



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 903 399 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.03.1999 Patentblatt 1999/12

(21) Anmeldenummer: 98810894.0

(22) Anmeldetag: 09.09.1998

(51) Int Cl. 6: C10M 141/10
//(C10M141/10, 129:18, 129:76,
133:04, 133:08, 137:08, 137:10,
137:10),
(C10N30/04, 30:06, 30:10,
30:12, 40:04, 40:08, 40:20)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.09.1997 CH 2202/97

(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:
• Fletschinger, Michael
79189 Bad Krozingen-Biengen (DE)
• Rohrbach, Peter
4410 Liestal (CH)
• Hamblin, Peter Collen
4112 Flüh (CH)
• Clark, Dudley
4226 Breitenbach (CH)
• Ribeaud, Marc
2800 Délemont (CH)

(54) Schmierstoffzusammensetzungen mit Thiophosphorsäureestern und Dithiophosphorsäureestern

(57) Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen mit verbesserter Kompatibilität mit Wasser, die die Kombination von Thiophosphorsäureestern mit Dithiophosphorsäureestern oder Phosphorsäurethioestern und mit Zusatz einer weiteren Additivkomponente aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide aufweisen sowie die Verwendung dieser Schmierstoffzusammen-

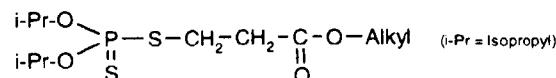
setzungen zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, wie Fetten, Metallbearbeitungs-, Getriebe- oder Hydraulikflüssigkeiten. In den Zusammensetzungen sind Thiophosphorsäureester und Dithiophosphorsäureester oder Phosphorsäurethioester vorzugsweise in einer Konzentration weniger als 400 ppm enthalten.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft verbesserte Zusammensetzungen mit Thiophosphorsäureestern und Dithiophosphorsäureestern oder Phosphorsäurethioestern sowie die Verwendung dieser Schmierstoffzusammensetzungen zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, wie Fetten, Metallbearbeitungs-, Getriebe- oder Hydraulikflüssigkeiten.

[0002] Den genannten Schmierstoffen werden Additive zugesetzt, welche anspruchsvolle Aufgaben, wie hohes Lasttragevermögen, Verschleiss- und Korrosionsschutz sowie Antioxidationswirkung, erfüllen müssen. Hierfür eignen sich Zinkdialkyldithiophosphate, die man aber aus Gründen des Umweltschutzes durch metallfreie Verbindungen zu ersetzen anstrebt. Insbesondere in der Landwirtschaft oder generell bei mobilen Hydraulikanlagen, bei denen durch Undichtigkeiten die Gefahr einer Boden- oder Gewässerkontamination mit Zinkverbindungen besteht, wird die Verwendung von metallfreien Hydraulikflüssigkeiten gefordert. Es besteht daher ein Bedürfnis an metallfreien und aschefreien Additiven. Geeignete Hydraulikflüssigkeiten müssen auch die Spezifikationen der führenden Hydraulikmaschinenhersteller, z.B. Denison HFO (Denison Hydraulics) oder Vickers M-2980-S (Vickers) erfüllen und mit Wasser kompatibel sein. Weiterhin sollten sie gemäss den Spezifikationen der DIN 51524 und Denison HFO eine Fehlerlaststufe (FLS) im FZG-Test von mindestens 10 erreichen.

[0003] Als Öladditive für Flüssigkeiten sind Dithiophosphorsäureester des Typs:



25 bekannt, welche unter dem Handelsnamen Irgalube®63 (Warenzeichen der Ciba Spezialitätenchemie) kommerziell erhältlich sind.

[0004] In der *U.S. Patentschrift Nr. 5 531 911* sind zinkfreie Hydraulikflüssigkeiten beschrieben, die phosphor- und schwefelhaltige Additivkomponenten enthalten. Eine Komponente ist ein Thiophosphorsäureester vom Typ Triphenylthiophosphat (IRGALUBE TPPT). Diese wird mit Dithiophosphorsäureestern vom Typ IRGALUBE 63 und fakultativen Öladditivkomponenten, z.B. Ammoniumsulfonaten, kombiniert.

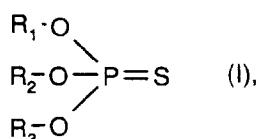
30 [0005] Solche Formulierungen sind wegen ihrer mangelnden Kompatibilität mit Wasser nachteilig. Die Kontamination eines Hydrauliköls mit Wasser ist insbesondere bei mobilen Hydraulikanlagen häufig. Wegen der Verwendung von phosphor- und schwefelhaltigen Additiven erfolgt ein hydrolytischer Abbau unter Bildung von korrodierenden Zersetzungsprodukten, welche die in den Hydraulikanlagen verwendeten Metalle, z.B. Stahl und Kupferlegierungen, angreifen und Schäden an den Hydraulikpumpen verursachen können. Es können außerdem auch Agglomerationen dieser 35 Zersetzungsprodukte die Filter von Bypass-Filtrationsanlagen blockieren. Da die Lebensdauer von Hydraulikanlagen sich durch Feinstfilterung bedeutend verlängern lässt, sind die Filtermaschengrößen moderner Bypass-Filtrationsanlagen von früher 30 µm auf derzeit 6 µm herabgesetzt worden. Daher sind nur solche Hydrauliköle zu verwenden, die bei Kontamination mit Wasser nur geringste Mengen von hydrolytischen Zersetzungsprodukten bilden.

40 [0006] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Zusammensetzungen mit verbesserter Kompatibilität mit Wasser herzustellen, welche eine wesentlich geringere Neigung zur Bildung von unerwünschten Hydrolyseprodukten aufweisen.

45 [0007] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass Zusammensetzungen mit Thiophosphorsäureestern kombiniert mit Dithiophosphorsäureestern oder Phosphorsäurethioestern durch Zusatz einer weiteren Additivkomponente aus der Gruppe der Polyyolpartialester, Amine und Epoxide bei Kontamination mit Wasser eine wesentlich geringere Neigung zur Bildung von korrodierenden Hydrolyseprodukten und sehr gute Filtrationseigenschaften aufweisen. Durch Zusatz von weiteren Öladditiven, z. B. Ammoniumphosphatestern, lässt sich das Lasttragevermögen steigern und FZG Fehlerlaststufen ≥ 10 erreichen.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend:

- 50 a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität;
b) mindestens einen Thiophosphorsäureester der Formel:



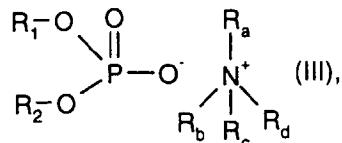
worin R₁, R₂ und R₃ C₃-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste darstellen; und
c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester oder Phosphorsäurethioester der Formel:



10 worin X Sauerstoff oder Schwefel und R₁, R₂ und R₃ unsubstituierte oder substituierte C₃-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste darstellen; und
d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide.

15 [0009] Eine bevorzugte Ausführungsform betrifft Zusammensetzungen enthaltend:

- a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität, welches man für Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten verwendet;
b) mindestens einen Thiophosphorsäureester der Formel I, worin R₁, R₂ und R₃ C₃-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste darstellen;
20 c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel und R₁, R₂ und R₃ unsubstituierte C₃-C₁₀-Kohlenwasserstoffreste oder worin R₁ und R₂ unsubstituierte C₃-C₁₀-Kohlenwasserstoffreste und R₃ einen substituierten C₃-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest darstellen;
d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide;
25 e) ein Ammoniumphosphatester der Formel:



35 worin R₁ und R₂ C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste und R_a, R_b, R_c und R_d unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste darstellen; und
f) übliche Öladditive.

40 [0010] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft Zusammensetzungen, worin der Phosphorgehalt der Thiophosphorsäureester-Komponente b), kombiniert mit der Dithiophosphorsäureester- oder Phosphorsäurethioester-Komponente c), bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c), weniger als 400 ppm beträgt.

45 [0011] Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft Zusammensetzungen, worin der Phosphorgehalt der Thiophosphorsäureester-Komponente b), kombiniert mit der Dithiophosphorsäureester- oder Phosphorsäurethioester-Komponente c) und der Ammoniumphosphatesterkomponente e), bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, weniger als 400 ppm beträgt.

50 [0012] Die Zusammensetzungen sind als multifunktionale Verschleissenschutz-Additive - mit zusätzlicher antioxydativer Wirkung - für Schmierstoffe, wie Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- oder Hydraulikflüssigkeiten besonders geeignet. Sie sind weitgehend metall- und aschefrei und erfüllen die genannten Spezifikationen. Überraschenderweise ergeben Mischungen der Komponenten b) und c) im Grundöl a) bei Phosphorkonzentrationen kleiner als 400 ppm Phosphor sehr gute Antiverschleisseigenschaften, d.h. sehr gute VKA (Test im Vierkugelapparat) und SRV (Schwing-Reib-Verschleiss)-Werte. Diese Mischungen haben bei Zusatz der Additivkomponente aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide (Komponente d)) bei Kontamination mit Wasser sehr gute Filtrationseigenschaften. Durch Zusatz von weiteren Öladditiven (Komponenten e) lassen sich FZG Fehlerlaststufen ≥ 10 erreichen. Solche Mischungen erfüllen die Hydraulikmaschinenspezifikationen führender Hersteller, insbesondere Denison HFO.

55 [0013] Die im Rahmen der Beschreibung der vorliegenden Erfindung verwendeten Begriffe und Definitionen haben vorzugsweise die folgenden Bedeutungen:

Komponente a)

[0014] Ein Grundöl mit schmierender Viskosität ist für die Herstellung von Fetten, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten verwendbar.

5 [0015] Geeignete Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten basieren beispielsweise auf mineralischen oder synthetischen Ölen oder Mischungen davon. Die Schmierstoffe sind dem Fachmann geläufig und in der einschlägigen Fachliteratur, wie beispielsweise in *Chemistry and Technology of Lubricants; Mortier, R.M. and Orszulik, S.T (Editors); 1992 Blackie and Son Ltd. for GB, VCH-Publishers N. Y. for U.S., ISBN 0-216-92921-0, siehe Seiten 208 ff und 269 ff; in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition 1969, J. Wiley & Sons, New York, Vol. 13, Seite 533 ff. (Hydraulic Fluids); Performance Testing of Hydraulic Fluids; R. Tourret and E.P. Wright, Hyden & Son Ltd. GB, on behalf of The Institute of Petroleum London, ISBN 0 85501 317 6; Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., Fifth Completely Revised Edition, Verlag Chemie, DE-Weinheim, VCH-Publishers for U.S., Vol. A 15, Seite 423 ff(lubricants), Vol. A 13, Seite 165 ff (hydraulic fluids)* beschrieben.

10 [0016] Die Schmierstoffe sind insbesondere Öle und Fette, beispielsweise basierend auf Mineralöl oder pflanzlichen und tierischen Ölen, Fetten, Talg und Wachs oder deren Gemische. Pflanzliche und tierische Öle, Fette, Talg und Wachs sind beispielsweise Palmkernöl, Palmöl, Olivenöl, Rüböl, Rapsöl, Leinöl, Sojabohnenöl, Baumwollöl, Sonnenblumenöl, Kokosnussöl, Maisöl, Rizinusöl, Baumnussöl und Mischungen davon, Fischöle, sowie deren chemisch modifizierte, z.B. epoxidierte und sulfoxidierte, oder gentechnisch hergestellte Formen, beispielsweise gentechnisch hergestelltes Sojabohnenöl.

15 [0017] Beispiele von synthetischen Schmierstoffen umfassen Schmierstoffe auf der Basis von aliphatischen oder aromatischen Carboxylestern, polymeren Ester, Polyalkylenoxide, Phosphorsäureester, Poly- α -olefine oder Silicone, des Diesters einer zweiwertigen Säure mit einem einwertigen Alkohol, wie z.B. Diocetylsebacat oder Dinonyladipat, eines Triesters von Trimethylolpropan mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z.B. Trimethylolpropantripelargonat, Trimethylolpropan-tricaprylat oder Gemische davon, eines Tetraesters von Pentaerythrit mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z.B. Pentaerythrit-tetracaprylat, oder eines komplexen Esters von einwertigen und zweiwertigen Säuren mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. ein komplexer Ester von Trimethylolpropan mit Capryl- und Sebacinsäure oder von einem Gemisch davon. Besonders geeignet sind neben Mineralölen z.B. Poly- α -Olefine, Schmierstoffe auf Esterbasis, Phosphate, Glycole, Polyglycole und Polyalkylenglycole, sowie deren Mischungen mit Wasser.

20 [0018] Die genannten Schmierstoffe oder Mischungen davon können auch mit einem organischen, oder anorganischen, Verdicker versetzt sein (Grundfett). Metallbearbeitungsflüssigkeiten und Hydraulikflüssigkeiten können auf Basis der gleichen Substanzen hergestellt werden wie vorstehend für die Schmiermittel beschrieben. Häufig handelt es sich dabei auch um Emulsionen solcher Substanzen in Wasser oder anderen Flüssigkeiten.

35 Komponente b) - Thiophosphorsäureester:

[0019] R₁, R₂ und R₃ mit der Bedeutung C₃-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest sind vorzugsweise C₃-C₂₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, Phenyl, C₇-C₂₀-Alkylphenyl, C₇-C₂₀-Alkoxyphenyl, Naphthyl und C₇-C₉-Phenylalkyl.

40 [0020] C₃-C₂₀-Alkyl umfasst verzweigte oder unverzweigte Alkylreste. Beispiele hierfür sind n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Heptyl, 3-Heptyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, n-Nonyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, 1-Methylundecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl oder n-Octadecyl. Ein besonders bevorzugter Rest für R₁, R₂ und R₃ ist Isopropyl. Die Bedeutungen von R₁, R₂ und R₃ können gleich oder verschieden sein. Thiophosphorsäureester der Formel I sind bekannt, z.B. U.S. Patentschrift 5,531,911.

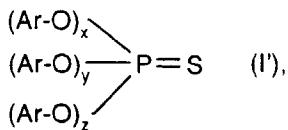
[0021] C₅-C₁₂-Cycloalkyl sind z.B. Cyclopentyl oder -hexyl. C₅-C₁₂-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl ist z.B. Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, Cyclohexylmethyl oder 2-Cyclohexylethyl.

50 [0022] C₇-C₂₀-Alkylphenyl ist Phenyl, das z.B. durch ein bis drei der weiter vorn beschriebenen C₁-C₄-Alkylreste oder ein bis zwei C₁-C₆-Alkylreste oder einen C₁-C₁₂-Alkylreste substituiert ist.

[0023] C₇-C₂₀-Alkoxyphenyl ist Phenyl, das z.B. durch ein bis drei C₁-C₄-Alkoxyreste, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, oder ein bis zwei C₁-C₆-Alkoxyreste oder einen C₁-C₁₂-Alkoxyreste substituiert ist, die den weiter vorn genannten Alkylresten analog sind.

[0024] C₇-C₉-Phenylalkyl ist z.B. Benzyl, 1-Phenyl-1-ethyl oder 2-Phenyl-1-ethyl.

55 [0025] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Komponente b) aus einer Mischung von Thiophosphorsäureestern der Formel:



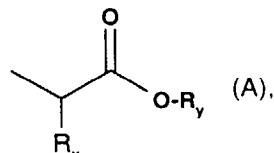
worin x 0 bis 2,7, y 3 - $(x + z)$, z 0 bis 3 - $(x + y)$ und $x + y + z = 3$ ist, und Ar Phenyl, C_7 - C_{18} -Alkylphenyl, C_7 - C_{18} -Alkoxyphenyl, Naphthyl und C_7 - C_9 -Phenylalkyl mit den weiter vorn angegebenen Bedeutungen darstellen. Die Herstellung dieser Thiophosphorsäureester ist in EP-A-368 803 beschrieben. Als Thiophosphorsäureester der Formel I' 10 sind Triarylthiophosphatgemische vom Typ IRGALUBE 211 mit den Inhaltsstoffen wie n-Decylphenyl-nnonylphenylphenylthiophosphat, o-tert.-Butylphenyl-o-isopropylphenyl-phenylthiophosphat oder n-Hexylphenyl-phenylthiophosphat-Gemische bevorzugt.

15 [0026] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Komponente b) aus einem Thiophosphorsäureester vom Typ Triphenylthiophosphat (IRGALUBE TPPT).

Komponente c) - Dithiophosphorsäureester oder Phosphorsäurethioester:

20 [0027] In einer Verbindung (II) ist X bevorzugt Schwefel. R_1 , R_2 und R_3 mit der Bedeutung unsubstituierter C_3 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest haben die weiter vorn unter der Komponente b) - Thiophosphorsäureester -, angegebenen Bedeutungen, insbesondere C_3 - C_{20} -Alkyl.

25 [0028] In einer bevorzugten Verbindung (II) sind R_1 und R_2 unsubstituierte C_3 - C_{10} -Kohlenwasserstoffreste und R_3 stellt einen substituierten C_3 - C_{10} -Kohlenwasserstoffrest dar. Ein substituierter C_3 - C_{10} -Kohlenwasserstoffrest R_3 ist vorzugsweise durch Carboxy oder verestertes Carboxy substituiertes C_2 - C_4 -Alkyl, z.B. der Teilformel:



worin R_x und R_y Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, oder das entsprechende Carboxylatsalz. Bevorzugte Bedeutungen von A sind 2-Carboxyeth-1-yl oder 2- C_1 - C_4 -Alkoxy carbonyl eth-1-yl, z.B. Methoxycarbonyl eth-1-yl oder Ethoxy carbonyl eth-1-yl, oder Carboxylatsalze davon.

35 [0029] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verwendet man als Komponente b) einen Dithiophosphorsäureester vom Typ IRGALUBE 63, welcher die weiter vom angegebene Strukturformel hat, gegebenenfalls im Gemisch mit einem weiteren Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin R_1 und R_2 Isopropyl, Isobutyl oder 2-Ethylhexyl bedeuten, und R_3 die Bedeutung der Teilformel A hat, worin R_x und R_y Wasserstoff bedeuten, und 2-Carboxy-1-ethyl bedeutet.

40 [0030] Dithiophosphorsäureester und Phosphorsäurethioester sind bekannt. Ihre Herstellung ist z.B. in den U.S. Patentschriften 4,333,841; 4,544,492 und 3,784,588 sowie in der Britischen Patentschrift 1 569 730 beschrieben.

45 [0031] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Phosphorgehalt der Komponenten b) und c), bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c), weniger als 400 ppm. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt der Phosphorgehalt der Komponenten b) und c) bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c) 150 - 390 ppm, insbesondere 160 - 370 ppm. Das Gewichtsverhältnis der Komponenten b) und c) untereinander kann in Bereichen von ca. 10 : 90 bis 95 : 5 Gewichtsprozent variieren.

50 Komponente d) - Polyolpartialester, Amine und Epoxide

55 [0032] Durch Zusatz einer weiteren Additivkomponente aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide erhalten die Zusammensetzungen bei Kontamination eine bessere Kompatibilität mit Wasser. Geeignete Öladditive sind Polyolpartialester, z. B. aus der Gruppe der Mono- und Diglyceride, monoacetylierten oder diacetylierten Mono-glyceride, Polyglycerinfettsäureester, Sorbitanfettsäureester und Partialfettsäureester des Polyoxyethylensorbitans. Diese Öladditive setzt man in einer Konzentration von ca. 0,01 - 2,0 % hinzu.

[0033] Geeignete Mono- und Diglyceride sind vom Glycerin durch Veresterung von ein oder zwei Hydroxygruppen mit ein oder zwei Säureresten von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren und gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen abgeleitet.

[0034] Der Säurerest einer gesättigten Carbonsäure mit gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen, welcher den Polyglyceringrundkörper verestert, ist vorzugsweise geradkettig mit 12, 14, 16 und 18 C-Atomen, z.B. n-Dodecanoyl, n-Tetradecanoyl, n-Hexadecanoyl oder n-Octadecanoyl.

[0035] Der Säurerest einer ungesättigten Carbonsäure mit gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen, welcher den Glyceringrundkörper verestert, ist vorzugsweise geradkettig mit 12, 14, 16 und 18 C-Atomen und weist 1 Doppelbindung auf, z.B. 9-cis-Dodecenoyl, 9-cis-Tetradecenoyl, 9-cis-Hexadecenoyl oder 9-cis-Octadecenoyl.

[0036] Für die genannten Säurereste sind ausserdem folgende Bezeichnungen gebräuchlich: 9-cis-Dodecenoyl (Lauroleoyl), 9-cis-Tetradecenoyl (Myristoleoyl), 9-cis-Hexadecenoyl (Palmitoleoyl), 6-cis-Octadecenoyl (Petroseloyl), 6-trans-Octadecenoyl (Petroselaidoyl), 9-cis-Octadecenoyl (Oleoyl), 9-trans-Octadecenoyl (Elaidoyl), 11-cis-Octadecenoyl (Vaccenoyl), 9-cis-Icosenoyl (Gadoleoyl), n-Dodecanoyl (Lauroyl), n-Tetradecanoyl (Myristoyl), n-Hexadecanoyl (Palmitoyl), n-Octadecanoyl (Stearoyl), n-Icosanoyl (Arachidoyl).

[0037] Besonders geeignete Mono- und Diglyceride sind unter den Bezeichnungen Loxiol® G 10 und G 16 (Henkel), Nutrisoft® 100 (Grünaau), Kessco GMO (Akzo) oder Edenor®GMO, GDO (Henkel) kommerziell erhältlich.

[0038] Ein geeignetes monoacetyliertes oder diacetyliertes Monoglycerid ist ein Monoglycerid, das zusätzlich zum Acylrest einer Fettsäure noch vorzugsweise einen oder auch zwei Acetylreste aufweist. Der Acylrest leitet sich vorzugsweise von einer der genannten ungesättigten Fettsäuren mit mehr als zehn und einer geraden Anzahl an C-Atomen ab. Bevorzugt ist ein Monoglycerid, welches aus einem Gemisch von monoacetylierten oder diacetylierten Monoglyceriden unter Anwendung der üblichen Trennmethoden, z.B. fraktionierte Destillation, erhältlich ist.

[0039] Besonders bevorzugt sind acetylierte Monoglyceride, welche kommerziell unter dem Warenzeichen MYVACET (Eastman) erhältlich sind. Acetylierte Monoglyceride der MYVACET-Reihe finden als Schmiermittel, Weichmacher, nicht-ionische Emulgatoren und Lösungsvermittler technische Verwendung. Besonders bevorzugt sind die kommerziell unter der Bezeichnung MYVACET 5-07, 7-00, 7-07, 9-08, 9-40 und 9-45 K erhältlichen Produkte.

[0040] Ein geeigneter Polyglycerinfettsäureester besteht aus einem im wesentlichen reinen oder einem Gemisch verschiedener Polyglycerinfettsäureester, worin der Polyglyceringrundkörper vorzugsweise bis einschliesslich 10 Glycerineinheiten enthält, welche mit 1-10 Säureresten der genannten gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren und gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen verestert sind.

[0041] Geeignete Polyglycerinfettsäureester mit einheitlich definierter Struktur sind beispielsweise (in engl. Bezeichnung) diglycerol monocaprate, diglycerol monolaurate, diglycerol diisostearate, diglycerol monoisostearate, diglycerol tetraستearate (polyglycerol 2-tetraستearate), triglycerol monooleate (polyglycerol 3-monoleate), triglycerol monolaurate, triglycerol monostearate (polyglycerol 3-stearate), triglycerol monoisostearate, hexaglycerol dioleate (polyglycerol 6-dioleate), hexaglycerol distearate (polyglycerol 6-distearate), decaglycerol dioleate (polyglycerol 10-dioleate), decaglycerol tetraoleate (polyglycerol 10-tetraoleate), decaglycerol decaoleate (polyglycerol 10-decaoleate), decaglycerol decastearate (polyglycerol 10-decastearate). In Klammern ist die CTFA-Nomenklatur angegeben. Diese Produkte sind kommerziell unter den Warenzeichen Caprol® (Warenzeichen der Fa. Karlshamns USA Inc., Columbus Ohio) erhältlich. Exakte Produktbezeichnungen: CAPROL 2G4S, 3GO, 3GS, 6G2O, 6G2S, 10G2O, 10G4O, 10G10O, 10G10S. Weitere Produkte sind unter den Bezeichnungen DGLC-MC, DGLC-ML, DGLC-DISOS, DGLC-MISOS, TGLC-ML und TGLC-MISOS bei der Fa. Solvay Alkali GmbH, D-3002 Hannover erhältlich.

[0042] Gemische verschiedener Polyglycerinfettsäureester sind unter Bezeichnungen wie decaglycerol mono-, dioleate, polyglycerol ester of mixed fatty acids, Polyglycerolester der Fettsäuren, polyglycerol caprate, cocoate, laurate, lanolinate, isostearate oder rizinolate definiert und kommerziell unter den Warenzeichen Tiodan® und Homodan® (Warenzeichen der Fa. Grindsted Products, Grindsted Dänemark), exakte Produktbezeichnungen: TRIODAN 20, 55, R90 und HOMODAN MO, RADIAMULS® (Warenzeichen der Fa. Petrofina (FINA), Bruxelles Belgien), exakte Produktbezeichnung RADIAMULS Poly 2253, der Bezeichnung CAPROL PGE860 oder ET, oder den Warenzeichen Plurol® (Warenzeichen Gattefossé Etablissements, Saint-Priest, Frankreich), exakte Produktbezeichnung PLUROL Stearique WL1009 oder PLUROL Oleique WL1173, erhältlich. Weitere Produkte sind unter den Bezeichnungen PGLC-C1010S, PGLC-C0810, PGLC-C1010/S, PGLC-LT2010, PGLC-LAN0510/S, PGLC-CT2010/90, PGLC-ISOSTUE, PGLC-RUE, PGLC-ISOS0410 bei der Fa. Solvay Alkali GmbH, D-3002 Hannover erhältlich.

[0043] Ein geeigneter Sorbitanfettsäureester besteht vorzugsweise aus einem im wesentlichen reinen oder einem Gemisch verschiedener Sorbitanfettsäureester, worin der Sorbitangrundkörper mit 1-3 Säureresten einer der genannten gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen Carbonsäuren und gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen verestert ist.

[0044] Geeignete Sorbitanfettsäureester sind insbesondere Sorbitan-Monolaurat, -Monopalmitat, -Monostearat, -Tri-stearat, -Monooleat, -Sesquioleat und -Trioleat. Diese Produkte sind kommerziell unter den Warenzeichen Span® (Warenzeichen der Fa. Atlas, Wilmington USA), exakte Produktbezeichnungen: SPAN 20, 40, 60, 65, 80 und 85, Arlacel® (Warenzeichen der Fa. Atlas), exakte Produktbezeichnungen: ARLACEL 20, 40, 60, 80, 83, 85 und C, Crill® (Warenzeichen der Fa. Croda Chemicals Ltd., Cowick Hall, Snaith Goole GB), exakte Produktbezeichnungen: CRILL 1, 3 und 4, Dehymuls® (Warenzeichen der Fa. Henkel, Düsseldorf DE), exakte Produktbezeichnungen: DEHYMULS SML, SMO, SMS, SSO, Famodan® (Warenzeichen der Fa. Grindsted Products, Grindsted Dänemark), exakte Produktbezeichnungen: FAMODAN MS und TS, Capmul® (Warenzeichen der Fa. Karlshamns USA Inc., Columbus Ohio), exakte

Produktbezeichnungen: CAPMULS und O, Radiasurf® (Warenzeichen der Fa. Petrofina (FINA), Bruxelles Belgien), exakte Produktbezeichnungen:

RADIASURF7125, 7135, 7145 und 7155, erhältlich.

[0045] Der genannte Partialfettsäureester des Polyoxyethylensorbitans besteht vorzugsweise aus einem im wesentlichen reinen oder dem Gemisch verschiedener Ester des Sorbitans, worin die Struktur der Fettsäuregruppen und die Länge der Polyoxyethylenketten variieren. Das Sorbitan ist vorzugsweise durch drei Polyoxyethylenketten veräthert und durch eine Fettsäuregruppe verestert. Das Sorbitan kann aber auch nur durch ein oder zwei Polyoxyethylenketten veräthert und entsprechend durch zwei oder drei Fettsäuregruppen verestert sein. Insgesamt ist der Sorbitangrundkörper durch mindestens zwei und maximal vier hydrophile Gruppen substituiert, wobei unter dem Begriff hydrophile Gruppe die Polyoxyethylenketten und Fettsäuregruppen zusammengefasst werden.

[0046] Die Polyoxyethylenkette ist geradkettig und weist vorzugsweise 4-10, insbesondere 4-8, Ethylenoxideinheiten auf. Die Estergruppen am Sorbitangrundkörper sind von einer gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen Carbonsäure mit gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen abgeleitet. Die von dieser Carbonsäure abgeleitete Estergruppe ist vorzugsweise geradkettig mit 12, 14, 16 und 18 C-Atomen, z.B. n-Dodecanoyl, n-Tetradecanoyl, n-Hexadecanoyl oder n-Octadecanoyl. Die von einer ungesättigten Carbonsäure mit gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen abgeleitete Estergruppe ist vorzugsweise geradkettig mit 12, 14, 16 und 18 C-Atomen, z.B. Oleoyl.

[0047] Geeignete Partialfettsäureester des Polyoxyethylensorbitans sind unter dem Wortzeichen Tween® der Fa. ICI kommerziell erhältlich und den chemischen Bezeichnungen Polyoxyethylen-(20 oder 4)-sorbitanmonolaurat (TWEEN 20 und 21), Polyoxyethylen-(20)-sorbitanmonopalmitat oder -monostearat (TWEEN 40 und 60), Polyoxyethylen-(4 oder 20)-sorbitanmonostearat oder -tristearat (TWEEN 61 und 65), Polyoxyethylen-(20 oder 5)-sorbitanmonoleat (TWEEN 80 oder 81) oder Polyoxyethylen-(20)-sorbitantrioleat (TWEEN 85) bekannt.

[0048] Geeignete Amine sind z.B. primäre oder sekundäre Amine mit den weiter vorn beschriebenen C₁-C₂₀-Alkylresten, insbesondere C₂-C₂₀-Alkyl, die z.B. durch Hydroxy substituiert (Alkanolamine) oder durch Sauerstoff (Etheramine) unterbrochen sein können, oder Polyoxyalkylenpolyamine, ferner primäre oder sekundäre Amine mit C₅-C₆-Cycloalkylresten, z.B. Cyclopentyl- oder Cyclohexylresten.

[0049] Geeignete Alkanolamine sind z.B. Ethanolamin, Isopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, 3-Amino-1-propanol, 2-Amino-1-butanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol oder 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol.

[0050] Geeignete Alkanolamine sind z.B. unter den Wortzeichen Ethomeen und Propomeen (Armak Chemical Div. of Akzona, Inc., Chicago USA) kommerziell erhältlich, z.B. die Produkte ETHOMEEN C/15, C/20, C/25, O/12, S/15, S/20, T/12, T/15 oder T/25 oder die entsprechenden Produkte der PROPOMEEN-Reihe.

[0051] Geeignete Etheramine sind primäre Etheramine, welche unter den Wortzeichen Surfam (Mars Chemical Co., Atlanta USA) kommerziell erhältlich sind, z.B. die Produkte SURFAM P14B (Decyloxypropylamin) oder P16A oder P17B (Tridecyloxypropylamin).

[0052] Geeignete Polyoxyalkylenpolyamine sind z. B. alkoxylierte Diamine vom Typ Ethoduomeen® (Armark), z.B. die Produkte T/13 und T/20. Geeignete Polyoxyalkylenpolyamine sind z.B. unter dem Wortzeichen JEFFAMINE (Jefferson Chemical Co.) kommerziell erhältlich, z.B. die Produkte D-230, D-400, D-1000, D-2000 oder T-403.

[0053] Geeignete Epoxide sind z.B. C₄-C₂₀-Epoxyalkane, z.B. Epoxybutan, oder Ester von C₁₀-C₂₀-Fettsäuren und zwar Ester epoxydierter Fettsäuren mit einwertigen Alkoholen oder mehrwertigen Alkoholen, z.B. Glyceride. Bevorzugt sind epoxydierte Ester von Fettsäuren mit einwertigen Alkoholen, z.B. geradkettige und verzweigte C₁-C₁₀-Alkyl- C₁-C₁₀-Alkoxy, Aryl- oder C₅-C₈-Cycloalkylester von C₁₀-C₂₀-Fettsäuren, z.B. Cyclopentyl- oder Cyclohexyl-, n-Butyl-, n-Hexyl-, Benzyl-, Methoxyethyl-, n-Octyl-, Phenyl- oder tert.-Butylphenylepoxystearat oder -oleat sowie epoxydiertes Sojaöl oder Leinöl oder epoxydierte natürliche Öle und Fette, die für einen hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren bekannt sind.

45 Komponente e) - Ammoniumphosphatester:

[0054] In einem Ammoniumphosphatester der Formel III stellen R₁ und R₂ C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste und R_a, R_b, R_c und R_d unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste dar. R₁ und R₂ sowie R_a, R_b, R_c und R_d mit der Bedeutung C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest sind vorzugsweise C₁-C₇-Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl oder n-Heptyl.

[0055] Der Ammoniumphosphatester wird in einer niedrigen Konzentration von ca. 200 bis 500 ppm zugesetzt. Durch diesen Zusatz erhält das Hydrauliköl ein besonders gutes Lasttragevermögen (FZG Fehlerlaststufen ≥ 10). In den bevorzugten Ausführungsformen beträgt der Gesamtphosphorgehalt der Komponenten b), c) und e), bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, weniger als 400 ppm.

Komponente f) - Öladditive:

[0056] Die genannten Schmierstoffzusammensetzungen, z.B. Fette, Getriebe-, Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten, können zusätzlich weitere Additive enthalten, die zugegeben werden, um ihre Grundeigenschaften noch weiter zu verbessern. Dazu gehören: Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunkt niedriger, Dispergiermittel, Detergentien, Hochdruck-Zusätze und Antiverschleissadditive. Solche Additive gibt man in den jeweils dafür üblichen Mengen im Bereich von je etwa 0,01 bis 10,0 Gew.% zu. Es folgen Beispiele für weitere Zusatzstoffe:

10 Beispiele für phenolische Antioxidantien:

[0057] 1.1. Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(a-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol,

15 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie z.B. 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

[0058] 1.2. Alkylthiomethylphenole, z.B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

20 **[0059]** 1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-ethyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

[0060] 1.4. Tocopherole, z.B. α -, β -, γ - oder δ - und Mischungen davon (Vitamin E).

25 **[0061]** 1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

[0062] 1.6. Alkyliiden-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-(a-methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexyl-phenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-(a-methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-(a,a-dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrate], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercapto-butan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.

40 **[0063]** 1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-mercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithioterephthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.

45 **[0064]** 1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecyl-mercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

[0065] 1.9. Hydroxybenzyl-Aromaten, z.B. 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

50 **[0066]** 1.10. Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

[0067] 1.11. Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

[0068] 1.12. Ester der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen,

wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

5 [0069] 1.13. Ester der beta-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

10 [0070] 1.14. Ester der beta-(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

15 [0071] 1.15. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

20 [0072] 1.16. Amide der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

[0073] 1.17. Ascorbinsäure (Vitamin C).

25 [0074] 1.18. Aminische Antioxidantien, wie z.B. N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylen-diamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenyl-amin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z.B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyl-diphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/ Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyl-phenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl-hexamethylendiamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

Beispiele für weitere Antioxidantien:

45 [0075] Aliphatische oder aromatische Phosphite, Ester der Thiodipropionsäure oder Thiodiessigsäure, oder Salze der Dithiocarbamid- oder Dithiophosphorsäure, 2,2,12,12-Tetramethyl-5,9-dihydroxy-3,7,11-trithiatridecan und 2,2,15,15-Tetramethyl-5,12-dihydroxy-3,7,10,14-tetrathiahexadecan.

50 Beispiele für Metalldesaktivatoren, z.B. für Kupfer:

[0076]

55 a) Benzotriazole und deren Derivate, z.B. 2-Mercaptobenzotriazol, 2,5-Dimercaptobenzotriazol, 4- oder 5-Alkylbenzotriazole (z.B. Toltriazol) und deren Derivate, 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol, 5,5'-Methylen-bis-benzotriazol; Mannich-Basen von Benzotriazol oder Toltriazol wie 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-toltriazol und 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-benzotriazol; Alkoxyalkylbenzotriazole wie 1-(Nonyloxyethyl)-benzotriazol, 1-(1-Butoxyethyl)-benzotriazol und 1-(1-Cyclohexyloxybutyl)-toltriazol.

- b) 1,2,4-Triazole und deren Derivate, z.B. 3-Alkyl (oder Aryl)-1,2,4-Triazole, Mannich-Basen von 1,2,4-Triazolen wie 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,2,4-triazol; Alkoxyalkyl-1,2,4-triazole wie 1-(1-Butoxyethyl)-1,2,4-triazol; acylierte 3-Amino-1,2,4-triazole.
- 5 c) Imidazolderivate, z.B. 4,4'-Methylen-bis(2-undecyl-5-methylimidazol), Bis[(N-methyl)-imidazol-2-yl]carbinol-octylether.
- d) Schwefelhaltige heterocyclische Verbindungen, z.B. 2-Mercaptobenzothiazol, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol, 2,5-Dimercaptobenzothiadiazol und deren Derivate; 3,5-Bis[di-(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,3,4-thiadiazolin-2-on.
- 10 e) Aminoverbindungen, z.B. Salicylidien-propylendiamin, Salicylaminoguanidin und deren Salze.

Beispiele für Rost-Inhibitoren:

[0077]

- 15 a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze, Aminsalze und Anhydride, z.B. Alkyl- und Alkenyl-bernsteinsäuren und deren Partialester mit Alkoholen, Diolen oder Hydroxycarbonsäuren, Partialamide von Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren, 4-Nonylphenoxyessigsäure, Alkoxy- und Alkoxyethoxycarbonsäuren wie Dodecyloxyessigsäure, Dodecyloxy(ethoxy)-essigsäure und deren Aminsalze, ferner N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Alkenylbernsteinsäureanhydride, z.B. Dodecenybernsteinsäure-anhydrid, 2-(2-Carboxyethyl)-1-dodecyl-3-methylglycerin und dessen Salze, insbesondere Na- und Triethanolaminsalze.
- 20 b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:
- 25 i. Tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Amin-Salze von organischen und anorganischen Säuren, z.B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate, ferner 1-[N,N-bis-(2-hydroxyethyl)amino]-3-(4-nonylphenoxy)propan-2-ol.
- ii. Heterocyclische Verbindungen, z.B.: Substituierte Imidazoline und Oxazoline, z.B. 2-Heptadecenyl-1-(2-hydroxyethyl)-imidazolin
- 30 c) Schwefelhaltige Verbindungen, z.B.: Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate, Alkylthio-substituierte aliphatische Carbonsäuren, Ester von aliphatischen 2-Sulfocarbonsäuren und deren Salze.

[0078] Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer: Polyacrylate, Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidone, Polybutene, Olefin-Copolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere, Polyether.

[0079] Beispiele für Stockpunktterniedriger: Poly(meth)acrylate, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Alkylpolystyrole, Fumaratcopolymere, acylierte Naphthalinderivate.

[0080] Beispiele für Dispergiermittel/Tenside: Polybutenylbernsteinsäureamide oder -imide, Polybutenylphosphon-säurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für Hochdruck- und Verschleissenschutz-Additive:

[0081] Schwefel- und halogenhaltige Verbindungen wie z.B. chlorierte Paraffine, sulfurierte Olefine oder pflanzliche Öle (Soja-, Rapsöl), Alkyl- oder Aryl-di- oder -trisulfide, Benzotriazole oder deren Derivate wie bis(2-Ethylhexyl)aminomethyl tolutriazole, Dithiocarbamate wie Methylen-bis-dibutylthiocarbamat, Derivate des 2-Mercaptobenzothiazols wie 1-[N,N-bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-2-mercpto-1H-1,3-benzothiazol, Derivate des 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazols wie 2,5-bis(tert.nonyldithio)-1,3,4-thiadiazol.

[0082] Beispiele für Reibwertverminderer, z.B. Öl aus Schmalz, Ölsäure, Talg, Rapsöl, geschwefelte Fette, Amine. Weitere Beispiele sind in EP 565487 genannt.

[0083] Beispiele für besondere Additive zur Anwendung in Wasser/Öl-Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten sind:

[0084] Emulgatoren: Petroleumsulfonate, Amine wie polyoxyethylierte Fettamine, nichtionische oberflächenaktive Substanzen; Puffer: Alkanolamine; Biocide: Triazine, Thiazolinone, Tris-Nitromethan, Morpholin, Natriumpyridenethiol; Verarbeitungsgeschwindigkeitsverbesserer: Calcium- und Bariumsulfonate;

[0085] Die genannten Komponenten können den Schmierstoffen auf an sich bekannte Weise beigemischt werden. Es ist auch möglich, ein Konzentrat oder ein sogenanntes Additivpaket herzustellen, das nach Massgabe des Verbrauchs auf Einsatzkonzentrationen für den entsprechenden Schmierstoff verdünnt werden kann.

[0086] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend

- a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität, welches man für Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulik-

flüssigkeiten verwendet;

b) mindestens einen Thiophosphorsäureester aus der Gruppe der Thiophosphorsäureester der Formel I, worin R₁, R₂ und R₃ Phenyl bedeuten, oder Gemische von Thiophosphorsäureestern der Formel I', worin x 0 bis 2,7, y 3 - (x + z), z 0 bis 3 - (x + y) und x + y + z = 3 ist, und Ar Phenyl oder C₇-C₁₈-Alkylphenyl darstellen;

c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel, R₁ und R₂ C₃-C₁₀-Alkyl und R₃ 2-Carboxyeth-1-yl oder 2-C₁-C₄-Alkoxy carbonyl eth-1-yl bedeuten, oder Salze davon;

d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass der Phosphorgehalt der Thiophosphorsäureester-Komponente b), kombiniert mit der Dithiophosphorsäureester- oder Phosphorsäurethioester-Komponente c), bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c) weniger als 400 ppm beträgt.

[0087] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend

a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität, welches man für Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten verwendet;

b) mindestens einen Thiophosphorsäureester aus der Gruppe der Thiophosphorsäureester der Formel I, worin R₁, R₂ und R₃ Phenyl bedeuten, oder Gemische von Thiophosphorsäureestern der Formel I', worin x 0 bis 2,7, y 3 - (x + z), z 0 bis 3 - (x + y) und x + y + z = 3 ist, und Ar Phenyl oder C₇-C₁₈-Alkylphenyl darstellen;

c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel, R₁ und R₂ C₃-C₁₀-Alkyl und R₃ 2-Carboxyeth-1-yl oder 2-C₁-C₄-Alkoxy carbonyl eth-1-yl bedeuten, oder Salze davon,

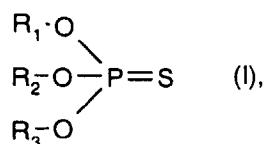
d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide; und

e) mindestens ein Ammoniumphosphatester der Formel III, worin R₁ und R₂ C₁-C₂₀-Alkyl, einer der Reste R_a, R_b, R_c und R_d Wasserstoff und die anderen Reste C₁-C₂₀-Alkyl darstellen; und

f) übliche Öladditive, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass der Phosphorgehalt der Komponenten b), c) und e), bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, weniger als 400 ppm beträgt.

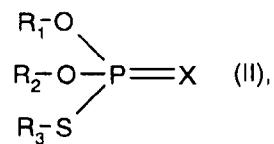
[0088] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Konzentrat verwendbar für die Herstellung der Zusammensetzung enthaltend

b) mindestens einen Thiophosphorsäureester der Formel:



40 worin R₁, R₂ und R₃ C₃-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste darstellen; und

c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester oder Phosphorsäurethioester der Formel:

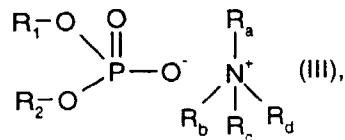


50 worin X Sauerstoff oder Schwefel und R₁, R₂ und R₃ unsubstituierte oder substituierte C₃-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste darstellen; und

d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide.

[0089] Das Konzentrat kann folgende zusätzliche Bestandteile enthalten:

55 e) ein Ammoniumphosphatester der Formel:



wonin R_1 und R_2 C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste und R_a , R_b , R_c und R_d unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste darstellen; und
 f) übliche Öladditive.

90] Die Komponenten werden so im Konzentrat zusammengesetzt, dass dieses bei Raumtemperatur ohne Zusatz eines Grundöls a) oder eines Lösungsmittels flüssig ist.

[0091] Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, gekennzeichnet durch Zugabe der Komponenten b), c) und d), vorzugsweise in einer Konzentration, dass der Phosphorgehalt dieser Komponenten, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, weniger als 400 ppm beträgt.

[0092] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Verbindungen der Komponenten b) c) und d), vorzugsweise in der genannten Konzentration, als Additive in Motorenölen, Turbinenölen, Getriebeölen, Hydraulikflüssigkeiten, Metallbearbeitungsflüssigkeiten oder Schmierfetten

【0093】 Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung:

Beispiele 1 - 15 und Referenzbeispiele (Stand der Technik I und II)

[0094] Die verschiedenen Mischungen wurden unter Verwendung eines ISO VG 46 Mineralöls (kinematische Viskosität bei 40°C: 42 - 50 CSt) und einer Basis-Additiv-Mischung, welche typischerweise für Hydraulikflüssigkeiten zum Einsatz kommt, hergestellt. Diese Basis-Additiv-Mischung ist frei von Metallsalzen und wird mit 0,29 - 0,47% (Gew.%) eingesetzt. Sie ist eine Kombination von einem aromatischen Amin-Antioxidant (z.B. Irganox® L 57), einem gehinderten Phenol-Antioxidant (z.B. Irganox® L 135) und kleineren Anteilen von anderen üblichen Additiven wie Stockpunktterniedriger (z.B. Plexol® 154), Antischaummittel (z.B. Mobilad® C402), Demulgieradditive (z.B. Synperonic® PEL81), Korrosionsinhibitoren (z.B. Irgacor® NPA) und Metalldesaktivatoren (z.B. Irgamet® 39). Die verwendeten Additive und Mischungen sowie die Ergebnisse der durchgeführten Tests sind in der Tabelle aufgeführt. Formulierungen 9, 10, 11, 12, 13, 14 entsprechen der beanspruchten Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung. Die anderen Formulierungen dienen dem Vergleich, insbesondere mit dem Stand der Technik (Stand d. T. I und II).

[0095] Folgende Tests wurden durchgeführt: Prüfung von: Anterverschleisseigenschaften: VKA und SRV, Kompatibilität mit Wasser (spezielle Lagerung des Öls mit Wasser, danach Filtration und Rosttest), Lasttragevermögen (extreme pressure): FZG.

1. VKA (Vierkugelapparat von Shell gemäss DIN 51530, IP 239) - Bestimmung der Verschleisskennwerte (engl. wear scar diameter (WSD) flüssiger Schmierstoffe gemäss DIN 51350 T3; U/min: 1420, Last: 40 kg (400 N), Dauer: 1 Std (h); Gute Werte:
< 0,45 mm
 2. SRV (Schwing-Reib-Verschleissgerät der Fa. Optimol Instruments, DE-München) gemäss DIN 51834 (im Gelbdruck); Messung des Verschleisses an der Platte; Prinzip: Eine Stahlkugel, auf die eine vertikale Kraft FN wirkt, führt auf einem fixen Stahlzylinder eine oszillierende Gleitbewegung aus; System: Kugel/Platte; Last: 300 N, Dauer: 2 h, Temperatur: 100°C, Frequenz: 50 Hz (Als Temperatur wurde abweichend zur DIN 51834 T2 100°C statt 50°C gewählt, da für die eingangs erwähnte Spezifikation der Fa. Denison Hydraulics (HFO) eine Temperatur von 100°C für den notwendigen P 46 Kolbenpumpentest gefordert wird). Gemessen wurde der Verschleiss auf der Platte. Hierbei wurde mit einem TalySurf-Gerät die Oberfläche der Platte mit der Verschleisskalotte abgetastet und die grösste Vertiefung gemessen. Der Abstand der grössten Vertiefung zur Plattenoberfläche wird in μm Profiltiefe als Verschleissmerkmal angegeben. Bei den angegebenen Verschleisswerten handelt es sich um relative Verschleisswerte. Hohe Werte ($> 3 \mu\text{m}$) bedeuten hohen Verschleiss.
 3. Der Test Kompatibilität mit Wasser dient der Prüfung des Einflusses von Wasser auf zwei wichtige Eigenschaften eines Hydrauliköls: Filtrierbarkeit und Rostschutz. 1,5 l der zu prüfenden Flüssigkeit werden zuerst zusammen mit 1% Wasser 10 Tage bei 100°C gealtert (geschlossenes Gefäß), wobei jeden Tag das Gefäß 1 Min. stark geschüttelt wird. Nach 10 Tagen werden 3 x 300 ml der gealterten Flüssigkeit entsprechend den Bedingungen des Standard AFNOR Filtrationstests E-48-691 oder E-48 690 an 0,8 μm Filter mit Druck (1 bar) filtriert. Das Ergebnis dieses Tests wird als Filtrationsindex FI angegeben und stellt den Durchschnitt aus 3 Einzelmessungen dar. $FI = T_{300} - T_{200} / (T_{100} - T_{50})$; T_{300} = Zeit in Sekunden, wenn 300 ml den Filter passiert haben; T_{200} = Zeit in Sekunden,

EP 0 903 399 A1

wenn 200 ml den Filter passiert haben, und so weiter. Werte < gelten als "Pass", Werte > 2 als "fail"(gemäss Spezifikation: Denison HF 0). Weiterhin werden die restlichen 600 ml der gealterten und mit 1% Wasser kontaminierten Flüssigkeit einem Rosttest (Doppelversuch je 300 ml) nach dem Standart ASTM D 665 B unterzogen. Hierbei wird ein rostfrei geschliffener Stahlbolzen für 24h bei 60° in der Mischung aus 300 ml (schon mit 1% dest. Wasser kontaminierten) Testöl und 30 ml Seewasser gehalten, die mit einem Rührer stark umgewälzt wird. Nach Herausnehmen des Stahlbolzen wird visuell der Korrosionsgrad beurteilt. Bewertung 0 = keine Korrosion, Bewertung 3 = starke Korrosion.

5. FZG-Getriebetest (Beschreibung in DIN 51.354, A/8.3/90, IP 334/79). Im Tauchschmierverfahren laufen in der zu prüfenden Flüssigkeit definierte Zahnräder bei konstanter Drehzahl und festgelegter Anfangstemperatur. Die Belastung der Zahnräder wird stufenweise gesteigert. Ab Kraftstufe 4 wird nach jeder Kraftstufe die Veränderung der Zahnlängen durch Beschreibung und gegebenenfalls Photo, Rauheitsmessung oder Kontaktabdruck festgehalten. Die Grenzlaststufe liegt eine Stufe unter der sogenannten Fehlerlaststufe (kurz: FLS), bei der mindestens zwei Flanken des Prüfzahnrades eindeutige Schäden (Risse oder ähnliches) aufweisen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Stand. d.T. I	Stand. d.T. II
Komponente b) ¹	0,50	0,35								0,10	0,10				0,25	0,25	
Komponente b) ²			0,56	0,37					0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,050	0,050	
Komponente c) ³					0,225	0,36		0,25	0,225	0,225	0,225	0,27	0,27	0,23	0,12	0,30	0,30
Komponente c) ⁴							0,4					0,025	0,025	0,03	0,025	0,013	
Komponente d) ⁵												0,08	0,08	0,08	0,08	0,04	
Komponente d) ⁶															0,025	0,025	
Komponente d) ⁷												0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	
Komponente e) ⁸															0,035	0,035	
Ammoniumsulfonat ⁹ (Nasul® TA)															0,05	0,05	
Phosphorgehalt ¹⁰																	
von b) und c) bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c)																	
[ppm]	0	455	319	437	289	232	371	376	373	349	349	369	369	354	163	537	537
VKA (DIN 51 530, IP 239)																	
-- Wear scar diameter 60 min, 400 N, 40°C, 1400 U/min [mm]																	
SRV - Kugel/Platte System (300 N, 2 h, 100°C, 50 Hz)																	
- Kalottenverschleiss Platte - max. Profilhöhe [µm]	8,0	12,0	-	7,0	-	8,7	0,9	1,4	-	0,9	-	0,7	-	0,8	0,9	0,5	-

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle (Forts.)

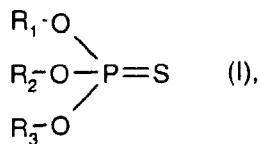
Formulierung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Stand d. T. I	Stand d. T. II
Spezieller Wasserkompatibilitäts test Öl+1% dest. H ₂ O gelagert bei 100°C/10 Tage, danach:																	
- AFNOR-Druck-Filtration an 0.8 µm Filter F1																	
- Stahl-Korrosions test ASTM D 665 B	1,1	1,2	-	1,3	-	1,4	1,5	1,6	1,3	1,2	1,1	1,2	1,1	1,2	1,35	1,3 ¹¹	
FZG/FLS (DIN 51 354, 17/8.390)	0	0	-	0	-	1	2	2	1	0,5	0	0	0	0	3	2	
	7	-	7	-	8	8	8	-	8	-	12	-	12	11	10	-	

¹ Komponente b): Irgalube[®] TPPT (Triphenylthionophosphate)² Komponente b₂: flüssiges Gemisch von Tri(alkyl)arylihomophosphaten wie in EP 368803 beschrieben³ Komponente c₁: Irgalube[®] 63 /3-[(Bis(isopropoxy- phosphinothioyl)-thiol-propionsäure-ethylester]⁴ Komponente c₂: Bis(O,O-Dialkylthiophosphat)⁵ Komponente d₁: Epoxidiertes-isooctylsearat (z.B.: Edénol[®] B33 ex Henkel)⁶ Komponente d₂: Glycerin-monoleat (z.B.: Kässco[®] GMO ex Akzo)⁷ Komponente d₃: Oleylamin (z.B.: Armeen[®] O, OD ex Akzo)⁸ Komponente e): Irgalube[®] 349 (Ammoniumphosphatester)¹⁰ kalkuliert auf Basis der Summenformel⁹ Diethyletentetraammoniumdindonylnaphthylsulfonat (NA-SUL[®] DTA ex KMG)¹¹ Grober Niederschlag auf Filterpapier

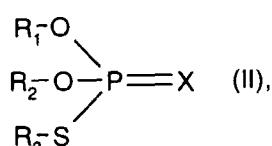
Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend:

- 5 a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität;
 b) mindestens einen Thiophosphorsäureester der Formel:



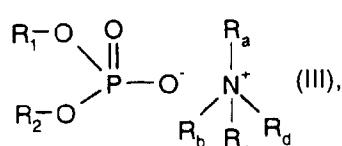
- 15 worin R_1 , R_2 und R_3 C_3 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste darstellen; und
 c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester oder Phosphorsäurethioester der Formel:



- 25 worin X Sauerstoff oder Schwefel und R_1 , R_2 und R_3 unsubstituierte oder substituierte C_3 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste darstellen; und
 d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide.

2. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1 enthaltend

- 30 a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität, welches man für Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten verwendet;
 b) mindestens einen Thiophosphorsäureester der Formel I, worin R_1 , R_2 und R_3 C_3 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste darstellen;
 35 c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel und R_1 , R_2 und R_3 unsubstituierte C_3 - C_{10} -Kohlenwasserstoffreste oder worin R_1 und R_2 unsubstituierte C_3 - C_{10} -Kohlenwasserstoffreste und R_3 einen substituierten C_3 - C_{10} -Kohlenwasserstoffrest darstellen;
 d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide;
 e) ein Ammoniumphosphatester der Formel:



- 45 worin R_1 und R_2 C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste und R_a , R_b , R_c und R_d unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste darstellen; und
 f) übliche Öladditive.

- 50
3. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphorgehalt der Thiophosphorsäureester-Komponente b), kombiniert mit der Dithiophosphorsäureester- oder Phosphorsäurethioester-Komponente c), bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c), weniger als 400 ppm beträgt.
- 55
4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2 enthaltend die Komponenten a) bis f) mit den genannten Bedeutungen, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphorgehalt der Komponenten b), c) und e), bezogen auf die Gesamtzu-

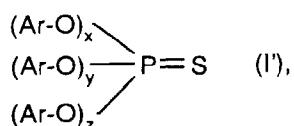
sammensetzung, weniger als 400 ppm beträgt.

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2 enthaltend die Komponenten a) bis f) mit den genannten Bedeutungen, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphorgehalt der Komponenten b) und c), bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c), 150 - 390 ppm beträgt.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2 enthaltend die Komponenten a) bis f) mit den genannten Bedeutungen, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphorgehalt der Komponenten b) und c), bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c), 160 - 370 ppm beträgt.

15. 7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 enthaltend b) mindestens einen Thiophosphorsäureester der Formel I, worin R₁, R₂ und R₃ Substituenten aus der Gruppe C₃-C₂₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₂-Bicycloalkyl, Phenyl, C₇-C₁₈-Alkylphenyl, C₇-C₁₈-Alkoxyphenyl, Naphthyl und C₇-C₉-Phenylalkyl bedeuten.

15. 8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 enthaltend b) eine Mischung von Thiophosphorsäureestern der Formel:



worin x 0 bis 2,7, y 3 - (x + z), z 0 bis 3 - (x + y) und x + y + z = 3 ist, und Ar Phenyl, C₇-C₁₈-Alkylphenyl, C₇-C₁₈-Alkoxyphenyl, Naphthyl und C₇-C₉-Phenylalkyl bedeuten.

25. 9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 enthaltend c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel, R₁ und R₂ C₃-C₁₀-Alkyl und R₃ durch Carboxy oder verestertes Carboxy substituiertes C₂-C₄-Alkyl bedeuten, oder Salze davon.

30. 10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 enthaltend c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel, R₁ und R₂ C₃-C₁₀-Alkyl und R₃ 2-Carboxyeth-1-yl oder 2-C₁-C₄-Alkoxy carbonyl eth-1-yl bedeuten, oder Salze davon.

35. 11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2 enthaltend e) mindestens ein Ammoniumphosphatester der Formel III, worin R₁ und R₂ C₁-C₂₀-Alkyl, einer der Reste R_a, R_b, R_c und R_d Wasserstoff und die anderen Reste C₁-C₂₀-Alkyl darstellen.

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 enthaltend

40. a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität, welches man für Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten verwendet;

b) mindestens einen Thiophosphorsäureester aus der Gruppe der Thiophosphorsäureester der Formel I, worin R₁, R₂ und R₃ Phenyl bedeuten, oder Gemische von Thiophosphorsäureestern der Formel I', worin x 0 bis 2,7, y 3 - (x + z), z 0 bis 3 - (x + y) und x + y + z = 3 ist, und Ar Phenyl oder C₇-C₁₈-Alkylphenyl darstellen;

45. c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel, R₁ und R₂ C₃-C₁₀-Alkyl und R₃ 2-Carboxyeth-1-yl oder 2-C₁-C₄-Alkoxy carbonyl eth-1-yl bedeuten, oder Salze davon, d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphorgehalt der Thiophosphorsäureester-Komponente b) kombiniert mit der Dithiophosphorsäureester- oder Phosphorsäurethioester-Komponente c) bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c) weniger als 400 ppm beträgt.

50. 13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2 enthaltend

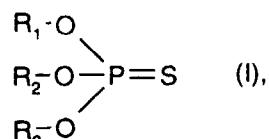
55. a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität, welches man für Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten verwendet;

b) mindestens einen Thiophosphorsäureester aus der Gruppe der Thiophosphorsäureester der Formel I, worin R₁, R₂ und R₃ Phenyl bedeuten, oder Gemische von Thiophosphorsäureestern der Formel I', worin x 0 bis 2,7, y 3 - (x + z), z 0 bis 3 - (x + y) und x + y + z = 3 ist, und Ar Phenyl oder C₇-C₁₈-Alkylphenyl darstellen;

- 5 c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel, R₁ und R₂ C₃-C₁₀-Alkyl und R₃ 2-Carboxyeth-1-yl oder 2-C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-1-yl bedeuten, oder Salze davon;
d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide; und
e) mindestens ein Ammoniumphosphatester der Formel III, worin R₁ und R₂ C₁-C₂₀-Alkyl, einer der Reste R_a, R_b, R_c und R_d Wasserstoff und die anderen Reste C₁-C₂₀-Alkyl darstellen; und
f) übliche Öladditive, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphorgehalt der Komponenten b), c) und e), bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, weniger als 400 ppm beträgt.

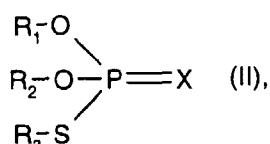
14. Konzentrat enthaltend

- 10 b) mindestens einen Thiophosphorsäureester der Formel:



20 worin R₁, R₂ und R₃ C₃-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste darstellen; und

- c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester oder Phosphorsäurethioester der Formel:



30 worin X Sauerstoff oder Schwefel und R₁, R₂ und R₃ unsubstituierte oder substituierte C₃-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste darstellen; und

- d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide;

15. Verfahren zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man diesen mindestens eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 zusetzt.

16. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 81 0894

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, X	US 5 531 911 A (ADAMS PAUL E ET AL) 2. Juli 1996 * Spalte 1, Zeile 48 - Spalte 2, Zeile 10 * * Spalte 6, Zeile 63 - Spalte 8, Zeile 12 * * Spalte 10, Zeile 1-5 * * Spalte 10, Zeile 27-30 * * Spalte 11, Zeile 55 - Spalte 12, Zeile 13 * * Spalte 16, Zeile 10-26 * * Spalte 17, Zeile 16-27 * --- 	1-16	C10M141/10 //C10M141/10, 129:18, 129:76, 133:04, 133:08, 137:08, 137:10, 137:10), C10N30:04, 30:06, 30:10, 30:12, 40:04, 40:08, 40:20
X	US 4 431 552 A (SALENTINE CHRISTOPHER G) 14. Februar 1984 * Zusammenfassung * * Ansprüche 1-7 * * Spalte 2, Zeile 15 - Spalte 3, Zeile 23 * --- 	1-16	
A	GB 2 178 446 A (CHEVRON RES) 11. Februar 1987 * Zusammenfassung * * Seite 1, Spalte 13-14 * --- 	1-16	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6) C10M
A	GB 1 043 488 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ) * Seite 1, Zeile 40 - Seite 2, Zeile 4 * * Seite 3, Zeile 17-20 * * Seite 3, Zeile 59-61 * * Seite 5, Zeile 2-5 * * Anspruch 1 * --- 	1-16	
A	GB 1 506 196 A (STAUFFER CHEMICAL CO) 5. April 1978 * Seite 3, Zeile 9 - Seite 5, Zeile 45 * ----	1-16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
MÜNCHEN	15. Januar 1999		Perakis, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 81 0894

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-01-1999

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5531911 A	02-07-1996	AU	684869 B	08-01-1998
		AU	1158495 A	24-08-1995
		CA	2141908 A	12-08-1995
		EP	0667389 A	16-08-1995
		JP	8034986 A	06-02-1996
US 4431552 A	14-02-1984	KEINE		
GB 2178446 A	11-02-1987	US	4575431 A	11-03-1986
		CA	1247077 A	20-12-1988
		FR	2585718 A	06-02-1987
		JP	1917390 C	23-03-1995
		JP	6045794 B	15-06-1994
		JP	62032190 A	12-02-1987
GB 1043488 A		FR	1418688 A	11-02-1966
GB 1506196 A	05-04-1978	AR	208190 A	09-12-1976
		AU	7758075 A	29-07-1976
		BE	825342 A	07-08-1975
		CA	1070291 A	22-01-1980
		CH	615217 A	15-01-1980
		DE	2505189 A	14-08-1975
		DK	38975 A	06-10-1975
		FR	2260617 A	05-09-1975
		IN	142832 A	27-08-1977
		JP	50115183 A	09-09-1975
		NL	7501552 A	13-08-1975
		SE	7501453 A	12-08-1975
		US	4252662 A	24-02-1981
		ZA	7500843 A	28-01-1976