

Universität Hamburg
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Verschleißadditive auf Basis von biologischen Alkoholen

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 34486/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Von

Professor Dr. G. A. Luinstra & Dr. H. Kipphardt

Konzeption: T. Beermann (leitender Forscher)

Februar 2021

06/02		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	34486/01-21/2	Referat	Fördersumme		
Antragstitel		Verschleißadditive auf Basis von biologischen Alkoholen			
Stichworte		AW sowie EP Additive			
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
2 Jahre		12.12.2018		31.01.2021	
Zwischenberichte		halbjährlich			
Bewilligungsempfänger		Metall-Chemie GmbH & Co. KG Kaiser -Wilhelm-Straße 93 20355 Hamburg		040-47100246	
				Fax	
				Projektleitung Dr. Kipphardt	
				Bearbeiter Dr. Kipphardt	
Kooperationspartner		Metall-Chemie Technologie, Hamburg Technische Universität Hamburg, Hamburg			
Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens					
<p>Das Ziel des Projektes ist die Entwicklung von Schmierstoffadditiven für den AW/EP Bereich auf Basis von nachwachsenden Ressourcen als Ersatzstoff für TPPT. TPPT ist auf Grund von gesundheitlichen und toxikologischen Erkenntnissen auf lange Sicht kein verkehrsfähiges Schmierstoffadditiv. Aus einer Bibliothek nachwachsender Stoffe diverse phosphor- und schwefelhaltige Derivate synthetisiert und hinsichtlich ihrer tribologischen Eigenschaften untersucht werden.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Die Zielsetzung erfordert die Synthese von Zielverbindungen im Labormaßstab unter Berücksichtigung der industriellen Durchführbarkeit, die Testung der Produkte hinsichtlich der AW und EP Leistung und die Erarbeitung von Struktur-Wirkungs-Prinzipien einhergehend mit der Bestimmung neuer Zielstrukturen. Die AW/EP Eigenschaften sollen aus der Kombination des Vierkugelapparates mit einem Laserscanningmikroskop bestimmt werden. Die EP Eigenschaften werden mit einem Add-on zum bestehenden VKA bestimmt, welches einen dynamischen Lastanstieg ermöglicht. Die Evaluation der Verschleißminderung erfolgte gegenüber dem Basisöl sowohl Triphenylphosphorothionat (TPPT) und Irgalube L63 ®, einem Diisopropyldithiophosphat-Ethylacrylat Michael-Addukt. Durch die Oberflächenanalyse mittels der EDX Technik wurde das Phänomen der Tribofragmentation verifiziert.</p>					
<small>Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de</small>					

Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese der Phosphorderivate konnte analog zu den bekannten Literaturvorschriften auf die natürlichen Alkohole übertragen und erfolgreich durchgeführt werden. Ebenso wurde die Synthese von Polysulfiden durch Umsetzung unter teilweiser Vulkanisation von ungesättigten Substanzen mit elementarem Schwefel bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Die Thiophosphate ausgehend von ligninbasierten Alkoholen zeigten unerwartet schlechte Löslichkeiten in Mineralölen und wurden nicht verfolgt. Zielstrukturen auf Phosphor(III) und Phosphor(IV) Spezies standen im Fokus. Es wurden systematische Untersuchungen von diversen Trialkylphosphiten, Dialkylphosphonaten, Trialkylphosphaten, Trialkylthiophosphaten, Dialkyldithiophosphorsäuren und neutralisierten Dithiophosphaten durchgeführt. Phosphor(III) Derivate erwiesen sich als beste Wahl hinsichtlich der Verschleißminderung. Insbesondere Dialkylphosphonate erzielten mittlere Verschleißkalottendurchmesser um 231 bis 238 μm welche nahe des theoretischen Minimums von 220 μm sind. Die guten tribologischen Eigenschaften der Phosphor(III) Derivate konnten auf die hohe Reaktivität und den reduzierenden Charakter des Phosphor(III) zurückgeführt werden, welcher die Passivschicht aufricht und somit einen schnellen Aufbau der schützenden Triboschicht ermöglichte. Dies erklärt die Überlegenheit gegenüber den verbleibenden Phosphorspezies, welche unabhängig von der verwendeten Stahlsorte und Basisöl ist. Die minimale Konzentration für maximale Effektivität konnte für Phosphonate mit 0.1 mmol Phosphor / 50g Basisöl bestimmt werden, wobei höhere Konzentrationen keinen negativen Einfluss haben. Die Minimalkonzentration liegt damit um den Faktor 10 niedriger gegenüber den übrigen Phosphorspezies. Insgesamt konnten keine Konzentrationsabhängigkeiten ab überschreiten der Minimalkonzentration für Phosphate, und Dithiophosphat-Michael-Addukte festgestellt werden. Thiophosphate erzielten ihre maximalen Verschleißschutz ab 1.5 mmol Phosphor / 50g Basisöl während Dialkyldithiophosphorsäuren mit zunehmender Konzentration steigenden Verschleiß zeigen. Dies ist auf die Korrosivität zurückzuführen, wodurch eine chemische Auflösung der Metalloberfläche durch Komplexbildung und Ablösen der entsprechenden Eisen- und Chromatome stattfindet. Die EDX Analysen der AW Experimente hat die Bedeutung von Phosphor, insbesondere Phosphor(III) bestätigt. Eine reduktiver Aufbruch der Passivschicht gilt als Schlüsselschritt in der Ausbildung effektiver Triboschichten. Schwefel hatte in den AW Experimenten, mit Ausnahme der Mercaptane, keinerlei Relevanz. Die EP Experimente haben die hervorragenden Schwerlasteigenschaften der Polysulfide bestätigt und die Eignung von D-Limonen als Rohstoff bestätigt. Die EDX Analyse ergab, dass bei niedrigen Lasten Phosphor den überwiegenden Anteil der Triboschicht bilde, während bei mittleren und hohen Lasten der Phosphoranteil abnimmt und Schwefel dominierender Part der Triboschichten wird und somit essentiell für gute Schwerlasteignung eines Schmierstoffes zeichnet. Gängige Theorien fußen auf der Bildung von eisensulfidhaltigen schichtartigen Strukturen, welche durch leichte Abscherung die effektive Trennung der Kontaktflächen ermöglichen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Eine öffentliche Präsentation hat bisher nicht stattgefunden.

Fazit

In der vorliegenden Arbeit konnte die Eignung von nachwachsenden Ressourcen zur Synthese von hochwirksamen Schmierstoffadditiven im Bereich der Verschleißminderung und Schwerlastanwendung gezeigt werden. Im Bereich der Verschleißminderung konnte Phosphor als essentielles Element bestimmt werden. Insbesondere Phosphor(III) in Dialkylphosphonaten basierend auf Oleyl- und Stearylalkohol haben hervorragende Leistung auch in niedrigen Konzentrationen gezeigt. Die Untersuchung der Schwerlasteigenschaften hat Schwefel als essentielles Element erwiesen. Insbesondere haben reine Schwefeladditive wie Polysulfide, insbesondere Polysulfide ausgehend von D-Limonen, hervorragende Leistung gezeigt. Die geringen notwendigen Mengen des Oleylstearylphosphonates erlauben neben der breiten Anwendung in Schmierstoffen jeglicher Art besonders die Anwendung in Ölen mit niedrigen Phosphor- und Schwefelgehalten, wie z.B. in Motorölen, um eine Deaktivierung der Abgasreinigungskatalysatoren zu verhindern. Durch die Verwendung von natürlichen Ressourcen ist eine gute biologische Abbaubarkeit der Zielprodukte zu erwarten.

Inhalt

Projektkennblatt.....	2
Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen.....	5
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen.....	5
Zusammenfassung	6
Einleitung.....	7
Marktsituation.....	7
Lösungsansatz.....	8
Resultate und Diskussion	10
Schwefelhaltige Terpene.....	13
Tribologische Messungen	14
EDX Analysen.....	17
Weitere Entwicklung: Dithiophosphorsäure-Basis	18
Weitere Entwicklung: Dialkylphosphit-Basis.....	19
Schwerlasteigenschaften (EP).....	20
Kombination AW/EP.....	22
Fazit.....	25
Literaturverzeichnis	26

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

Abbildung 1: Strukturen von TPPT (links) und der synthetische Zugang zu Zinkdialkyldithiophosphaten (rechts oben) sowie aschefreien Dialkyldithiophosphaten (rechts unten, Irgalube L63® vergleichbar).	7
Abbildung 2: Schematischer Aufbau der Vierkugelgeometrie. Standkugeln in rot, Laufkugel in blau dargestellt.	9
Abbildung 3: Repräsentative Mikroskopaufnahmen von TPPT (links) und Irgalube L63® (rechts) bei äquivalenten Stoffmengen. Testkonditionen: 150 N, 60 min, 1450 U/min, 25°C, 100Cr6 G10 KGM Kugeln.	9
Abbildung 4: Struktur von Irgalube L63 ®.	10
Abbildung 5: Detektierte Nebenprodukte der Reaktion von n-Butanol mit Phosphorpentasulfid. R= n-Butyl. NMR Lösungsmittel: CDCl ₃	11
Abbildung 6: Detektierte Nebenprodukte der Reaktion von Dibutyldithiophosphorsäure mit Ethylacrylat. R= n-Butyl; R'= Ethylacrylat. NMR Lösungsmittel: CDCl ₃	11
Abbildung 7: Neuartige Dithiophosphat-Michael-Addukte.	12
Abbildung 8: Strukturen der verwendeten Terpene. Links: D-Limonen sowie die α- und β-Pinene Isomere.	13
Abbildung 9: Schematische Struktur der Wiederholungseinheit des D-Limonene Polysulfides.	14
Abbildung 10: Allgemeine Strukturen zu den getesteten funktionellen Gruppen.	15
Abbildung 11: Strukturen der untersuchten Phosphonatderivate.	19

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Anti wear	AW
Extreme pressure	EP
Energiedispersive Röntgenanalyse	EDX
Triphenylphosphorothionat	TPPT
Vierkugelapparat	VKA

Zusammenfassung

Das Ziel des Projektes war die Synthese und Erprobung von phosphor- und schwefelhaltigen Substanzen basierend auf nachwachsenden und nachhaltigen Ressourcen als Ersatzstoff für Triphenylphosphorothionat (TPPT). Dazu wurden diverse Substanzen synthetisiert und systematisch hinsichtlich ihrer Verschleißminderung (*anti wear*, AW) und Schwerlasteigenschaften (*extreme pressure*, EP) mit einem Hansa Press Vierkugelapparat untersucht. Die Oberflächenanalyse mittels der EDX Technik ermöglichte das Erreichen von tiefergehendem Verständnis der Tribofragmentation und Verifizierung bzw. Erweiterung des bekannten Wissens. Es wurde gefunden, dass Phosphor(III) Derivate die beste Wahl hinsichtlich der Verschleißminderung sind. Insbesondere Dialkylphosphonate führten im Verschleißtest zu mittleren Kalottendurchmessern nahe des theoretischen Minimums von 220 µm bei gleichzeitig ansprechenden ästhetischen, toxikologischen und ökologischen Eigenschaften. Die guten tribologischen Eigenschaften der Phosphor(III) Derivate konnten auf die hohe Reaktivität und deren reduzierenden Wirkung zurückgeführt werden, welcher eine auf der Metalloberfläche bestehende Passivoxidschicht ersetzt und somit einen schnellen Aufbau der schützenden Triboschicht ermöglicht. Polysulfide zeigten den effektivsten Schutz bei einer Schwerlastprüfung. Die Kombination von Oleylstearylphosphonat und D-Limonenpolysulfid erwies sich als zielführender Ansatz mit hervorragendem Verschleißschutz und anpassbaren Schwerlasteigenschaften. Die EDX Analyse bestätigte die essentielle Bedeutung von Phosphor für den Verschleißschutz und Schwefel für Schwerlasteigenschaften.

Einleitung

Der Bedarf an leistungsfähigen Schmierstoffen besonders im Automobilbereich steigt seit der Erfindung des Automobils durch Carl Benz stetig an.[Benz86] Schmierstoffe sind Mischungen diverser Additive in einem Grundfluid. Als Grundfluide werden sowohl mineralölbasierte als auch synthetische Öle verwendet.[MaDr07] Die verwendeten Grundöle variieren über die gesamte Bandbreite von Kohlenwasserstoffen, Estern, Ethern usw. Die Eigenschaften dieser Grundfluide erfüllen nicht das Hochleistungseigenschaftsprofil von heutigen Schmierstoffen, weshalb Additive hinzugegeben werden.

Marktsituation

Moderne Schmierstoffformulierungen beinhalten umfangreiche Additivpakete. Dieses Forschungsvorhaben zielt auf verschleißmindernde Additive (*anti wear*, AW), und Schwerlastadditive (*extreme pressure*, EP). Technisch relevante AW- und EP-Additive gehören zu den Verbindungsklassen der Thiophosphate (beispielsweise Triphenylphosphorothionat TPPT) sowie den Dialkyldithiophosphaten (beispielsweise Irgalube L63® der BASF) und die ebenfalls aus der Thiophosphorsäuredialkyle ableitbaren Zinkdialkyldithiophosphate. Die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung 1 dargestellt.

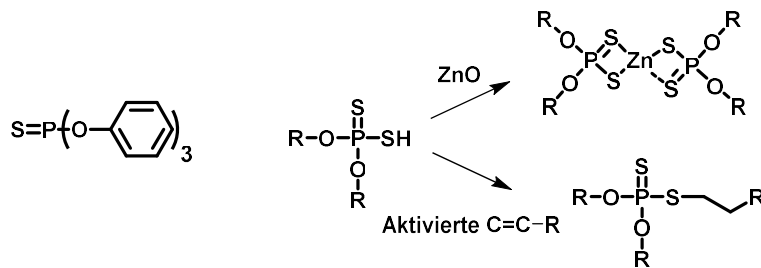


Abbildung 1: Strukturen von TPPT (links) und der synthetische Zugang zu Zinkdialkyldithiophosphaten (rechts oben) sowie aschefreien Dialkyldithiophosphaten (rechts unten, Irgalube L63® vergleichbar).

Die technische Relevanz dieser Stoffklassen innerhalb der EU spiegelt sich in den bei dem Europäischen Chemikalienamt (ECHA) registrierten Tonnagen im Bereich von 4.000 t/a für Thiophosphate und 340.000 t/a für Dialkyldithiophosphat-Derivate wider.[Euro20g,Euro20a,Euro20k,Euro20l,Euro20c,Euro20d,Euro20e,Euro20f,Euro20b,Euro20h,Euro20i,Euro20j] Die registrierten Thiophosphate basieren auf Phenolderivaten und sind auf Grund von gesundheitlichen Aspekten, im wesentlichen hervorgerufen durch freisetzbare Phenolderivate, in die Kritik geraten. Eine Freisetzung dieser Phenolderivate ist in dem Kontext der Schmiermittel durch thermische oder hydrolytische Spaltung zu erwarten. Die bedeutsame Giftigkeit dieser Phenolderivate und die damit verbundenen Gesundheitsrisiken angesichts der registrierten Tonnagen lassen eine weitere langfristige Verwendung dieser Stoffe unwahrscheinlich erscheinen.[Euro15,Euro19] Ein weiterer Aspekt dieser Verbindungsklassen in den üblichen Konzentrationsbereichen ist die negative Auswirkung auf Abgaskatalysatoren.[DEMF20,DLEW18,WPGG84,XWWK19]

Abseits der genannten Stoffklassen sind Phosphite, Phosphonate sowie Phosphonsäuren in Schmierstoffformulierungen erwähnt, die kommerziellen Tonnagen jedoch vergleichsweise klein, so dass diese im Kontext der möglichen wesentlichen Umweltbelastung zunächst vernachlässigt werden können. Kommerzielle Produkte sind unter anderem Dapraphos® oder Doverphos®.

Polysulfide sind gängige Schwerlastadditive und relativ einfach (skalierbar) zugänglich aus der Reaktion von Olefinen mit Schwefel und Schwefelwasserstoff unter erhöhtem Druck und Temperaturen. Gängige kommerzielle Produkte sind von Isobutylen oder Isononylen abgeleitet und von Chevron als TBPS454® und TNPS537® oder von Rheinchemie als RC2540® verfügbar. Das Reaktionsprodukt von Dipentene (50:50 Gemisch aus D- und L-Limonene) sowie Terpentinöl (Gemisch diverser Terpene) mit Schwefel sind in einem Patent als Schwerlastadditiv beschrieben, eine technisch relevante Tonnage ist jedoch nicht bekannt.[AACH86]

Lösungsansatz

Die genannten Umwelt- und Gesundheitsgefährdungen der eingesetzten Additive mit Verschleißmindernden oder Schwerlasteigenschaften erfordern die Entwicklung von effektiven Additiven mit mehr akzeptablen biologischen, toxikologischen sowie umweltrelevanten Eigenschaften bei gleichzeitig hervorragender Leistung. Die Erarbeitung derartigen Substanzen ist das Ziel dieses Projekts. Es ist vorgesehen, eine systematische Untersuchung von diversen phosphorhaltigen, phosphor- und schwefelhaltigen sowie nur schwefelhaltigen Produkten ausgehend von den biologischen Alkoholen durchzuführen. Dazu wurde eine Bibliothek aus verfügbaren biologischen Alkoholen erstellt. Diese umfasst Alkohole zugänglich ausgehend von Lignin, einem wesentlichen Bestandteil von Pflanzen und Bäumen und gleichzeitig ein Abfallprodukt der Papierindustrie. Gleichzeitig ist es ein bekanntes Edukt aus welchem durch geeignete Prozesse funktionalisierte Phenole wie p-Coumarylalkohol, Coniferylalkohol, Sinapylalkohol und Vanillinderivate durch Depolymerisation gewonnen werden können.[BKR18, FaBC16, LuAb17] Die Bibliothek umfasst des weiteren Alkohole aus der Verseifung von Triglyceriden, sowie die aus Naturstoffen zugänglichen Alkohole d-Menthol und natürliche Terpene wie d-Limonen und α - & β -Pinene. Letztgenannte Verbindungen sollen mit elementarem Schwefel zu Polysulfiden umgesetzt werden. Das vorhandene Wissen über die Mechanismen der Tribofragmentation ist in unseren Erfahrungen wenig entwickelt, und eine Grundlage zur Bewertung des Ausgangs von Praxisversuche nicht erkennbar. In dem Kontext wurde die Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) angewandt um Oberflächenänderungen von Kalotten der AW und EP Prüfungen zu detektieren, um so eine Einschätzung der Schmierwirkung zu erreichen.

Ein Hauptaugenmerk bei der Synthese der neuartigen Additive war die Möglichkeit einer technischen Umsetzung, um so auch wirtschaftliche Ersatzstoffe zu erzeugen. Dazu wurden biologische Alkohole mit dem technisch gut verfügbaren Phosphortrichlorid oder Phosphorpentasulfid zu Dialkyl- und Trialkylphosphiten bzw. Dialkyldithiophosphaten umgesetzt. Die Phosphite wurden nachträglich auch mit

elementarem Schwefel zu Thiophosphaten umgesetzt. Die Dialkyldithiophosphate wurden darüber hinaus an der SH-Gruppe weiter funktionalisiert. Die resultierenden Produkte der diversen Stoffklassen wurden hinsichtlich ihrer verschleißmindernden Eigenschaften mit einem Vierkugelapparat (VKA) untersucht. Der schematische Aufbau des Vierkugelsystems ist in **Abbildung 2** dargestellt.

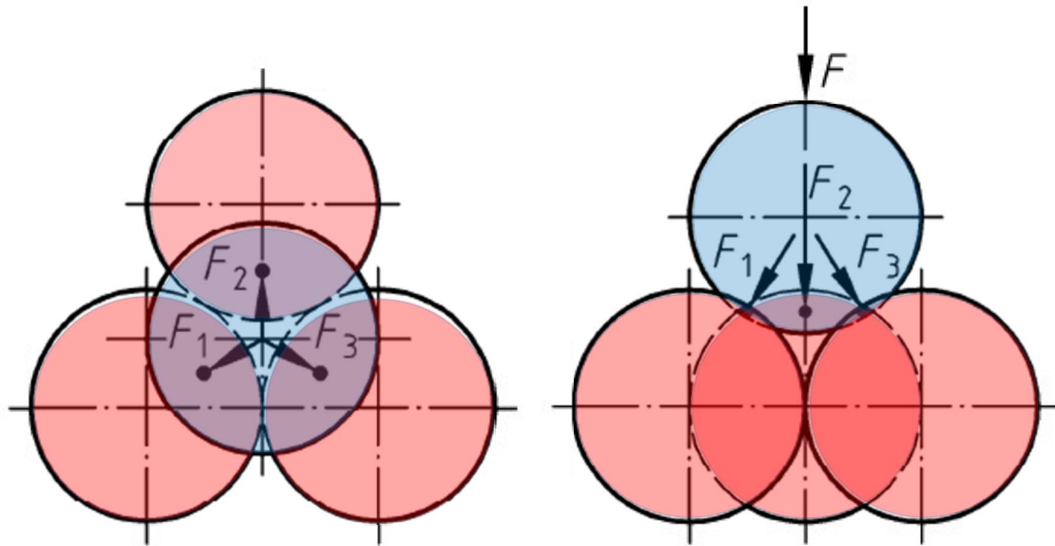


Abbildung 2. Schematischer Aufbau der Vierkugelgeometrie. Standkugeln in rot, Laufkugel in blau dargestellt.

Die Kraftaufteilung entspricht der Formel $F_1 = F_2 = F_3 = F/\sqrt{6}$. Die verschleißmindernden Eigenschaften wurden anhand der Verschleißkalotten der Kugeln beurteilt, welche nach einer Belastung von 150 N für 60 min und einer Drehzahl von 1450 U/min mit Hilfe eines Laserscanning-Mikroskopes vermessen wurden. In **Abbildung 3** sind Mikroskopaufnahmen beispielhafter Verschleißkalotten dargestellt.



Abbildung 3. Repräsentative Mikroskopaufnahmen von TPPT (links) und Irgalube L63® (rechts) bei äquivalenten Stoffmengen. Testkonditionen: 150 N, 60 min, 1450 U/min, 25°C, 100Cr6 G10 KGM Kugeln.

Die Schwerlasteigenschaften wurden mit einem modifizierten VKA ermittelt, welcher Experimente unter dynamischem Lastanstieg ermöglichte. Dazu wurde ein Linearantrieb konstruiert, welcher das Laufgewicht (2 kg, 5 kg, 10 kg, 20 kg, 30 kg, 40 kg) innerhalb von 60 s über den Lastenarm bewegt hat und so einen kontinuierlichen Lastanstieg auf dem Vierkugelsystem während eines Testlaufes ermöglicht hat. Die Verschleißkalotten der Kugeln aus den Schwerlastversuchen wurden vermessen und mit in die Bewertung der Schwerlasteigenschaften einbezogen. Die Bewertung der EP Eigenschaften wurde anhand eventuell auftretender Reibschwingungen, dem Verschleißkalottendurchmesser mit zunehmender Last sowie der Schweißlast vorgenommen. Dadurch wurden Informationen über das Verhalten des Additives über den gesamten untersuchten Lastbereich erhalten, statt nach DIN 51350-2 üblich nur die Schweißlast.

Resultate und Diskussion

Die Synthese von Thiophosphaten basierend auf natürlichen Phenolen erfolgte anhand der gängigen Syntheseroute in Toluol mit Triethylamin als Base. Dazu wurden 3 Äquivalente Alkohol (Vanillin, Ethylvanillin & Eugenol) in Toluol gelöst in einem mit Argon gefluteten Kolben vorgelegt und unter Anwesenheit von 3 Äquivalenten Triethylamin langsam 1/3 Äquivalente Phosphortrichlorid unter Eiskühlung hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe des Phosphortrichlorids wurde für eine Stunde gerührt und sodann zum Reflux erhitzt. Beim Erreichen der Siedetemperatur wurden 1/3 Äquivalente elementarer Schwefel hinzugegeben und über Nacht gerührt. Die Produktaufarbeitung erfolgte durch Abtrennen des Triethylammoniumchlorides, waschen der organischen Fraktion mit Wasser, Trocknen der organischen Phase sowie Abdestillation des Toluols.

Die Synthese von neuartigen Thiophosphaten basierend auf natürlichen Phenolen konnte erfolgreich durchgeführt werden. Auf Grund der festgestellten überraschend schlechten Löslichkeit der verwendeten Phenylpropanoide (Vanillin, Ethylvanillin, Eugenol) im Basisschmieröl wurde stattdessen Oleylalkohol als nachwachsender Alkohol verwendet. Technisches Trioelylphosphit wurde dazu bei Raumtemperatur mit elementarem Schwefel gerührt, wobei eine quantitative Umsetzung zu Trioelylthiophosphat erfolgte.

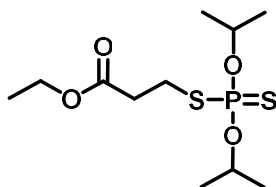


Abbildung 4. Struktur von Irgalube L63 ®.

Weiterhin wurden die Zielstrukturen auf die Klasse der Dialkyldithiophosphate ausgeweitet. Der Standard Irgalube L63 ® (**Abbildung 4**) ist zugänglich aus der *Michael-Addition* von Diisopropyldithiophosphorsäure und Ethylacrylat. Es ist ein standardmäßig eingesetztes Additiv in Schmiermittelzusammensetzungen und wurde

folglich als Referenzsubstanz für die Bestimmung der AW und EP Eigenschaften der neuartigen Schmierstoffe herangezogen. Da es einen äußerst unangenehmen Geruch aufweist, wurde auch ähnliche Produkte ausgehend von Isopropanol und Menthol synthetisiert.

Experimente wurden zunächst mit n-Butanol und Phosphorpentasulfid durchgeführt, um das Reaktionsverhalten von der Dibutyldithiophosphorsäure als auch von dem Dibutyldithiophosphat-*Michael-Addukt* zu untersuchen. Dazu wurde ein Überschuss n-Butanol mit Phosphorpentasulfid bei 65 °C umgesetzt und überschüssiges n-Butanol im Vakuum (ca. 10⁻¹ mbar) entfernt. Die Auswertung der ³¹P-NMR Spektren der Dibutyldithiophosphorsäure ergab einige Nebenprodukte (**Abbildung 5**). Die Reinheit des gewünschten Produktes liegt bei ca. 85%. [JFBM15, ZDJS90]

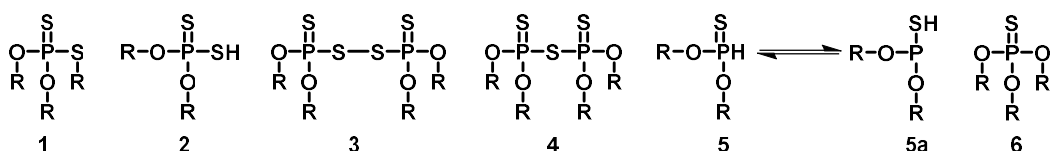


Abbildung 5. Identifizierte Nebenprodukte nach der Reaktion von n-Butanol mit Phosphorpentasulfid. R= n-Butyl.

Die Michael-Addition mit einem Überschuss Acrylat erfolgte bei 95 °C. Der Überschuss wurde nach vollständiger Reaktion im Vakuum (ca. 10⁻¹ mbar) entfernt. Die Auswertung der ³¹P-NMR Spektren des Endproduktes ergab eine Reinheit von ca. 85% bei vergleichbaren Anteilen der Nebenprodukte (**Abbildung 6**). Der zweite Reaktionsschritt hat zusätzlich das Michael-Additionsprodukt von 5a an Ethylacrylat gezeigt. Erstaunlicherweise hat der Gesamtanteil der Nebenprodukte 5 und 5a bzw. 7 jedoch abgenommen, was durch eine destillative Abtrennung von 5 im Zuge der Abtrennung des im Überschuss eingesetzten Acrylates zu erklären ist. Weiterhin verblieben ca. 3.5% der Dithiophosphorsäure im Produkt, welches zum einen durch unvollständige *Michael-Addition* zu erklären ist. Des Weiteren könnte die Oxidation der Dithiophosphorsäure zum entsprechenden Disulfid stattgefunden haben, welches keine *Michael-Addition* eingehen kann.

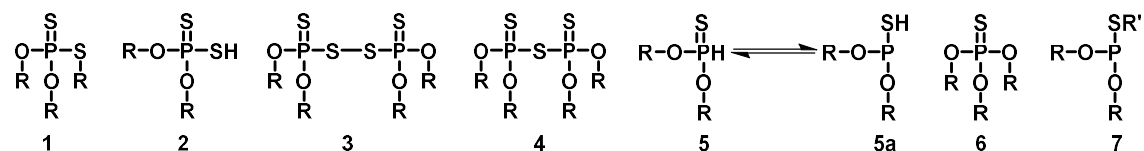


Abbildung 6. Identifizierte Nebenprodukte nach der Reaktion von Dibutyldithiophosphorsäure mit Ethylacrylat. R= n-Butyl; R'= Ethylacrylat.

Analoge Produkte mit höheren Molekulargewichten ausgehend von Isopropanol und Menthol sollten weniger flüchtig sein. Die Geruchsbelästigung sowie die Schädlichkeit gegenüber Abgaskatalysatoren auf Grund hoher Schwefel- und Phosphorgehalte könnten dadurch insgesamt kleiner sein. Eine Bibliothek von

Verbindungen wurde deswegen ausgehend von funktionalisierten Acrylaten sowie Essigsäureanhydrid und Diisopropyldithiophosphat erzeugt. Als Acrylate wurden Phenoxyethylacrylat (POEA, $M_w = 192.21 \text{ g/mol}$), Ethylhexylacrylat (EHA; $M_w = 184.28 \text{ g/mol}$) und Hexandioldiacrylat (HDDA; $M_w = 226.27 \text{ g/mol}$) zu den entsprechenden Produkten EHA-DTP; $M_w = 398.56 \text{ g/mol}$, POEA-DTP; $M_w = 406.49 \text{ g/mol}$ und HDDA-DTP; $M_w = 654.83 \text{ g/mol}$ eingesetzt (**Abbildung 7**).

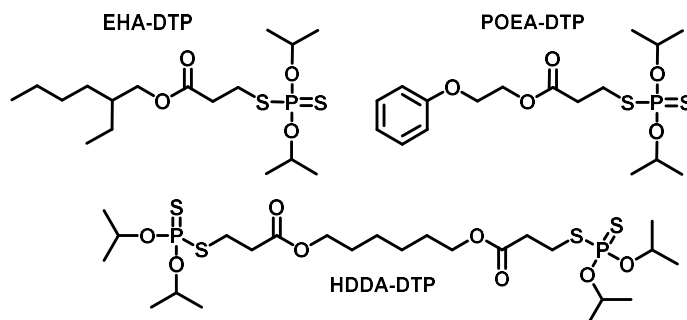


Abbildung 7. Neuartige Dithiophosphat-Michael-Addukte.

Die erwünschten Produkte wurden als farblose bis schwach gelbe Flüssigkeiten mit unauffälligen Gerüchen und Reinheiten von >92% bei nahezu quantitativem Umsatz erhalten. Die höheren Reinheiten im Vergleich zu den butylbasierten Produkten sind durch die Abtrennung der isopropylbasierten Nebenprodukte im Vakuum zu erklären.

Menthol wurde eingesetzt um die Synthese von Dialkyldithiophosphorsäuren ausgehend von nachwachsenden Alkoholen zu gestalten. Die gute Verfügbarkeit und der angenehme Geruch von Menthol stellen eine attraktive Möglichkeit dar, Dialkyldithiophosphate mit akzeptablem Geruch zu synthetisieren. Überraschenderweise führte die Reaktion von Menthol und Phosphorpentasulfid nicht zu der erwarteten Dimethyldithiophosphorsäure, sondern zu einem Produktgemisch mit einer Vielzahl an nicht identifizierbaren Substanzen. Optimierungen hinsichtlich der Temperatur und Dosierungsgeschwindigkeit zeigten keinerlei positiven Effekt auf die Menge der gebildeten Nebenprodukte, weshalb die Experimente mit Menthol eingestellt wurden. Mögliche Erklärung für die unerwarteten Ergebnisse können die sterische Ausdehnung des Mentholgerüsts sein, spezifisch die daraus resultierende Reaktivität der sekundären OH-Funktion gegenüber Phosphorpentasulfid.

Zusätzlich zu den genannten Thiophosphaten und Dithiophosphaten wurden schwefelfreie Phosphorverbindungen basierend auf Dialkylphosphonaten ausgehend von Dimethylphosphit und einem Gemisch aus 70 mol% Oleyl- und 30 mol% Stearylalkohol synthetisiert. Die Synthese konnte erfolgreich bei Temperaturen um $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt werden, wobei ca. 3.5 mol% Monomethylmonooleylstearylphosphonate in dem Endprodukt enthalten waren. Eine anschließende Vakuumdestillation konnte überschüssiges Dimethylphosphit vollständig entfernen, was auf Grund von sicherheitsrelevanten Aspekten ein Kernpunkt der Synthese darstellte.

Schwefelhaltige Terpene

Neben natürlichen Alkoholen wurden Terpene für die Synthese von schwefelhaltigen Substanzen als potentielle Schwerlastadditive verwendet. Die Synthese von Polysulfiden ausgehend von olefinischen Substanzen und Terpenen ist in Patenten erwähnt, eine industrielle Relevanz besitzen solche Substanzen zum aktuellen Zeitpunkt anscheinend (noch) nicht.[AACH86, HoHL87] Aus diesem Grund ist die Neubewertung von Polysulfiden auf Basis von nachwachsenden Terpenen für die Verwendung als Schwerlastadditiv interessant gewesen. Als nachwachsende Terpenquellen wurden brasilianisches Balsamterpentinöl (ein Gemisch aus α - und β -Pinene) und Citruslimonen (D-Limonen; **Abbildung 8**), mit elementarem Schwefel bei Temperaturen um die jeweiligen Siedepunkte der Terpene umgesetzt. Die Oxidation der natürlichen Olefine mit Schwefel wurde in Ansätzen mit 30, 40 und 50 wt% Schwefel durchgeführt.

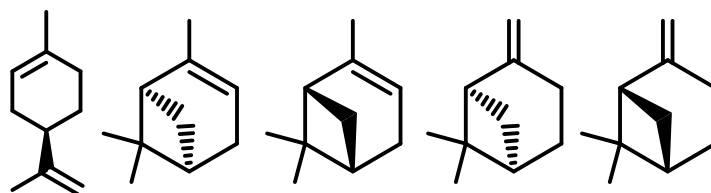


Abbildung 8. Strukturen der verwendeten Terpene. Links: D-Limonen sowie die α - und β -Pinene Isomere.

Experimente mit D-Limonen haben gezeigt, dass in den Experimenten mit 50 wt% Schwefel kein vollständiger Umsatz erzielt wurde und nicht-reagierter Schwefel ausfällt. Eine Eignung als Schwerlastadditiv ist damit nicht mehr gegeben. Aus diesem Grund wurden die Experimente mit ca. 30 und 40 wt% Schwefel fortgeführt. Erste Löslichkeitsversuche zeigten, dass die Probe mit 40 wt% Schwefel in Mineralöl nicht vollständig löslich ist, was auch zu einer Disqualifikation führte.

Experimente mit dem brasilianischen Balsamterpentinöl haben bei keinem Experiment zu einem vollständigen Umsatz des Schwefels geführt. Dies lässt eine unerwartete unterschiedliche Reaktivität der exocyclischen und cyclischen Doppelbindung vermuten. Die exocyclische Doppelbindung im Endprodukt konnte mit Hilfe der NMR Spektroskopie noch nachgewiesen werden. Mögliche Ursachen für die niedrige Reaktivität gegenüber einem elektrophilen Angriff vom Schwefel könnte die sterische Abschirmung durch die Überbrückung des Ringes sein.

Das Reaktionsprodukt von D-Limonen mit ca. 30 wt% Schwefel erschien somit als vielversprechendster Ansatz als alternatives Polysulfid auf nachwachsender Basis. Bekannte Nebenprodukte derartiger Synthesen sind niedermolekulare schwefelhaltige Substanzen vom Thiol- und Thiontyp und p-Cymen.[Weit59] Der Einfluss dieser Substanzen auf die Schwerlasteigenschaften sowie auf die Löslichkeit von schwefelhaltigen Verbindungen wurde deswegen in dieser Studie überprüft. Dazu wurde nach der Synthese eine Vakuumdestillation durchgeführt wobei ca. 25 wt% Destillat erhalten wurden. Die NMR Spektroskopie bestätigte p-Cymen sowie weitere nicht näher identifizierte Substanzen als flüchtige Hauptbestandteile.

Das Hauptprodukt blieb als blutrotes Harz zurück. Eine Elementaranalyse des Rückstandes der Vakuumdestillation ergab einen Kohlenstoffgehalt von 50.24 wt%, 42.92 wt% Schwefel und 6.64 wt% Wasserstoff. Basierend auf der Elementaranalyse wurde eine empirische Summenformel mit 3.2 Schwefelatomen pro Wiederholungseinheit berechnet, welche in **Abbildung 9** präsentiert wird. Es wies nach 14 tägigem Stehen keine Präzipitation von Schwefel auf und war zudem in Mineralöl löslich.

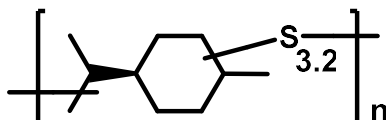


Abbildung 9. Schematische Struktur der Wiederholungseinheit des D-Limonene Polysulfides.

MALDI Experimente zur Bestimmung des Faktors n in der empirischen Wiederholungseinheit mit Silbersalzen scheiterten und führten zur Detektion von Silbersulfidclustern. Der Ursprung kann auf die Zersetzung des Polysulfides durch Silberionen erklärt werden, und ist in guter Übereinstimmung mit fremden Ergebnissen.[MKVD98] Die hohe Affinität von Silber gegenüber Schwefel einhergehend mit der Bildung von Silbersulfid ist bekannt.

Tribologische Messungen

Die tribologischen Eigenschaften wurden für die in **Abbildung 10** abgebildeten funktionellen Gruppen in Konzentrationen von 1, 1.5 und 2 mmol pro 50 g Basisöl bestimmt. Einiger der potentiellen Kandidaten weisen Phosphor und Schwefel pro Molekül auf, und dies gegensätzlich zu TPPT in von 1 abweichendem Verhältnis (beispielsweise Dithiophosphate 2S:P). Die unterschiedlichen Verhältnisse von Phosphor und Schwefel der jeweiligen Substanzen ermöglicht eine neue Bewertung von tribologischen Wirkungsmechanismen. Die IUPAC Molekülmassen wurden aus diesem Grunde durch die im Molekül enthaltenen Atome Phosphor oder Schwefel geteilt um eine Vergleichbarkeit herzustellen. Wurde die Molekülmasse durch die Summe der Phosphoratome geteilt, ergab sich die Phosphoräquivalentmasse (g/mol P), Division durch die Summe der Schwefelatome führt zu der Schwefeläquivalentmasse (g/mol S). Um den Einfluss der jeweiligen Elemente auf die tribologischen Eigenschaften weiter zu untersuchen, wurden zudem Experimente mit einzelnen Verbindung mit in der Summe die Äquivalentmassen durchgeführt.

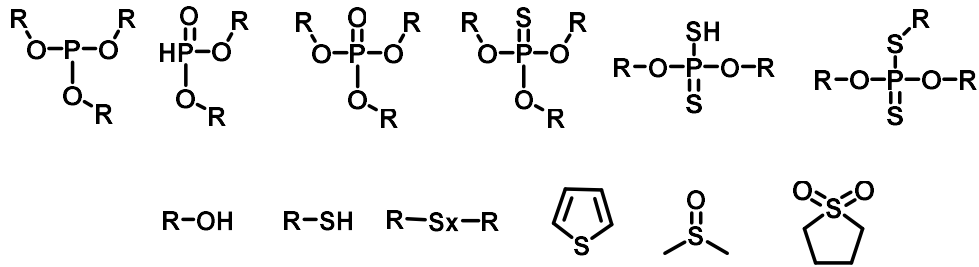


Abbildung 10. Tribologisch getestete Strukturen mit funktionellen Gruppen.

Die systematische Bestimmung der verschleißmindernden Eigenschaften erfolgte zunächst in Normversuche mit Butylverbindungen (namentlich n-Butanol, Tributylphosphit, Dibutylphosphit, Tributylphosphat, Tributylthiophosphat, Dibutyldithiophosphorsäure sowie dem Dibutyldithiophosphorsäure-Ethylacrylat-Addukt), um die jeweiligen tribologischen Eigenschaften mit den funktionellen Gruppen zu verknüpfen. Um dies zu erreichen, wurden die AW Ergebnisse der Benchmark Experimente mit Konzentrationen von 0.01, 0.1, 1, 1.5 und 2 mmol Phosphor pro 50 g Basisöl bestimmt und gegen das verwendete Basisöl Tudalen 12 verglichen. Ein Verschleiß mit einem mittleren Kalottendurchmesser von 619µm resultiert, wenn das reine Tudalen 12 als Schmiermittel verwendet wird. Die Experimente haben gezeigt, dass Alkohole keinen signifikanten Verschleißschutz in dem untersuchten Konzentrationsbereich aufweisen.

Konzentrationsabhängige Wirkungen konnten insbesondere bei Thiophosphaten und weniger ausgeprägt bei Dialkyldithiophosphat *Michael* Addukten festgestellt werden. Bei einer Konzentration von 0.01 mmol P/50g Basisöl konnten Trialkylphosphite mit mittleren Verschleißkalottendurchmessern von 462 µm deutlich besseren Verschleißschutz erzielen als Dialkylphosphonate, Trialkylphosphate oder der freien Dialkyldithiophosphorsäure mit Werten im Bereich von 500 µm.

Die bessere Performance der freien Dithiophosphorsäure im Vergleich zu nicht-sauren Michael-Addukten ist unerwartet und auf eine höhere Reaktivität der freien Säure gegenüber der Metalloberfläche zurückzuführen. Versuchen mit höheren Konzentrationen führen zu größeren Unterschieden, wobei die Phosphor(III) Verbindung mit Verschleißkalottendurchmessern von 239 und 257 µm deutlich effektiveren Verschleißschutz bieten, d.h. über Phosphaten (439 µm), Thiophosphaten (477 µm), Dialkyldithiophosphorsäuren (384 µm) und dem Dithiophosphat-Michael-Addukt (395 µm). Die gemessenen Verschleißkalottendurchmesser der Phosphor(III) Verbindungen sind nahe an dem theoretischen Minimum von 220 µm für 100Cr6 Stahl, welche sich aus der Hertz'schen Kontaktmechanik ergibt und können als untere Auflösungsgrenze des VKA aufgefasst werden.

Höhere Konzentrationen der Additive zwischen 1 und 2 mmol P pro 50 g Basisöl gleichen sich die Verschleißkalottendurchmesser mit Werten im Bereich von 230 µm bis 250 µm. Thiophosphate zeigen ihre maximale Leistung bei Konzentrationen >1 mmol P pro 50g Basisöl, wobei die freie Dithiophosphorsäure schlechtere Werte zwischen 285 und 300 µm aufweisen. Dies ist mutmaßlich auf die Korrosivität der freien Säure zurückzuführen, welche die Metalloberfläche angreift und öllösliche

Komplexe der Legierungsbestandteile (Eisen- bzw. Chromkomplexe) generiert. Die entsprechenden Experimente waren durch eine intensive grüne Färbung des Öles nach dem Test gekennzeichnet. Die hohe Effektivität von Phosphor(III) Verbindungen bei niedrigen Konzentrationen kann eventuell auf die reduzierende Wirkung zurückgeführt werden, welche mit dem Aufbrechen der Passivschicht einhergeht, so dass eine zügige Bildung einer robusten verschleißmindernden Triboschicht möglich wird. Entsprechende Mechanismen wurden postuliert und in speziellen Versuchsaufbauten beschrieben.[FmRS12]

Tribologische Kennmarken Vertreter der jeweiligen Klassen wurden desweiteren kartiert. Vertiefende Experimente mit n-Butanol, Oleylalkohol und Geraniol bestätigten den geringen Einfluss von Alkoholen auf die Reduktion von Verschleiß, unabhängig von der Kohlenwasserstoffkettenlänge oder der Anwesenheit von Doppelbindungen, und der Konzentration. Experimente mit Mercaptanen, Sulfoxiden und einem aromatischen Thiophen ergaben das Gesamtbild, dass Substanzen ohne SH-Funktion keinen Verschleißschutz bieten. Die mittleren Verschleißkalottendurchmesser von Dimethylsulfoxid, Dibenzothiophen und Sulfolan lagen im Bereich des Basisöls oder höher. Als Ursache dafür wurde die schlechte Affinität der Schwefelatome von DMSO und Sulfolan zur Metalloberfläche angenommen, welche durch Sauerstoffatome abgeschirmt sind. Dibenzothiophen bietet obgleich des recht gut zugänglichen Schwefelatoms ebenso keinen wesentlichen Verschleißschutz.

Tribologische Experimente mit aliphatischen Mercaptanen als Additive in Basisöl 2 zeigen auf der Basis von den äquivalenten Mengen Schwefel eine unterschiedliche Performance. Dipentenedithiol bietet bei niedrigen Konzentrationen den effektivsten Schutz; bei hohen Konzentrationen konnte keine Differenzierung der genannten Verbindungen erreicht werden. Die Kalottenverschleißwerte lagen im Bereich von 330 bis 346 μm . Die hervorstechende Leistung von Dipentenedithiol bei niedrigen Konzentrationen kann u.U. auf die exothermere Koordination in einer bidentalen Anordnung zurückgeführt werden.

Weitere Experimente zeigten, dass bei niedrigen Konzentrationen des Additivs, Moleküle mit längeren Kohlenwasserstoffketten einen besseren Verschleißschutz bieten. Dies könnte ggf. durch einen Verdickungseffekt der von der Metalloberfläche in das Basisöl ragenden Alkylketten erklärt werden, welche lokal eine erhöhte Viskosität des Öles herbeiführen, einhergehend mit effektiverer Separation der Oberflächen. Bei hohen Konzentrationen verblasen diese Effekte.

Weitere tribologische Experimente mit Trialkylphosphiten als Additiv haben gezeigt, dass die verschleißmindernde Wirkung hier unabhängig von der Länge der Kohlenwasserstoffkette, Verzweigungen und Doppelbindungen ist. Triethyl-, Triethylhexyl-, und Trioleylphosphit haben über den untersuchten Konzentrationsbereich mittlere Verschleißkalotten von 233 bis 245 μm aufgewiesen. Neben Trialkyl-oxo-Phosphiten wurden Experimente mit Trilauryltrithiophosphit durchgeführt, welche signifikant schlechteren Verschleißschutz über den untersuchten Konzentrationsbereich mit Werten von 338, 280 und 257 μm gegenüber den oxo-Derivaten zeigten.

Verschleißexperimente mit Triethyl-, Triethylhexyl-, Tributyl- und Triphenylphosphat als Additiv haben innerhalb der Signifikanz der Methode weder eine Konzentrationsabhängigkeit noch Unterschiede in AW-Prüfungen gezeigt. Die erzielten Verschleißkalottendurchmesser liegen zwischen 239 und 269 μm , und so etwas höher als die Phosphor(III) Messwerte (233 bis 246 μm). Dies spricht für eine höhere Reaktivität der Phosphite gegenüber der Metalloberfläche, was auf die reduzierende Wirkung der Phosphite zurückgeführt werden kann. Hinsichtlich der ökologischen Relevanz haben die Experimente gezeigt, dass aromatische Phosphate keinerlei Vorteil gegenüber den ungiftigeren aliphatischen Phosphaten besitzen.

Eine detaillierte Untersuchung von Thiophosphaten wurde mit Triphenyl-, Trioetyl- und Tributylthiophosphat als Additiv vorgenommen. Die Ergebnisse zeigen, dass Triphenylthiophosphat bei 1 mmol P/50g Basisöl mit einem Verschleißkalottendurchmesser von 328 gegenüber 274 bzw. 278 μm schlechteren Verschleißschutz gegenüber aliphatischen Vertretern bietet. Die Unterschiede sind geringer bei höheren Konzentrationen, jedoch noch immer signifikant mit Verschleißkalottendurchmessern zwischen 283 und 287 gegenüber Werten zwischen 251 und 275 μm . Die Experimente belegen, dass aromatische Systeme aliphatischen Thiophosphaten sowohl hinsichtlich der Verschleißminderung als auch der Toxikologie unterlegen sind. Im Hinblick auf die Umweltrelevanz und die toxikologischen Parameter stellt dies einen Vorteil dar. Die Zielsetzung, natürliche Alkohole zur Synthese von Thiophosphaten als Substituenten für TPPT zu entwickeln, konnte nach anfänglichen Rückschlägen mit ligninbasierten Alkoholen auf Grund von schlechter Öllöslichkeit erfolgreich durchgeführt werden.

EDX Analysen

Die Kalottenoberflächen wurden hinsichtlich der Aufnahme von Schwefelatomen untersucht. Es wurde vermutet, dass der Verschleißschutz von einer chemischen Änderung der Oberfläche ausgeht. Dieser Zusammenhang scheint tatsächlich zu bestehen. Die schwefelhaltigen Substanzen mit hohen Verschleißkalottendurchmessern zeigten keinen Schwefel in der Triboschicht, während die Mercaptane allesamt deutliche Schwefelsignale innerhalb der Kalotte aufwiesen. Die Elemente Phosphor (0.37 bis 0.17wt%) und Sauerstoff (Metalloxide) können in der Triboschicht nachgewiesen werden wenn oxo-Phosphite als Additiv benutzt werden. Das gilt auch für Trilaurylthiophosphit, jedoch sind die detektierten Mengen dieser Elemente signifikant geringer (P: 0.05 bis 0.11 wt%). Dies lässt vermuten, dass die Aktivierungsenergie der Tribofragmentation für oxo-Phosphite deutlich geringer als für die Schwefelderivate ist. Schwefel konnte bei dem Einsatz von Thiophosphiten in der Triboschicht nicht nachgewiesen werden.

Vergleichbar zu den Phosphiten zeigen die EDX Analysen der Triboschicht, welche resultiert aus Experimenten mit den Aryl/Alkylphosphaten, Phosphor und Sauerstoff als Hauptbestandteile; mit 0.10 wt% bei 2 mmol Phosphat jedoch in geringeren Mengen als den Phosphiten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der schlechteren Leistung der Phosphate gegenüber Phosphiten in AW-Versuchen. Die

Experimente unterstützen den vermuteten Mechanismus der Tribofragmentation nachfolgend dem Aufbrechen der Passivschicht durch reduzierende Substanzen.

Weitere Entwicklung: Dithiophosphorsäure-Basis

Die Einsichten über die Einbettung von P und S in der Triboschicht schließt eine Entwicklung und Prüfung weiterer P,S-Verbindungen an. Eine formale Substitution einer OR-Gruppe in Thiophosphaten durch eine SR-Funktion führt zu Dithiophosphaten. Diese Verbindungen sind über eine Michaeladdition an die S-H-Bindung von der entsprechenden Dithiophosphorsäure zugänglich. Die Untersuchung dieser Klasse erfolgte an mehreren Michael-Addukten, welche durch Reaktion der Dithiophosphorsäure mit Acrylaten erhalten wurden. Es wurden Produkte basierend auf Ethylhexylacrylat, Hexandioldiacrylat, Phenoxyethylacrylat sowie Essigsäureanhydrid untersucht. Des Weiteren wurde die freie Dithiophosphorsäure und kommerzielles Irgalube L63® (Ethylacrylat) getestet.

Verschleißexperimente haben Unterschiede zwischen den nicht-sauren Produkten und der freien Dithiophosphorsäure ergeben. Letztgenannte haben mit steigender Konzentration eine Zunahme des Verschleißkalottendurchmessers gezeigt (293 bis 373 μm). Die Alkyldithiophosphate zeigen Verschleißkalottendurchmesser von 263 μm bis 285 μm bei 1 mmol, 265 μm bis 290 μm bei 1.5 mmol und 261 μm bis 263 μm bei 2 mmol (pro 50 g Basisöl). Die acetylierte Dithiophosphorsäure zeigt Verschleißkalottendurchmesser von 254 μm , 251 μm und 259 μm bei 1, 1.5 bzw. 2 mmol. Eine Konzentrationsabhängigkeit wurde nicht festgestellt.

Der beobachtete höheren Verschleißkalottendurchmesser mit der freien Säure als Additiv geht wieder mit der grünen Färbung des Öles einher. Dies spricht für eine Komplexbildung unter Auslaugen der Legierungsmetalle, welches effektiv mit der Abscherung dieser Schichten einhergeht. Hinsichtlich der Verschleißminderung ist dieser Reaktion wenig nützlich, im Bezug auf Schwerlasteignung jedoch könnte dies ein interessanter Weg zur stetigen Oberflächenseparation darstellen.

Die EDX Analyse der Schicht nach den Triboversuchen mit der Dithiophosphorsäure als Additiv zeigt die Aufnahme von Phosphor. Dies gilt ebenso für die Alkylderivate. Die Anwesenheit von Schwefel konnte in keinem der Dithiophosphate festgestellt werden. Das ist analog zu den Thiophosphaten. Dies ist insofern überraschend, da insbesondere die freie Säure eine hohe Reaktivität gegenüber der Metalloberfläche nachweisen lässt, jedoch geht dieses nicht mit der Übertragung von Schwefelatomen einher. Es wurde fälschlich vermutet, dass unter den Belastungen der AW Experimente (15 kg, 60 min, 1450 U/min, 25°C) keine Zersetzung der resultierenden Schwefelderivate nach Abstraktion des Phosphoratoms stattfinden würde. Mit Hinblick auf die EDX Analysen der Mercaptane als Additiv, welche zu der Aufnahme von Schwefel in der Triboschicht führen, scheint es plausibel, dass Mercaptane nicht zu den Zersetzungsprodukten von Dithiophosphaten nach dem Aufbau von Phosphorhaltigen Triboschichten zählen (oder unter den Bedingungen nicht mehr mit der Oberfläche reagieren können).

Die Synthese von neuartigen Michael-Addukten auf der Basis von der Dithiophosphorsäure gibt einen einfachen Zugang zu Derivaten mit unverändert guter Leistung in AW-Anwendungen. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Variation des Acrylates, bzw. der Neutralisierungskomponente ohne (negativen) Einfluss auf die Leistung möglich ist. Dies ist besonders hinsichtlich von Sicherheitsaspekten und Umweltaspekten relevant, da flüchtige niedermolekulare Additive gesundheitliche und ökologische Gefährdungen mit sich bringen. Die Variabilität kann ebenfalls an der Acrylesterfunktionalität gemutmaßt werden, woraufhin eine breite Palette an natürlichen Alkoholen eingeführt werden können.

Weitere Entwicklung: Dialkylphosphit-Basis

Die EDX Analysen haben gezeigt, dass Schwefel bei niedrigen Belastungen nicht Bestandteil der Triboschicht sein wird. Darauf aufbauend und mit Hinblick auf die hervorragende Leistung der Trialkylphosphite wurden Dialkylphosphite mit in die Kartierung der Verschleißadditive aufgenommen (**Abbildung 11**). Es wurden Diethyloctylphosphonat und Diethyloctadecylphosphonat sowie Dibutyl-, Dioctyl und Oleylstearyl-Hydrogenphosphonat synthetisiert.

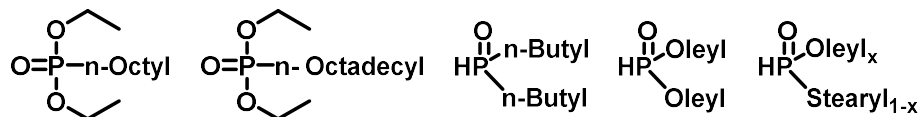


Abbildung 11. Strukturen der untersuchten Phosphonatderivate.

Das Diethyloctylphosphonat und das Diethyloctadecylphosphonat haben im Standardverschleißtest einen Verschleißkalottendurchmesser von 261 bis 250 μm erzielt. Die Hydrogenphosphonate erzielen mit Verschleißkalottendurchmessern zwischen 250 und 232 μm signifikant bessere Werte. Diese Experimente haben die Erkenntnisse aus dem Benchmarkexperiment bestätigt und gezeigt, dass Phosphonate die besten verschleißmindernden Eigenschaften besitzen. Die Experimente konnten keine Unterschiede zwischen den Alkylresten belegen. Die hervorragende Leistung ist im Einklang mit der reduzierenden Wirkung der Phosphor(III)-Derivate gegenüber der Metallpassivschicht. Das Auflösen der Passivschicht und darauf folgend die Bildung von schützenden phosphorhaltigen Triboschichten ermöglicht den effektiven Schutz vor Verschleiß.

Tribologische Experimente einem Carbonstahl und einem Edelstahl (1.0616 und 1.4034) konnten die bisherigen Hypothesen bestätigen. Die Leistung der Additive ist unabhängig von dem verwendeten Stahl. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die hohe Reaktivität der Phosphor(III) Derivate maßgeblich die effektive Ausbildung von schützenden Triboschichten begünstigt. Insbesondere die Tests mit dem korrosionsgeschützten Chromstahl (1.4034) zeigten signifikant besseren Verschleißschutz beim Einsatz der Phosphor(III) Substanzen. Die EDX Analyse der resultierenden Kalotten zeigten in keinem Experiment an dem Carbonstahl eine Schwefelanlagerung. Es kann somit festgestellt werden, dass die Bedingungen der

AW Tests nicht ausreichend sind für die Ausbildung von schwefelhaltigen Triboschichten. Die EDX Analysen der Edelstahlkugeln zeigen, dass diese auf der Oberfläche Schwefel enthalten. Auf Grund der deutlich härteren Oberfläche kann vermutet werden, dass die Kontaktflächen kurzzeitig höheren Belastungen und Scherkräften ausgesetzt waren, welche für eine Tribofragmentation der schwefelhaltigen Substanzen ausreichend war.

Die Wirkung von Oleylstearylphosphonat als Verschleißschutzadditiv ist auch in einem biologischen Esteröl bedeutsam. Überraschenderweise bot das heute benutzte TPPT in dem Esteröl einen schlechteren Verschleißschutz als in mineralischem Öl (432 ggü. 328 mm). Dies ist durch die unterschiedlichen Polaritäten der Basisöle zu erklären, da Esteröle bekannt dafür sind, mit Hilfe der Esterfunktionen stärker an polare Oberflächen zu koordinieren, als mineralische Basisöle. Dies sorgt für Konkurrenzreaktionen zwischen Additiv und Basisöl hinsichtlich der Oberflächenadsorption. Durch die niedrige Polarität von TPPT dominierte das Esteröl die Adsorptionsreaktion, welche zu höherem Verschleiß führte. Diese Situation ist bei dem Phosphonat nicht gegeben, da es deutlich polarer ist und somit die Konkurrenzreaktion für sich entscheidet. Die Phosphonate auf der Basis von nachwachsenden Alkoholen ist in allen durchgeführten AW-Tests den herangezogenen industriellen Standards überlegen.

Schwerlasteigenschaften (EP)

Die Untersuchung unterschiedlichen Substanzklassen hinsichtlich ihrer Schwerlasteigenschaften (EP) erfolgte mittels Messungen an dem modifizierten VKA in Konzentrationen von 1, 1,5 und 2 mmol pro 50 g Basisöl (jeweils Phosphor- oder Schwefeläquivalent). Eine konstruierte Erweiterung ermöglicht es, automatisiert ein linearen Lastanstieg zu erzwingen. Die Laufgewichte (jeweils 2, 5, 10, 20, 30, 40 & 50 Kg) wurden mit Hilfe eines Linearantriebes innerhalb von einer Minute über den Lastenarm bewegt. Dadurch konnte das Verhalten der Additive über einen sehr breiten Lastbereich mit vergleichsweise geringem Aufwand untersucht werden. Die Daten der jeweiligen Laufgewichte werden anschließend zusammengefügt und hinsichtlich etwaiger Reibschwingungen, dem Verschleißkalottendurchmesser der nicht verschweißten Kugeln, sowie einem eventuellen Verschweißen bewertet. Das verwendete Basisöl Tudalen 12 hat bei einer Belastung von 72 kg versagt.

Untersuchungen mit Tributylphosphit als EP-Additiv ergaben unabhängig von der Konzentration ein Versagen bei ca. 120 kg. Die Experimente waren durch starke Reibschwingungen gekennzeichnet. Entsprechende Messungen mit Dibutylphosphonat und Dialkylphosphite geben kaum bessere Werte. Die Versagenslasten lagen bei ca. 170 kg, unabhängig von der Konzentration. Die Untersuchungen an Phosphor(III) Derivaten hat gezeigt, dass schlechte EP Eigenschaften dominieren. Die hervorragende Leistung im Bereich des Verschleißschutzes ist bei hohen Lasten nicht wiederzufinden. Die resultierenden phosphorhaltigen Schichten bieten bei niedrigen bis mittleren Lasten hervorragenden Schutz, höhere Lasten können jedoch nicht effektiv getragen werden. Es liegt die

Vermutung nahe, dass die sehr robusten phosphorhaltigen Schichten hohe Scherkräfte benötigen um abgetragen zu werden. Eine effektive Oberflächenseparation kann dann nicht erfolgen.

EP-Untersuchungen mit Tributylthiophosphaten als Additiv zeigen ansteigende Versagenslasten von 110 bis 160 kg mit ansteigender Konzentration. Die Experimente wurden um TPPT erweitert, welches konzentrationsunabhängig eine Versagenslast von ca. 80 kg gezeigt hat. Diese ist niedriger im Vergleich mit den aliphatischen Vertretern, und lässt auf eine bessere Adsorption von Schwefelatomen in der Triboschicht schließen. Analoge Experimente mit Dibutyldithiophosphorsäure als Additiv haben keine Konzentrationsabhängigkeit gezeigt. Es wurden Versagenslasten zwischen 250 und 275 kg erzielt. Die entsprechenden Dithiophosphatalkyle versagten im Bereich von 100 bis 120 kg, und sind deutlich weniger effektiv als die Säure. Höhere Konzentrationen der Dithiophosphatalkyle (bis 4 mmol S/2 mmol P) gaben auch höhere Versagenslasten von 120 bis 180 kg. Das kommerzielle Dithiophosphat (Irgalube L63®) gab schlecht reproduzierbare Versagenslasten zwischen 200 und 420kg für die 4 mmol S/2 mmol P Additivierung.

Die Ergebnisse der Triboversuche mit phosphor- und schwefelhaltigen Additiven haben bessere Leistung als additive mit reinen Phosphorverbindungen gezeigt. Des Weiteren bietet die Dithiophosphorsäure ein besseren EP Schutz als die Michaeladdukte davon. Dies kann auf die hohe Korrosivität verbunden mit der Bildung von Eisen- und chromkomplexen auf der Metalloberfläche hindeuten. Diese Komplexe werden durch Scherung abgetragen und im Öl gelöst. So würde es zu einer Oberflächenseparation durch Lösungs- und Abscherungseffekte kommen, wodurch die Reibung zwischen den Metallen verringert wird. Dies bestätigt die Beobachtungen und Vermutungen der AW Experimente. Die Dithiophosphorsäure hat gegenüber den Alkylderivaten hervorragende EP Eigenschaften.

EP-Experimente mit reinen Schwefelverbindungen als Additiv wurden darüber hinaus durchgeführt. Die Ergebnisse zu den DMTD (Dimercaptothiadiazol) Derivaten haben konzentrationsabhängige Versagenslasten von 280 bis 400 kg. Diese Werte liegen deutlich höher als die von obengenannten Phosphor-Schwefel-Substanzen. Schwefel scheint eher essentiell für einen effektiven EP Schutz. Daher wurden die Studie um organischen Polysulfide erweitert. Experimente mit dem kommerziellen erwerbbaeren ditert. Butylpolysulfid und mit erzeugtem D-Limonenpolysulfid wurden exemplarisch durchgeführt. In Gegensatz zu den phosphorhaltigen Substanzen haben die EP-Experimente mit schwefelhaltigen Produkten keinerlei Reibschwingungen gezeigt

Die Versuche mit dem ditert. Butylpolysulfid als Additiv im Tudalen-12 Basisöl haben konzentrationsabhängige Versagenslasten von 250 bis 675 kg gezeigt. Die Werte mit dem innovativeren D-Limonenpolysulfid liegen etwas darunter mit 250 und 400 kg. In beiden Fällen werden also sehr guter EP-Schutz erreicht. Die hervorragende Wirkung der schwefelhaltigen Substanzen führen wir auf die Bildung von Eisensulfiden zurück. Diese könnten durch leichte Scherkräfte von dem Grundmaterial abgetragen und anschließend wieder erneuert werden. Dadurch werden die Oberflächen effektiv separiert und ein Verschweißen der Metalle wird

verzögert. Die niedrigere Versagenslast des D-Limonenpolysulfides sollte nicht zu sehr ins Gewicht fallen, da es sich dabei um das Produkt einer rudimentären Syntheseroute handelt, welche noch nicht optimiert wurde, ggf. könnte die Konzentration auch etwas erhöht werden.

Kombination AW/EP

AW Experimente haben das Oleylstearylphosphonat als effektivstes Additiv hervorgebracht, während die EP Experimente bestätigt haben, dass Polysulfide ausgehend von D-Limonen konkurrenzfähige EP Additive abbilden. Die Kombination beider Klassen ermöglicht eventuell die maßgeschneiderte Zusammensetzung des Öles für die jeweilige Anwendung. Es sollte jedoch dabei sichergestellt sein, dass die Wirkung der beiden Substanzen nicht durch eine Reaktion aufgehoben wird. Diese Sorge ist berechtigt, da es sich bei Phosphonaten um reaktive Substanzen handelt. AW/EP Experimente wurden deswegen durchgeführt mit Verhältnissen von 0.1 mmol P : 6 mmol S und mit 1 mmol P : 1 mmol S.

Die AW Experimente haben gezeigt, dass die 0.1 mmol P : 6 mmol S Additivmischung im Vergleich zu dem reinen Phosphonat bei äquivalenten Konzentrationen eine schlechtere Leistung zeigt. Dies kann auf die Adsorptionsgleichgewichte zurückgeführt werden, da ein deutlicher Überschuss Schwefel die Oberfläche belegt und damit das Gleichgewicht nachteilig zum Phosphonat beeinflusst. Die Experimente mit 1 mmol P : 1 mmol S haben hinsichtlich der AW Leistung keinen negativen Einfluss des Polysulfides auf das reine Phosphonat gezeigt.

Die EP Experimente mit dem Additivgemisch haben erwartungsgemäß eine konzentrationsabhängige Versagenslast bestätigt. Die Probe mit 1 mmol P : 1 mmol S hatte eine Versagenslast von ca. 370 kg. Die Probe mit 0.1 mmol P : 6 mmol S erzielte Versagenslasten im Bereich von 837 bis 900 kg. Beide Experimente an den kombinierten Proben konnten eine relevante Reaktion zwischen den Additiven ausschließen. Das Konzept, maßgeschneiderte Additivpakete aus den nachwachsenden Additiven zu entwickeln, konnte erfolgreich gezeigt werden.

Die EDX Analysen der resultieren Kalotten aus den EP Experimenten haben bei niedrigen Lasten überwiegend eine Aufnahme von Phosphor in der Oberfläche gezeigt, bei mittleren und hohen Lasten hat der Phosphoranteil abgenommen und der Schwefelanteil dominiert. Dies bestätigt die Bedeutung von Phosphor im Verschleißschutz und die Notwendigkeit von Schwefel im Schwerlastbereich.

Die eingesetzten Mengen des Phosphonates lagen bei den 0.1 mmol P : 6 mmol S Experimenten bei 0.11 wt% Phosphonat und 1.12 wt% Polysulfid. Die Mengen für die Probe mit 1 mmol P : 1 mmol S lagen bei 1.16 wt% Phosphonat und 0.18 wt% Polysulfid. Diese Mengen liegen deutlich unterhalb der typischerweise eingesetzten Mengen von AW (2,5 bis 5 wt%) bzw. EP Additiv (2 bis 5 wt%). Damit können die neuartigen Additive für abgaskatalysatorschonende Rezepturen verwendet werden. Dies ist von besonderem Interesse um die Belastungen von Kraftfahrzeugabgasen durch unzureichende katalytische Umwandlung auf Grund von Katalysatorvergiftung durch Phosphor und Schwefel zu mindern.

Ökologische Aspekte

Ökologische Aspekte nehmen heute in vielen Bereichen mehr und mehr Raum ein. So begrüßenswert dieses ist, umso verlockender ist die Gefahr, politisierenden Blickwinkeln Genüge zu tun und sich kurzfristigen Gesinnungslagen zu unterwerfen.

Objektiv ermittelbare Kriterien sind hiermit in besonderem Maß gefragt, um einen Prozess der kontinuierlichen Verbesserungen zu dokumentieren und die Produkte mit ökologischen Markern in das Produktportfolio zu implementieren.

Es sollte unbedingt berücksichtigt werden, dass Molekülsegmente auf Basis nachwachsender Rohstoffe in aller Regel eine günstige ökotoxikologischer Bewertung erfahren, da die Natur im Laufe von Jahrmillionen an Jahren geeignete Abbau- und Entsorgungsmechanismen eingerichtet hat.

In unserem Projekt wurden die Leistungsparameter unserer EP und AW Additive nach den international geltenden Maßstäben ermittelt und mit denen der im Markt befindlichen Produkte verglichen.

Objektiv lassen sich ebenfalls Anteile von nachwachsenden Rohstoffen im finalen Molekül berechnen. Aspekte, wie preisgünstige Rohstoffe, eine hohe Atomökonomie und einfach durchzuführende Synthesen tragen zusätzlich dazu bei die Wahrscheinlichkeit der Einführung in den Markt zu erhöhen.

Charakterisierung der Produkte mit technischer Bedeutung:

AW Additive

Oleyl / Stearyl phosphonate **bereits REACH gelistet**

Nachwachsende Rohstoffe :

Ölsäure , Stearylsäure , preisgünstige Rohstoffe , verfügbar in großen Volumina

Anteil nachwachsender Rohstoffe :

- 90 Gew. %

Atomökonomie :

Hoch bis sehr hoch, Zwangsanfall von Methanol

Polybutadien Derivat **keine REACH Listung erforderlich, da Polymer**

Nachwachsende Rohstoffe :

Keine

Atomökonomie :

Hoch bis sehr hoch, Zwangsanfall von Methanol

EP Additiv :

Limonenpolysulfid **keine REACH Listung erforderlich, da Polymer**

Nachwachsende Rohstoffe:

Limonen , preisgünstig verfügbar aus Citrusabfällen

Anteil nachwachsende Rohstoffe :

Ca. 60 Gew. %

Atomökonomie :

mittel , ca. 25 Gew. % gehen als Cumene verloren

Regulatorische Aspekte

Der vielfache Wunsch der Kundschaft, mit einer Basisformulierung möglichst weltweit zu operieren, erfordert eine breite Listung der Additive in den jeweiligen landestypischen Inventories. EU REACH und TSCA sowie MITI sind beispielhaft für eine Verwendung der Additiven in der EU, USA und in Japan.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass Neustoffe eine beachtliche Vorlaufzeit von bis zu 3 Jahren benötigen bis zur Vorlage aller behördlich geforderter Tests. Des Weiteren sind der Einsatz von 500 TEUR und mehr keine Seltenheit für den Einsatz an Finanzmitteln für die Zulassung eines Neustoffes für ein Tonnageband von 100 – 1.000 to in der EU.

Vor diesem Hintergrund lassen sich die projektspezifischen Additive wie folgt einordnen:

AW Additive auf Basis von Phosphonaten :

Oleyl / stearyl : in der EU bereits gelistet

Polybutadien : Neustoff , keine Listung erforderlich , da Polymer

EP Additiv

Limonenpolysulfid : Neustoff , keine Listung erforderlich , da Polymer

Wirtschaftliche Aspekte

Die oben geschilderten Voraussetzungen einer breiten Listung haben viel dazu beigetragen, neuen Produkten den Zugang zu dem bestehenden Markt der Additive zu erschweren. So ist zu beobachten, dass sich in der Schmierstoffindustrie das Spektrum der AW und EP Additive in den letzten Jahrzehnten nur unwesentlich geändert hat. Ebenfalls ist zu beobachten, dass selbst größere Betriebe, die sich auf die Formulierung von Additivpaketen für diverse Anwendungen fokussieren, sich

vergleichsweise wenig mit Neuentwicklungen beschäftigen. Auf Nachfrage wird vielfach mitgeteilt, dass der Markt erst intensiv nach neuen und ökologischen Rezepturen verlangen muss. Entsteht aber eine Nachfrage entlang der Verkaufskanäle und kommt diese auch noch von dominierenden Industriezweigen wie der Autoindustrie, dann müssen quasi über Nacht Lösungen aus dem Boden gestampft werden und bereitgestellt werden.

Dieser Umstand macht es dem Entwickler neuer und innovativer Produkte auf Basis nachwachsender Rohstoffe schwer, erst bei Aufkommen eines Trends auf diese mit entsprechenden Neuentwicklungen zu starten.

Dem gegenüber steht die Erkenntnis, dass die EP / AW Additiven neben den Inhibitoren und den Neutralisationsmitteln zu den volumenstärksten Additiven gehören. Bedarfsmengen von mehreren tausend Tonnen sind jeweils typisch für die Gruppe der EP Additive, gleiches gilt auch für die AW Additive nur für die EU.

Die Metall-Chemie als Lieferant von diversen Additiven hat den Weg der Vorleistung gewählt, um, ganz im Vertrauen der Leistungsfähigkeit unserer entwickelten Produkte, Trends nach nachwachsenden Rohstoffen in den von uns bedienten Segmenten von Anfang an mit Produktlösungen zu bedienen, zu begleiten und zu steuern.

Ein erste vorsichtige Kosten / Nutzen Analyse zeigt, dass zwei Produkte sich recht preiswert auf Basis günstiger Rohstoffe herstellen lassen (einstufiges Verfahren). Das polymere AW Additive dürfte überwiegend in Spezialanwendungen zum Einsatz kommen, bei denen Kosten nicht die dominierende Rolle spielen. Die erforderlichen Einsatzkonzentrationen aller drei Produkte bewegen sich in einem technisch akzeptablem Konzentrationsbereich. Ein Up Scaling wird unbedingt empfohlen.

Fazit

Die erarbeiteten Ergebnisse können als positives Resultat hinsichtlich der Synthese und Charakterisierung von neuartigen Additiven auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen einsortiert werden. Die Oleylstearylphosphonate haben herausragende Verschleißminderung während Polysulfide ausgehend von D-Limonen konkurrenzfähige EP Additive mit nachhaltigem Charakter darstellen. Die Nutzbarkeit von nachwachsenden Ressourcen bzw. Abfallstoffen (Citruschalen) für die Synthese von industriell relevanten Schmierstoffadditiven konnte erfolgreich belegt werden. Der Aufbau einer neuartigen Messeinrichtung für die Bewertung von Additiven in Kombination mit der EDX-Analyse der Triboschicht ermöglicht eine Vorhersage deren Wirkung mit hoher Treffsicherheit. Die Aufnahme von S bzw. P durch die Metalloberfläche aus den Additiven je nach Anwendung AW/EP kann wegweisend für eine weitere Entwicklung aufgefasst werden.

Weitere Arbeiten umfassen die technische Machbarkeit und die Verträglichkeit mit den kundenspezifischen Rezepturen. Die günstige regulatorische Ausgangslage (Polymere sowie gelisteter Stoff) unterstreicht dieses Vorhaben.

T. Beermann / Dr. H. Kipphardt April 2021

Literaturverzeichnis

- [AACH86] ADIS, FRANK WILLIAMS ; ASHJIAN, HENRY ; CARDIS, ANGELINE BAIRD ; HORODYSKY, ANDREW GENE: Sulfurized Olefins.
- [Benz86] BENZ, CARL: Fahrzeug mit Gasmotorenbetrieb.
- [BKRB18] VAN DEN BOSCH, S. ; KOELEWIJN, S. F. ; RENDERS, T. ; VAN DEN BOSSCHE, G. ; VANGEEL, T. ; SCHUTYSER, W. ; SELS, B. F.: Catalytic Strategies Towards Lignin-Derived Chemicals. In: *Topics Curr. Chem.* Bd. 376 (2018), Nr. 36, S. 1–40
- [DEMF20] DAHLIN, SANDRA ; ENGLUND, JOHANNA ; MALM, HENRIK ; FEIGEL, MATTHIAS ; WESTERBERG, BJÖRN ; REGALI, FRANCESCO ; SKOGLUNDH, MAGNUS ; PETTERSSON, LARS J: Effect of biofuel- and lube oil-originated sulfur and phosphorous on the performance of Cu-SSZ-13 and V2O5-WO3/TiO2 SCR catalysts. In: *Catalysis Today* (2020), Nr. February, S. 14
- [DLEW18] DAHLIN, SANDRA ; LANTTO, CORNELIA ; ENGLUND, JOHANNA ; WESTERBERG, BJÖRN ; REGALI, FRANCESCO ; SKOGLUNDH, MAGNUS ; PETTERSSON, LARS J: Chemical aging of Cu-SSZ-13 SCR catalysts for heavy-duty vehicles – Influence of sulfur dioxide. In: *Catalysis Today*, Elsevier (2018), Nr. January, S. 12
- [Euro15] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *TPPT Report*, 2015
- [Euro19] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *TPPT decision on substance evaluation*. Helsinki, 2019
- [Euro20a] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *Substance info 126019-82-7*. URL <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.100.849>. - abgerufen am 2020-10-18
- [Euro20b] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *Substance info 192268-65-8*. URL <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.102.039>. - abgerufen am 2020-10-18

- [Euro20c] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *Substance info 597-82-0*. URL <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/13644>. - abgerufen am 2020-10-18
- [Euro20d] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *Substance info 4259-15-8*. URL <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.022.032>. - abgerufen am 2020-10-18
- [Euro20e] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *Substance info 68457-79-4*. URL <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.064.169>. - abgerufen am 2020-10-18
- [Euro20f] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *Substance info 68442-22-8*. URL <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.064.051>. - abgerufen am 2020-10-18
- [Euro20g] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *Substance info 85940-28-9*. URL <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.080.805>. - abgerufen am 2020-10-18
- [Euro20h] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *Substance info 93819-94-4*. URL <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.089.573>. - abgerufen am 2020-10-18
- [Euro20i] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *Substance info 28629-66-5*. URL <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.044.630>. - abgerufen am 2020-10-18
- [Euro20j] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *Substance info 84605-29-8*. URL <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.075.786>. - abgerufen am 2020-10-18
- [Euro20k] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *Substance info 68784-31-6*. URL <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.065.651>. - abgerufen am 2020-10-18

- [Euro20] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY: *Substance info 26566-95-0*. URL <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.043.449>.
- abgerufen am 2020-10-18
- [FaBC16] FACHE, MAXENCE ; BOUTEVIN, BERNARD ; CAILLOL, SYLVAIN: Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical. In: *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* Bd. 4 (2016), Nr. 1, S. 35–46
- [FmRS12] F. MANGOLINI ; ROSSI, ANTONELLA ; SPENCER, NICHOLAS D.: Tribochemistry of Triphenyl Phosphorothionate (TPPT) by In Situ Attenuated Total Reflection (ATR/FT-IR) Tribometry. In: *The Journal of Physical Chemistry* Bd. 116 (2012), S. 5614–5627
- [HoHL87] HORODYSKY, ANDREW G. ; HILL, CHERRY ; LAW, DEREK A.: Sulfurized Olefins As Antiwear/Extreme pressure additives for lubricants and fuels and compositions thereof.
- [JFBM15] JANESKO, BENJAMIN G. ; FISHER, HENRY C. ; BRIDLE, MARK J. ; MONTCHAMP, JEAN-LUC: P(=O)H to P–OH Tautomerism A Theoretical and Experimental Study. In: *Journal of organic chemistry* Bd. 80 (2015), Nr. 20, S. 10025–10032
- [LuAb17] LUO, HAO ; ABU-OMAR, MAHDI M.: Chemicals From Lignin. In: *Encyclopedia of Sustainable Technologies* (2017), Nr. November, S. 573–585 — ISBN 9780128046777
- [MaDr07] MANG, THEO ; DRESEL, WILFRIED: Lubricants and Lubrication. In: *Lubricants and Lubrication: Second Edition* (2007), S. 1–850 — ISBN 9783527314973
- [MKVD98] MAHON, ANDREA ; KEMP, TERENCE J. ; VARNEY, JULIE E. ; DERRICK, PETER J.: Ions derived from linear polysulfide oligomers using matrix-assisted laser desorption/ ionisation time-of-flight mass spectrometry Andrea. In: *Polymer* Bd. 39 (1998), Nr. 25, S. 6213–6217

- [Weit59] WEITKAMP, A. W.: I. The Action of Sulfur on Terpenes. The Limonene Sulfides. In: *Journal of the American Chemical Society* Bd. 81 (1959), Nr. 13, S. 3430–3434
- [WPGG84] WILLIAMSON, W. B. ; PERRY, J. ; GOSS, R. L. ; GANDHI, H. S. ; BEASON, R. E.: Catalyst Deactivation Due to Glaze Formation from Oil-Derived Phosphorous and Zinc. In: *SAE Technical Paper Series* Bd. 841406 (1984), S. 10
- [XWWK19] XIE, KUNPENG ; WANG, AIYONG ; WOO, JUNGWON ; KUMAR, ASHOK ; KAMASAMUDRAM, KRISHNA ; OLSSON, LOUISE: Deactivation of Cu-SSZ-13 SCR catalysts by vapor-phase phosphorus exposure. In: *Applied Catalysis B: Environmental* Bd. 256, Elsevier (2019), Nr. June, S. 17
- [ZDJS90] ZIMMERLING, RALF ; DIMMIG, THOMAS ; JÄGER, GÜNTER ; STRÖHL, DIETER: Untersuchungen zur Reaktion von P4S10 mit Alkoholen. In: *Z. Chem.* Bd. 30 (1990), Nr. 10, S. 372–373