwa 50 und 300° siedendes Kohlenwasserstoffgemisch verwenden, das man erhält, wenn man ein von etwa 200 bis 400° siedendes Kohlenwasserstoffgemisch, das durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei 190° unter einem Druck von 9 at mit einem Katalysator, der aus Kobalt, Thoriumdioxyd und Magnesiumoxyd auf Kieselgur besteht, erhalten wurde, bei einer Temperatur von etwa 500 bis 520° spaltet.

#### Beispiel 4

180 Teile eines von 250 bis 450° siedenden flüssigen Produktes, das durch Abspaltung von Chlorwasserstoff bei 350° in Gegen-

wart von Bauxit aus chloriertem-Paraffin erhalten wurde, und 20 Teile Styrol werden in 100 Teilen Äthylenchlorid gelöst. Man gibt dann 20 Teile Aluminiumchlorid zu und rührt die Masse 8 Stunden bei 70°. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen und durch Destillation vom Äthylenchlorid und dem gebildeten Spindelöl befreit. Als Rückstand erhält man ein Öl mit einer Viscosität von 12° E bei 99°, das bei Zugabe zu einem Getriebeöl dessen Beständigkeit gegen hohe Drucke wesentlich erhöht.

#### PATENTANSPRUCH:

Schmiermittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Polymerisationsprodukten, die durch Polymerisation mittels anorganischer, sauer reagierender Halogenide oder großoberflächiger Stoffe aus Verbindungen mit einer polymerisationsfähigen Doppelbindung, die eine aromatische Gruppe enthalten, und die für sich mittels sauer reagierender anorganischer Halogenide oder großoberflächiger Stoffe polymerisiert, hochmolekulare Produkte ergeben, im Gemisch mit Spalt- oder Dehydrierungsprodukten von Kohlenwasserstoffen oder mit ungesättigte Anteile enthaltenden Stoffen, die bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mit oder ohne Druck erhältlich sind, gewonnen wurden.