



(11)

**EP 2 379 687 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**24.04.2013 Patentblatt 2013/17**

(21) Anmeldenummer: **09767971.6**

(22) Anmeldetag: **02.12.2009**

(51) Int Cl.:  
**C10M 135/28** (2006.01)      **C10M 135/30** (2006.01)  
**C10M 173/00** (2006.01)      **C10N 30/12** (2006.01)  
**C10N 30/06** (2006.01)      **C10N 40/08** (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2009/008586**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2010/069464 (24.06.2010 Gazette 2010/25)**

---

**(54) WASSERBASIERENDE HYDRAULIKFLÜSSIGKEITEN ENTHALTEND DITHIODI (ARYLCARBONSÄUREN)**

WATER-BASED HYDRAULIC FLUIDS COMPRISING DITHIO-DI(ARYL CARBOLIC ACIDS)

FLUIDES HYDRAULIQUES À BASE D EAU CONTENANT DES ACIDES DITHIODI (ARYLCARBOXYLIQUES)

---

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NO**

(30) Priorität: **19.12.2008 DE 102008064004**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.10.2011 Patentblatt 2011/43**

(73) Patentinhaber: **Clariant Finance (BVI) Limited**  
**Road Town, Tortola (VG)**

(72) Erfinder:  
• **KUPFER, Rainer**  
**65795 Hattersheim (DE)**

• **COHRS, Carsten**  
**60316 Frankfurt (DE)**

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus**  
**Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**  
**Group Intellectual Property**  
**Am Unisys-Park 1**  
**65843 Sulzbach (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 0 085 181 DE-A1- 2 752 218**  
**JP-A- 2002 086 613 US-A- 3 801 517**  
**US-A- 5 324 440**

---

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft auf Wasser basierende Hydraulikflüssigkeiten, die Dithiodi(arylcarbonsäuren) enthalten und die verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen, sowie die Verwendung von Dithiodi(arylcarbonsäuren) als Korrosionsschutz- oder Schmierfähigkeitsadditiv in Hydraulikflüssigkeiten.

[0002] Wasserbasierende Hydraulikflüssigkeiten kommen in einer Vielzahl von Anwendungen zum Einsatz, besonders wenn durch aus dem Hydrauliksystem austretende, Mineralöl enthaltende Hydraulikflüssigkeiten Feuergefahren oder Gefahren für die Umwelt bestehen. Typische Anwendungsfelder sind Stahlwerke, Schmieden, Kohlenbergbau und Ölförderanlagen sowie Windparks.

[0003] Aufgrund der bei gegenüber Mineralöl enthaltenden Flüssigkeiten herabgesetzten Schmierwirkung und erhöhten Korrosionsgefahr kommen zusätzlich sorgfältig abgestimmte Additivpakte zum Einsatz. Eine auf Wasser basierende Hydraulikflüssigkeit enthält typischerweise folgende Komponenten (beschrieben z. B. in DE-A-2 534 808 bzw. T. Mang, W. Dressel: "Lubricants and Lubrications", Wiley-VCH, Weinheim, 2001, Kapitel 11.4.6):

15	(1)	Wasser	35 - 70 %
	(2)	Verdicker oder Gefrierpunktserniedriger (z. B. Glykole)	25 - 50 %
	(3)	Schmiermittel	0 - 20 %
	(4)	Korrosionsschutzmittel	0 - 10 %
20	(5)	Mittel zur Einstellung des pH-Werts (z. B. Alkanolamine)	0 - 10 %
	(6)	Entschäumer	0 - 2 %
	(7)	Antioxidantien	0 - 2 %
	(8)	Farbstoff	0 - 0,1 %

[0004] Der pH-Wert liegt typischerweise im Alkalischen, in der Regel ist pH > 9. Die Heraufsetzung des pH-Werts trägt zum Korrosionsschutz bei. Entscheidende

[0005] Bedeutung kommt nach der obigen Zusammensetzung den Korrosionsschutz- und Schmiermitteln zu.

[0006] EP-A-0 059 461 offenbart als Schmiermittel Polyalkylenglycole, die auch als Korrosionsschutzmittel dienen, sowie den Einsatz von Dithiophosphonaten als Schmiermittel.

[0007] DE-A-2 534 808 beschreibt oxalkylierte Polyamide aus Dicarbonsäuren und Oligoaminen, die verbesserte Schmiereigenschaften aufweisen und ihre Verwendung in wasserbasierenden Hydraulikflüssigkeiten.

[0008] US-4434066 offenbart Hydroxy- oder Nitro-substituierte aromatische Carbonsäuren als Schmiermittel in wässrigen Hydraulikflüssigkeiten.

[0009] US-4138346 offenbart Phosphorsäuremono- und diester und Schwefelverbindungen wie Mercaptobenzthiazole, Dithiobis(thiazole) und Alkydisulfide als Schmiermittel in wässrigen Hydraulikflüssigkeiten.

[0010] WO-9634076 offenbart als Korrosionsschutzmittel in wässrigen Hydraulikflüssigkeiten aliphatische Carbonsäuren bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze.

[0011] EP-A-0 059 461 offenbart Carbonsäurediethanolamide, Amine und substituierte Imidazoline, Fettsäureethoxylate als Korrosionsschutzmittel in wässrigen Hydraulikflüssigkeiten.

[0012] US-4452710 offenbart als Korrosionsschutzmittel in wässrigen Hydraulikflüssigkeiten Carbonsäureamide mit einer zusätzlichen freien Carbonsäurefunktion.

[0013] Zu den genannten Anforderungen einer guten Schmier- und Korrosionsschutzwirkung kommen bei heute verwendeten wässrigen Hydraulikflüssigkeiten weitere hinzu.

[0014] Durch den Eintrag von Salzen während der Verwendung der Flüssigkeit oder durch die aus ökonomischen Gründen notwendige Verwendung von harten Wasser oder sogar Meerwasser zur Formulierung der Flüssigkeit wird eine Hartwasser- und Elektrolytverträglichkeit der Additive gefordert. Viele der derzeit bekannten Additive erfüllen eine oder mehrere dieser Bedingung nicht. So sind viele Carbonsäuren und vor allem Phosphorsäureester nicht stabil gegen die Wasserhärte.

Des Weiteren wird aus ökonomischen und ökologischen Gründen auf Entschäumer häufig verzichtet, wodurch sich die Auswahl auf nicht-schäumende Additive beschränkt. Ethoxylate und andere Alkoxylate, aliphatische Carbonsäuren, insbesondere Fettsäuren, sowie aliphatische Carbonsäurealkanolamide sind auf Grund ihrer Tensidstruktur für ihre starke Schaumwirkung bekannt.

[0015] Nicht zuletzt müssen Additive gute ökotoxikologische Eigenschaften aufweisen, besonders wenn die Hydraulikflüssigkeiten in ökologisch sensiblen Bereichen wie der Nordsee oder dem Eismeer zum Einsatz kommen. So muss jedes Additiv einer Hydraulikflüssigkeit für den Einsatz bei der Ölförderung in der Nordsee die OSPAR-Kriterien erfüllen, die einen guten Bioabbau und eine niedrige Toxizität fordern. Viele Additive erfüllen diese Kriterien nicht. So sind Imidazoline und Mercaptobenzthiazole auf Grund ihrer Toxizität gegenüber Meeresorganismen nicht zugelassen, so

dass häufig Additive mit schlechteren anwendungstechnischen Eigenschaften zum Einsatz kommen. Ebenfalls im Sinne einer ökologischen Unbedenklichkeit und auch aus ökonomischen Überlegungen ist eine möglichst niedrige Einsatzkonzentration der Additive wünschenswert. Dies wird oft erschwert, da Additive, die eine bestimmte Wirkung erzielen, z. B. Schmierung, oftmals einen negativen Einfluss auf andere Eigenschaften ausüben, z. B. den Korrosionsschutz verschlechtern. So ist bekannt, das Ethoxylate, vor allem wenn sie hoch ethoxyliert sind, zwar gute Schmierung bewirken, aber abträglich für den Korrosionsschutz sind (siehe T. Mang, W. Dressel: "Lubricants and Lubrications", Wiley-VCH, Weinheim, 2001, Kapitel 14.3). Eine wesentliche Verbesserung stellen daher Komponenten dar, die multifunktional sind oder aber synergistische Wirkungen mit anderen Additiven aufweisen.

**[0016]** Aufgabe vorliegender Erfindung war es somit verbesserte, schaumarme, hartwasserstabile Korrosionsschutzmittel und Schmierstoffadditive für wasserbasierende Hydraulikflüssigkeiten mit guten ökotoxikologischen Eigenschaften zu finden, die nur eine geringe Einsatzkonzentration erfordern.

**[0017]** In der Literatur (Lubrication Engineering 1977, Vol. 33, Seite 291.) ist beschrieben, dass Alkalosalze der Dithiodibenzoësäure in wässrigen Metallschneideflüssigkeiten eine im Vergleich zu aliphatischen schwefelhaltigen Säuren nur schwache Schmierwirkung aufweisen. Es wurde nun gefunden, dass Dithiodi(arylcarbonsäuren) der Formel 1 insbesondere bei hohen pH-Werten sehr gute Korrosionsschutzeigenschaften aufweisen. Weiterhin wurde gefunden dass die Dithiodi(arylcarbonsäuren) auch über gute, für die Anwendung in Hydraulikflüssigkeiten hinreichende Schmiereigenschaften verfügen. Zudem schäumen sie nicht, sind gegen Hartwasser und Elektrolyte stabil und weisen eine geringe Toxizität gegenüber Wasserorganismen auf.

**[0018]** Als weitere, besonders positive Eigenschaft wurde gefunden, dass sich in Kombination mit wasserlöslichen Korrosionsschutzmitteln ein gegenüber dem alleinigen Einsatz dieser wasserlöslichen Korrosionsschutzmittel weiter verbesserter Korrosionsschutz erreichen lässt. Durch die synergistische Wirkung der Dithiodi(arylcarbonsäuren) mit gängigen wasserlöslichen Korrosionsschutzmitteln lässt sich die Einsatzkonzentration des Additivpaketes in der Hydraulikflüssigkeit reduzieren. Die Dithiodi(arylcarbonsäuren) sind mit den gängigen, im oben genannten Stand der Technik offenbarten Additiven verträglich. Durch den Einsatz synergistischer Mischungen aus Korrosionsschutzmitteln und Dithiodi(arylcarbonsäuren) lassen sich Hydraulikflüssigkeiten für die bekannten Anwendungsgebiete, besonders aber für Offshore-Anwendungen in ökologisch sensiblen Bereichen wie der Nordsee herstellen, die den bisher bekannten und dort zugelassenen Systemen ökologisch und ökonomisch überlegen sind,

**[0019]** Gegenstand der Erfindung sind somit wasserbasierende Hydraulikflüssigkeiten, enthaltend

- 30      a) Wasser,
- b) mindestens ein Glykol, ein Polyglykol oder beides, und
- c) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel 1,



worin

40      M            Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammonium,  
 Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup>    unabhängig voneinander ein- oder mehrkernige aromatische Gruppen, die Substituenten tragen können, oder Heteroatome enthalten können

bedeuten.

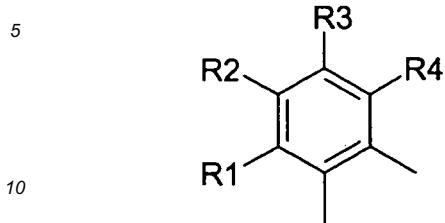
**[0020]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verbindungen der Formel (1) in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-% als Korrosionsschutzmittel oder Schmierfähigkeitsverbesserer in wasserbasierenden Hydraulikflüssigkeiten.

**[0021]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsschutz- und Schmiereigenschaften von wasserbasierenden Hydraulikflüssigkeiten, indem man einer Hydraulikflüssigkeit 0,1 bis 30 Gew.-% einer Verbindung der Formel (1) zusetzt.

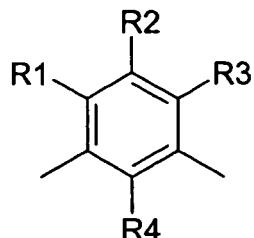
**[0022]** Bei den Substituenten M handelt es sich im Falle der freien Säure um Wasserstoff, im Falle von Salzen um Alkalimetallionen, Erdalkalimetallionen oder Ammoniumionen. Im Falle der Ammoniumionen handelt es sich vorzugsweise um durch Protonierung aus den im nachfolgenden Text als Neutralisierungsmitteln beschriebenen Aminen hervorgegangene Verbindungen.

**[0023]** Die Arylreste Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> können gleich oder verschieden sein. Herstellbedingt sind jedoch Verbindungen, bei denen beide Aromaten gleich substituiert sind, bevorzugt. Bevorzugt handelt es sich bei Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> um einkernige oder zweikernige aromatische Gruppen, insbesondere um einkernige aromatische Gruppen. Bei Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> handelt es sich vorzugsweise um einkernige Benzoësäurederivate der Formeln 2a - 2c. Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> können Heteroatome enthalten.

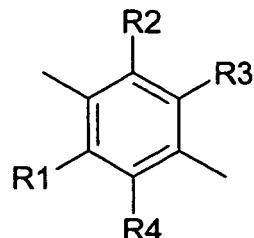
[0024] In den folgenden Formeln bezeichnen die beiden freien Valenzen die Bindungsstellen zur Sulfidbrücke und zur COOM-Gruppe.



(2a)



(2b)



(2c)

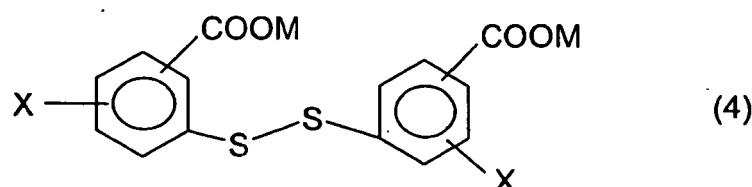
[0025] Die Substituenten R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> in den Resten Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> sind vorzugsweise unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare, verzweigte und/oder zyklische C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl - und/oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenylreste, Halogenatome, Nitrogruppen, Aminogruppen, Alkoxygruppen, Hydroxy- oder Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkylgruppen. Bevorzugt handelt es sich bei den Alkyl- oder Alkenylresten um kurzkettige Reste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die die Wasserlöslichkeit nicht zu sehr verschlechtern, z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-Butyl und tert-Butylreste. Erfindungsgemäß bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, die am Aromaten nur einen weiteren Substituenten tragen, d. h. bei denen drei der Reste R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> für Wasserstoff stehen. Besonders bevorzugt steht dann der Rest, der nicht Wasserstoff ist, in meta- oder para-Position zur Sulfidbrücke. In einer bevorzugten Ausführungsform haben Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> das Substitutionsmuster von (2a) und (2c), besonders bevorzugt ist das Substitutionsmuster der Formel (2a).

[0026] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht jeder der Reste Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> für einen einkernigen aromatischen Rest der Formel (3)



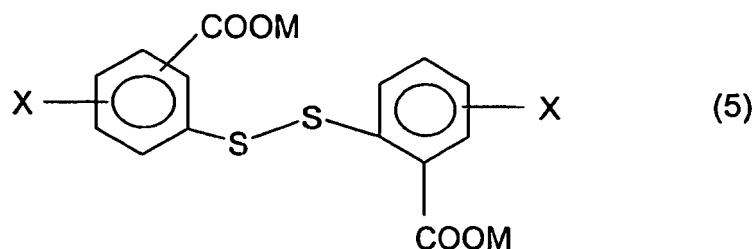
(3)

35 worin die freie Valenz die Stellung der Sulfidbrücke angibt, und X für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine Nitrogruppe oder ein Halogenatom steht. In dieser Ausführungsform entspricht die Verbindung der Formel (1) der Formel (4)



(4)

45 [0027] Weiterhin ist bevorzugt, dass die Verbindung der Formel (1) der Formel (5) entspricht



(5)

55 worin X die oben angegebene Bedeutung hat.

[0028] Besonders bevorzugt steht X in para-Stellung zur Sulfidbrücke.

[0029] Besonders bevorzugt ist X eine Methyl- oder Ethylgruppe.

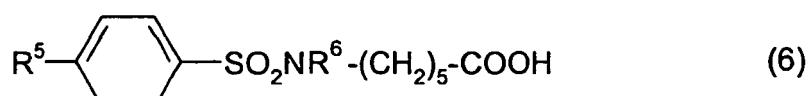
[0030] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht die Formel (1) für Dithiodibenzoesäure, d. h. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind H.

[0031] Die Herstellung der Verbindungen der Formel (1) ist aus dem Stand der Technik bekannt und beispielhaft in EP-A-0 085 181 beschrieben.

5 [0032] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind wasserbasierende Hydraulikflüssigkeiten, die in Kombination mit Dithiodi(arylcarbonsäuren) ein weiteres Korrosionsschutzmittel enthalten.

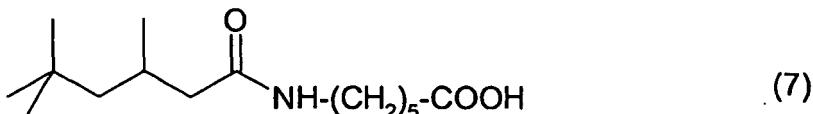
[0033] In einer bevorzugten Ausführung enthalten die Hydraulikflüssigkeiten neben den Dithiodi(arylcarbonsäuren) mindestens ein weiteres Korrosionsschutzmittel. Geeignete Korrosionsschutzmittel sind Benzolsulfonsäureamidocapronsäure, Toluolsulfonsäureamidocapronsäure, Benzolsulfonsäure(N-Methyl)amidocapronsäure, Toluolsulfonsäure 10 (N-Methyl)amidocapronsäure (alle Formel 6), Alkanoylamidocarbonsäuren, besonders Isononanoylamidocapronsäure (Formel (7)) und Triazin-2,4,6-tris(aminohexansäure) (Formel (8)), bzw. die Alkali-, Erdalkali- und Aminsalze der Verbindungen der Formeln (6) - (8).

15 a) Toluol- oder Benzolsulfonamidocapronsäuren (Formel (6))

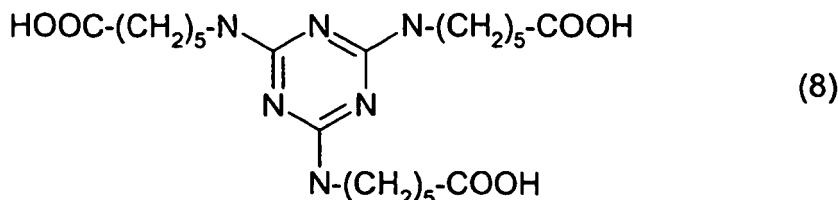


20 mit R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = H oder CH<sub>3</sub>

b) Isononanoylamidocapronsäure (Formel (7))



30 c) Triazin-Trisaminohexansäure (Formel (8))



40 [0034] Weitere bekannte und geeignete Korrosionsschutzmittel sind lineare oder verzweigte C<sub>6</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren wie z. B. Oktansäure, 2-Ethylhexansäure, n-Nonansäure, n-Decansäure, n-Isodekansäure, Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, sowie längerketige Dicarbonsäuren wie Decandisäure, Undecandisäure oder Dodecandisäure, wobei die Ketten verzweigt oder auch zyklisch sein können, und Polycarbonsäuren. Ebenso geeignete Korrosionsschutzmittel sind Alkansulfonsäureamide, Alkansulfonamidocarbonsäuren und Phtalsäurehalbamide. Des Weiteren können auch die Salze der oben aufgeführten Verbindungen verwendet werden.

45 [0035] Werden die Salze eines der oben genannten Korrosionsschutzmittel eingesetzt, handelt es sich bevorzugt um Salze, die durch Reaktion der freien Säuren mit einem in der Hydraulikflüssigkeit enthaltenden Neutralisationsmittel entstehen.

50 [0036] Die Hydraulikflüssigkeiten enthalten bevorzugt 1 - 15 %, speziell 1 - 10 % der Dithiodi(arylcarbonsäure) der Formel (1).

[0037] Werden weitere Korrosionsschutzmittel eingesetzt, so beträgt die Gesamtmenge an Dithiodi(arylcarbonsäure) und weiterem Korrosionsschutzmittel im Allgemeinen 0,1 - 30 %, bevorzugt 1 - 10 %, speziell 1 - 5 % Korrosionsschutzmittel. Die Einsatzkonzentration der Dithiodi(arylcarbonsäuren) beträgt dann zwischen 0,05 - 20 %, bevorzugt 0,5 - 5 %, speziell 0,5 - 3 %.

55 [0038] Werden die Salze der Korrosionsschutzmittel eingesetzt liegen die als Gewichtsprozente angegebenen Konzentrationen der eingesetzten Korrosionsschutzmittel aufgrund des höheren Molekulargewichts der Salze gegenüber den freien Säuren entsprechend höher.

[0039] Erfindungsgemäß kann die Hydraulikflüssigkeit ein Schmiermittel zur Verringerung der Reibung und des Abriebs

enthalten. Geeignete Schmiermittel sind hierbei Amin-, Alkali- oder Erdalkalisalze von Alkyl- oder Arylphosphorsäureestern und/oder Amin-, Alkali- oder Erdalkalisalze der Phosphorsäureester alkoxylierter Alkohole. Ebenso verwendet werden können Polyalkylenlykole. Diese können durch anionische oder metallkatalysierte Polymerisation von Alkylenoxiden der Formel (9) mit mono-, di-, tri-, tetra- und polyfunktionellen Alkoholen oder Aminen oder deren Mischungen erhalten werden

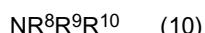


wobei R<sup>7</sup> = Wasserstoff, Methyl, Ethyl ist.

[0040] Werden mehrere Alkylenoxide eingesetzt kann die Polymerisation sequentiell (blockweise Anordnung der Monomere) oder mit einer Mischung der Oxide (zufällige Anordnung der Monomere) erfolgen. Geeignete Startalkohole für diese Polyalkylenlykole sind z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbitol und weitere mehrwertige Alkohole. Geeignete Amine sind z. B. die im Folgenden als Neutralisationsmittel genannten Verbindungen, sofern sie acide N-H-Bindungen enthalten. Die Molekulargewichte der so erhaltenen Polyalkylenlykole können von 500 g/mol bis 50.000 g/mol variieren, üblicherweise betragen die Molekulargewichte 2.000 bis 10.000 g/mol.

[0041] Weitere geeignete Schmiermittel sind Schwefelverbindungen wie Mercaptobenzthiazole, Dithiobis(thiazole) und Alkydisulfide, Thiophosphonate oder anorganische Verbindungen wie Phosphorsäure oder Metallsulfide. In der bevorzugten Ausführung der Erfindung enthält die Hydraulikflüssigkeit kein Schmiermittel, da die Schmierwirkung der Korrosionsschutzmittel, speziell der Dithiodi(arylcabsonsäuren) bereits ausreicht.

[0042] Die erfindungsgemäßen Hydraulikflüssigkeiten werden mit einem Neutralisationsmittel auf einen pH-Wert von 8 - 12, besonders bevorzugt 9 - 10 eingestellt. Geeignete Neutralisationsmittel sind Amine der Formel (10)



worin

R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 C-Atomen stehen.

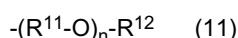
[0043] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform stehen R<sup>8</sup> und/oder R<sup>9</sup> und/oder R<sup>10</sup> unabhängig voneinander für einen aliphatischen Rest. Dieser hat bevorzugt 1 bis 24, besonders bevorzugt 2 bis 18 und speziell 3 bis 6 C-Atome. Der aliphatische Rest kann linear, verzweigt oder zyklisch sein. Er kann weiterhin gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugt ist der aliphatische Rest gesättigt. Der aliphatische Rest kann Substituenten wie beispielsweise Hydroxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, Cyano-, Nitril-, Nitro- und/oder C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppen wie beispielsweise Phenylreste tragen. Die C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Arylreste können ihrerseits gegebenenfalls mit Halogenatomen, halogenierten Alkylresten, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl-, Hydroxyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy - wie beispielsweise Methoxy-, Amid-, Cyano-, Nitril-, und/oder Nitrogruppen substituiert sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stehen R<sup>8</sup> und/oder R<sup>9</sup> und/oder R<sup>10</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl- oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylrest und speziell für einen Alkylrest mit 1, 2, oder 3 C-Atomen. Diese Reste können bis zu drei Substituenten tragen. Besonders bevorzugte aliphatische Reste R<sup>8</sup> und/oder R<sup>9</sup> und/oder R<sup>10</sup> sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Hydroxypropyl, n-Butyl, iso-Butyl und tert.-Butyl, Hydroxybutyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl und Methylphenyl.

[0044] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bilden R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring. Dieser Ring hat bevorzugt 4 oder mehr wie beispielsweise 4, 5, 6 oder mehr Ringglieder. Bevorzugte weitere Ringglieder sind dabei Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome. Die Ringe können ihrerseits wiederum Substituenten wie beispielsweise Alkylreste tragen. Geeignete Ringstrukturen sind beispielsweise Morholinyl-, Pyrrolidinyl, Piperidinyl-, Imidazolyl- und Azepanylreste. In einer bevorzugten Ausführungsform steht dann R<sup>10</sup> für H oder einem Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0045] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und/oder R<sup>10</sup> unabhängig voneinander für eine gegebenenfalls substituierte C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte heteroaromatische Gruppe mit 5 bis 12 Ringgliedern.

[0046] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und/oder R<sup>10</sup> unabhängig voneinander für einen mit Heteroatomen unterbrochenen Alkylrest. Besonders bevorzugte Heteroatome sind Sauerstoff und Stickstoff.

[0047] So stehen R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und/oder R<sup>10</sup> unabhängig voneinander bevorzugt für Reste der Formel (11)



worin

- R<sup>11</sup> für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen und bevorzugt mit 2 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen oder Mischungen daraus,
- 5 R<sup>12</sup> für Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 C-Atomen oder eine Gruppe der Formel -NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>,
- n für eine Zahl zwischen 2 und 50, bevorzugt zwischen 3 und 25 und insbesondere zwischen 4 und 10 und
- 10 R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen aliphatischen Rest mit 1 bis 24 C-Atomen und bevorzugt 2 bis 18 C-Atomen, eine Arylgruppe - oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 12 Ringgliedern, eine Poly(oxyalkylen)gruppe mit 1 bis 50 Poly(oxyalkylen)einheiten, wobei sich die Polyoxyalkyleneinheiten von Alkylenoxideinheiten mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, oder R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4, 5, 6 oder mehr Ringgliedern bilden, stehen.

**[0048]** Weiterhin bevorzugt stehen R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und/oder R<sup>10</sup> unabhängig voneinander für Reste der Formel (12)

- 15 -[R<sup>15</sup>-N(R<sup>16</sup>)]<sub>m</sub>-(R<sup>16</sup>) (12)

worin

- R<sup>15</sup> für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen und bevorzugt mit 2 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen oder Mischungen daraus steht,
- 20 jedes R<sup>16</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit bis zu 24 C-Atomen wie beispielsweise 2 bis 20 C-Atomen, einen Polyoxyalkylenrest -(R<sup>11</sup>-O)<sub>p</sub>-R<sup>12</sup>, oder einen Polyiminoalkylenrest -[R<sup>15</sup>-N(R<sup>16</sup>)]<sub>q</sub>-(R<sup>16</sup>) stehen, wobei R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> die oben gegebenen Bedeutungen haben und q und p unabhängig voneinander für 1 bis 50 stehen und
- 25 m für eine Zahl von 1 bis 20 und bevorzugt 2 bis 10 wie beispielsweise drei, vier, fünf oder sechs steht.

**[0049]** Die Reste der Formel (12) enthalten vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere 2 bis 20 Stickstoffatome.

**[0050]** Besonders bevorzugte Neutralisationsmittel sind wasserlösliche Alkylamine wie Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Propylamin und Längerkettige Mono-, Di- und Trialkylamine, sofern diese zu mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 5 Gew.-% wasserlöslich sind. Die Alkylketten können hierbei verzweigt sein. Ebenso geeignet sind Oligoamine wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, deren höhere Homologen sowie Mischungen aus diesen. Weitere geeignete Amine in dieser Reihe sind die alkylierten, besonders methylierten Vertreter dieser Oligoamine, wie N,N-Dimethyldiethylenamin, N,N-Dimethylpropylamin und längerkettige und/oder höher alkylierte Amine des gleichen Bauprinzips. Erfahrungsgemäß besonders geeignet sind Alkanolamine wie Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Diglykolamin, Triglykolamin und höhere Homologe, Methyldiethanolamin, Ethyldiethanolamin, Propyldiethanolamin, Butyldiethanolamin und längerkettige Alkyldiethanolamine, wobei der Alkylrest zyklisch und/oder verzweigt sein kann. Weitere geeignete Alkanolamine sind Dialkylethanolamine wie Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Dipropylethanolamin, Dibutylethanolamin und längerkettige Dialkylethanolamine, wobei der Alkylrest auch verzweigt oder zyklisch sein kann. Weiter im Sinne der Erfindung können auch Aminopropanol, Aminobutanol, Aminopentanol und höhere Homologen, sowie die entsprechenden Mono- und Dimethylpropanolamine und längerkettige Mono- und Dialkylaminoalkohole verwendet werden. Nicht zuletzt sind spezielle Amine wie 2-Amino-2-Methylpropanol (AMP), 2-Aminopropandiol, 2-Amino-2-Ethylpropandiol, 2-Aminobutandiol und andere 2-Aminoalkanole, Aminoalkylaminalkohole, Tris(hydroxymethyl)aminomethan geeignet, sowie auch endverschlossene Vertreter wie Methylglykolamin, Methyldiglykolamin und höhere Homologe, Di(methylglykol)amin, Di(methyldiglykol)amin und deren höhere Homologe sowie die entsprechenden Triamine und Polyalkyenglykolamine (z. B. Jeffamine®). Üblicherweise und im Sinne der Erfindung werden Mischungen der oben genannten Amine eingesetzt um gewünschte pH-Werte einzustellen.

**[0051]** Weitere geeignete Neutralisationsmittel sind die Oxide und Hydroxide der Alkali - und/oder Erdalkalimetalle, wie z. B. Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid und Calciumoxid.

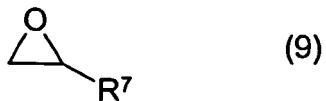
50 **[0052]** Die genannten Neutralisationsmittel werden in Mengen eingesetzt, die zum Einstellen eines gewünschten pH-Wertes der Hydraulikflüssigkeit benötigt werden. Dieser gewünschte pH-Wert liegt bei 7 - 11, bevorzugt 8 - 10, besonders bevorzugt 9 - 10. Die hierfür benötigten Mengen an Neutralisationsmittel liegen im Allgemeinen zwischen 0,1 - 10 %.

55 **[0053]** Die Hydraulikflüssigkeiten können erfahrungsgemäß neben Wasser einen Gefrierpunktserniedriger oder Viskositätsregler enthalten. Geeignete Gefrierpunktserniedriger sind Polyole, die vorzugsweise 2 bis 10 OH-Gruppen umfassen. Beispiele hier für sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol und höhere Polyethylenglykole, Propylenglykol, Dipropylenglykol und höhere Polypropylenglykole, die entsprechenden Methylglykole, Ethyl-, Butyl und weitere Alkylglykole sowie Alkylpropylenglykole. Ebenso können Glycerin, Diglycerin, Triglycerin und höhere Homologe, 1,3-

Propandiol sowie dessen Oligo- und Polymere verwendet werden. Es können auch Mischungen der genannten Verbindungen verwendet werden. Ihre Einsatzkonzentration richtet sich nach dem geforderten Gefrierpunkt, der je nach Anwendung und Anwendungsgebiet stark schwanken kann. Es werden 1 - 50 % Gefrierpunktserniedriger eingesetzt, bevorzugt 20 - 50 %, besonders bevorzugt 30 - 40 %.

- 5 [0054] Geeignete Viskositätsregler sind Polyacrylate, Polymethacrylate und Polyalkylenglykole, insbesondere hochmolekulare Polyalkylenglykole. Diese können durch anionische oder metallkatalysierte Polymerisation von Alkylenoxiden der Formel (9) oder deren Mischungen mit mono-, di-, tri-, tetra- und polyfunktionellen Alkoholen oder Aminen erhalten werden

10



15 wobei R<sup>7</sup> = Wasserstoff, Methyl, Ethyl ist.

- [0055] Werden mehrere Alkylenoxide eingesetzt kann, die Polymerisation sequentiell (blockweise Anordnung der Monomere) oder mit einer Mischung der Oxide (zufällige Anordnung der Monomere) erfolgen. Geeignete Startalkohole für diese Polyalkylenglykole sind z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbitol und weitere mehrwertige Alkohole. Geeignete Amine sind z. B. die im Folgenden als Neutralisationsmittel genannten Verbindungen, sofern sie acide N-H-Bindungen enthalten. Diese Polyalkylenglykole werden üblicherweise nicht nach ihrem Molekulargewicht, sondern nach ihrer Viskosität bei 40 °C oder 50 °C ausgewählt, die üblicherweise von wenigen mPas bis zu 50.000 mPas und mehr betragen kann und sich nach der Anwendung richtet. Die Einsatzkonzentration der Viskositätsregler richtet sich nach der gewünschten Viskosität und kann 1 - 50 %, bevorzugt 20 - 50 %, besonders bevorzugt 30 - 40 % betragen.

- 20 25 [0056] Erfindungsgemäß können auch die im Stand der Technik genannten Additive Entschäumer, Farbstoffe und Antioxidantien in der Hydraulikflüssigkeit eingesetzt werden. In der bevorzugten Ausführungsform kann darauf aber aus den genannten Gründen verzichtet werden.

- [0057] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Hydraulikflüssigkeiten kann durch Mischen bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen direkt aus den Komponenten, oder durch Verdünnen eines vorher hergestellten Additivpaketes mit Wasser, oder auch durch Verdünnen eines vorher hergestellten Additivpaketes mit einer Mischung aus Wasser und dem Gefrierpunktserniedriger erfolgen. Wird die Hydraulikflüssigkeit direkt aus den Komponenten hergestellt, empfiehlt sich das Vorlegen des Wassers und gegebenenfalls des Gefrierpunktserniedrigers und die anschließende Zugabe der weiteren Bestandteile, wobei bevorzugt zunächst die Neutralisationsmittel, danach die Verbindung der Formel (1), dann - sofern notwendig - die weiteren Schmiermittel und die zusätzlichen Korrosionsschutzmittel zugesetzt werden. Weitere Additive wie Entschäumer, Farbstoffe, Antioxidantien und Viskositätsregler werden am Schluss zugesetzt. Wird das Additivpaket separat hergestellt so wird Wasser und der Gefrierpunktserniedriger, sofern er Teil des Additivpaketes ist, vorgelegt, dann die Neutralisationsmittel zugegeben und anschließend die weiteren Komponenten in obiger Reihenfolge. Bei hohen Viskositäten, insbesondere wenn der Gefrierpunktserniedriger nicht Teil des Additivpaketes ist, kann beim Mischen eine höhere Temperatur als Raumtemperatur notwendig sein, diese Temperatur überschreitet in der Regel aber nicht 80 - 100 °C. Bei besonders hohen Viskositäten kann das Additivpaket mit Wasser verdünnt werden.

- 30 35 40 45 [0058] Alle Prozentangaben in dieser Anmeldung sind Gewichtsprozente, die sich auf das Gesamtgewicht der Hydraulikflüssigkeit beziehen. Ausnahmen sind gekennzeichnet.

#### Beispiele

- 50 [0059] Dithiodiarylcabonsäuren nach Formel (2a) werden im Folgenden mit o-(ortho), der Formel (2b) mit m-(meta) und der Formel (2c) mit p-(para) bezeichnet. Die Einsatzkonzentrationen wurden so gewählt, dass die Hydraulikflüssigkeiten den gewünschten Korrosionsschutz erreichen (keine Korrosion bei 15 % Einsatzkonzentration).

- 55 Beispiel 1 (Stand der Technik) - Hydraulikflüssigkeit A bestehend aus:

#### [0060]

	Wasser	43 %
55	Monoethylenglykol	40 %
	Monoethanolamin	5 %
	Triethanolamin	3 %

**EP 2 379 687 B1**

(fortgesetzt)

Mischung aus Mono und Dibutylphosphorsäureester	7 %
Isononanoylamidocapronsäure	2 %

5

Beispiel 2 (Stand der Technik) - Hydraulikflüssigkeit B bestehend aus:

**[0061]**

10	Wasser	43 %
	Monoethylenglykol	40 %
	Monoethanolamin	2 %
	Triethanolamin	5 %
15	EO-PO-Blockpolymer M <sub>w</sub> 600 (Polyalkylenglykol)	5 %
	Isononanoylamidocapronsäure	5 %

Beispiel 3 - Hydraulikflüssigkeit C bestehend aus:

**[0062]**

20	Wasser	46 %
	Monoethylenglykol	40 %
	Triethanolamin	4 %
25	Monoethanolamin	3 %
	<i>o</i> -Dithiodibenzoesäure	7 %

Beispiel 4 - Hydraulikflüssigkeit D bestehend aus:

**[0063]**

30	Wasser	44 %
	Monoethylenglykol	40 %
	Triethanolamin	4 %
35	Monoethanolamin	4 %
	<i>m</i> -Dithiodibenzoesäure	9 %

40 Beispiel 5 - Hydraulikflüssigkeit E bestehend aus:

**[0064]**

45	Wasser	42 %
	Monoethylenglykol	40 %
	Triethanolamin	4 %
	Monoethanolamin	5 %
	<i>p</i> -Dithiodibenzoesäure	8 %

50 Beispiel 6 - Hydraulikflüssigkeit F bestehend aus:

**[0065]**

55	Wasser	46 %
	Monoethylenglykol	40 %
	Triethanolamin	4 %

**EP 2 379 687 B1**

(fortgesetzt)

5	Monoethanolamin	3 %
	<i>o</i> -Dithiodi(4-Chlorbenzoësäure)	7 %

Beispiel 7 - Hydraulikflüssigkeit G bestehend aus:

**[0066]**

10	Wasser	46 %
	Monoethylenglykol	40 %
	Triethanolamin	4 %
	Monoethanolamin	3 %
15	<i>o</i> -Dithiodi(4-Methylbenzoësäure)	7 %

Beispiel 8 - Hydraulikflüssigkeit H bestehend aus:

**[0067]**

20	Wasser	46 %
	Monoethylenglykol	40 %
	Triethanolamin	4 %
25	Monoethanolamin	3 %
	<i>o</i> -Dithiodi(4-Nitrobenzoësäure)	7 %

Beispiel 9 - Hydraulikflüssigkeit I bestehend aus:

**[0068]**

30	Wasser	45 %
	Monoethylenglykol	40 %
	Triethanolamin	4 %
35	Monoethanolamin	3 %
	<i>o</i> -Dithiodi(2,5-Dimethylbenzoësäure)	8 %

Beispiel 10 - Hydraulikflüssigkeit J bestehend aus:

**[0069]**

40	Wasser	45 %
	Monoethylenglykol	40 %
45	Triethanolamin	4 %
	Monoethanolamin	3 %
	<i>1,1'</i> -Dithiodi(Naphtalin-2-carbonsäure)	9 %

50 Beispiel 11 - Hydraulikflüssigkeit K bestehend aus:

**[0070]**

55	Wasser	46 %
	Monoethylenglykol	40 %
	Triethanolamin	3 %
	Monoethanolamin	3 %
	<i>5,5'</i> -Dithiodi(Chinolin-6-carbonsäure)	9 %

**EP 2 379 687 B1**

Beispiel 12 - Hydraulikflüssigkeit L bestehend aus:

**[0071]**

5	Wasser	49 %
	Monoethylenglykol	40 %
	riethanolamin	5 %
	Monoethanolamin	2 %
10	<i>o</i> -Dithiodibenzoesäure	2 %
	Isononanoylamidocapronsäure	2 %

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

## EP 2 379 687 B1

Tabelle 1: Anwendungstechnische Eigenschaften der Flüssigkeiten A-L

Aussehen (20°C)	Hydraulikflüssigkeit											
	klare Flüssigkeit					Hydraulikflüssigkeit						
Testkriterium	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
pH-Wert (1% in Wasser)	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
Hartwasserstabilität <sup>1)</sup>	trüb, Bodensatz	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar
Stabilität in Meerwasser <sup>2)</sup>	trüb, Bodensatz	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar
Schaumverhalten	Schwacher Schaum					Kein Schaum						
Schmierprüfung (Reichert) <sup>3)</sup> Abrieb (mm <sup>2</sup> )	20,9	29,7	12,2	18,3	20,2	14,5	12,5	15,5	13,1	17,6	19,5	22,5
Geräuschmeter (m)	31	87	6	10	35	15	10	16	11	23	28	36
Korrosionsschutz (DIN 51360/2) <sup>4)</sup>	15 %	15 %	15 %	15 %	15 %	15 %	15 %	15 %	15 %	15 %	15 %	15 %

Erläuterungen zur Tabelle 1:

1) 20 % Lösung in Wasser, 20 °dH (entsprechend 350 ppm CaCO<sub>3</sub>), Aussehen nach 24 h, 20°C

2) 50 % Lösung in Meerwasser, Aussehen nach 24 h bei 20 °C

3) Reibverschlusswaage nach Reichert, Gewicht 1,5 kg, Umlaufweg 100 m, Umlaufgeschwindigkeit 1,6 m/s; Material Stahlrollen

4) Grenzkonzentration, bei der das Filterpapier noch rostfrei bleibt

[0072] Die Beispiele 3 bis 11 zeigen die überlegene Stabilität und Schaumarmut der erfundungsgemäßen Hydraulikflüssigkeiten gegenüber dem Stand der Technik. Die Beispiele 3-12 belegen die verbesserte Schmierwirkung und Korrosionsschutz-eigenschaften bei alleiniger Verwendung einer Dithiodi(arylcarbonsäure), Beispiel 12 zeigt wie durch synergistische Wirkung mit einem weiteren Korrosionsschutzmittel eine reduzierte Einsatzkonzentration der Wirkstoffkombination Schmier/Korrosionsschutzmittel (4 % gegenüber mindestens 7 % in Beispielen 1 bis 11) erreicht werden kann, ohne Wirksamkeit zu verlieren. Durch die synergistische Wirkung der Dithiodi(arylcarbonsäuren) mit gängigen wasserlöslichen Korrosionsschutzmitteln lässt sich die Einsatzkonzentration des Additivpaketes in der Hydraulikflüssigkeit reduzieren, wie das Beispiel 12 gegenüber den Beispielen 1 und 2 (bekannte Wirkstoffkombinationen) zeigt.

10 Tabelle 2: Ökotoxikologische Daten

Tabelle 2 zeigt typische Ökotoxikologische Daten für Korrosions- und Schmierstoff-Additive, wie Sie nach OSPAR für den Einsatz in der Nordsee erforderlich sind. Die Anforderungen nach OSPAR werden nur von der Dithiodi(benzoësäure) erfüllt.

Beispiel	Additiv	Bioabbau (OECD 306)	Algrentoxizität (EC <sub>50</sub> )	Fischtoxizität (LC <sub>50</sub> )
OSPAR-Regelung	-	> 20 % oder > 60 %	> 10 mg/l	> 10 mg/l
Vergleich	Mercaptobenzthiazol	< 20 %	< 1 mg/l	< 10 mg/l
Vergleich	N-Aminoethyloleyl-imidazolin	> 60 %	< 1 mg/l	< 10 mg/l
Additiv aus Beispiel 3	Dithiodi(benzoësäure) (als Salz)	> 30 %	> 100 mg/l	> 100 mg/l

### Patentansprüche

1. Hydraulikflüssigkeiten, enthaltend

- a) Wasser,
- b) mindestens ein Glykol, ein Polyglykol oder beides, und
- c) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel 1,

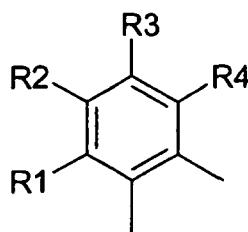


worin

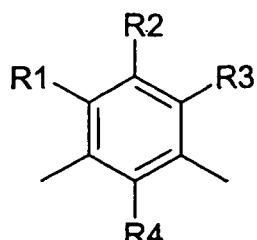
40 M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammonium,  
 Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> unabhängig voneinander ein- oder mehrkernige aromatische Gruppen, die Substituenten tragen können, oder Heteroatome enthalten können

45 bedeuten.

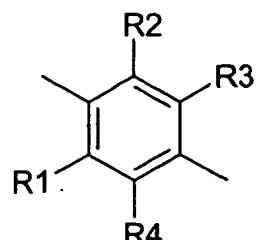
- 50 2. Hydraulikflüssigkeiten nach Anspruch 1, enthaltend 35 - 70 Gew.-% Wasser und 25 - 50 Gew.-% eines Glykols, eines Polyglykols oder beides.
3. Hydraulikflüssigkeiten nach Anspruch 1 und/oder 2, worin Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> für Gruppen der Formeln 2a - 2c stehen



(2a)



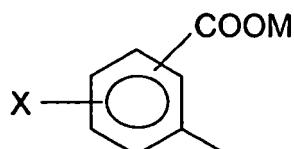
(2b)



(2c)

worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder -Alkenyl, C<sub>3</sub>-bis C<sub>20</sub>-Cycloalkyl, Halogen, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, CN, OX, NH<sub>2</sub>, NHX oder N(X)<sub>2</sub>, wobei X = C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-bis C<sub>20</sub>-Cycloalkyl ist, bedeuten.

- 15
4. Hydraulikflüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Reste Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> jeweils nur einen Substituenten neben der Carboxylgruppe und der Sulfidbrücke tragen, der nicht H ist.
  5. Hydraulikflüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin jeder der Reste Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> für einen einkernigen aromatischen Rest der Formel 3 steht,



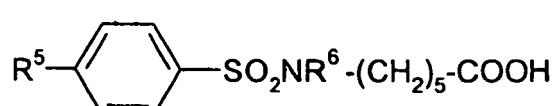
(3)

30

worin die freie Valenz die Stellung der Sulfidbrücke angibt, und X für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine Nitrogruppe oder ein Halogenatom steht.

- 35
6. Hydraulikflüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin X in para-Stellung zur Sulfidbrücke steht.
  7. Hydraulikflüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin X eine Methyl- oder Ethylgruppe ist.
  8. Hydraulikflüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Formel 1 für Dithiodibenzoesäure steht.
- 40
9. Hydraulikflüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, enthaltend mindestens ein weiteres Korrosionsschutzmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- a) Toluol- oder Benzolsulfonamidocapronsäuren der Formel 6

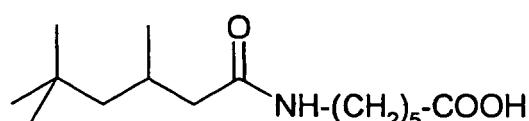


(6)

50

mit R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = H oder CH<sub>3</sub>,

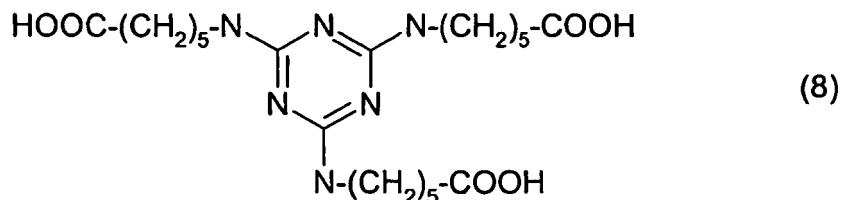
b) Isononanoylamidocapronsäure der Formel 7



(7)

und

c) Triazin-Trisaminohexansäure der Formel 8



10. Hydraulikflüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend mindestens einem weiteren Korrosionsschutzmittel, ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, der aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, der aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren, der Phtalsäurehalbamide, Alkansulfonamide, der Alkansulfonamidocarbonsäuren.
  11. Hydraulikflüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend ein Schmiermittel zur Verringerung von Reibung und Abrieb.
  12. Hydraulikflüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend ein Neutralisationsmittel, ausgewählt aus der Gruppe der Amine, Alkanolamine, Alkalihydroxide und -oxide, Erdalkalihydroxide und -oxide.
  13. Hydraulikflüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, enthaltend einen Gefrierpunktserniedriger, ausgewählt aus der Gruppe der Ethylenglykole, Propylenglykole, Alkylglykole, Alkylpropylenglykole.
  14. Hydraulikflüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, enthaltend ein Verdickungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe der Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polyalkylen-glykole.
  15. Verwendung von 0,1 bis 30 Gew.-% einer Verbindung der Formel 1



worin

M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammonium.

$\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$  unabhängig voneinander ein- oder mehrkernige aromatische Gruppen, die Substituenten tragen können, oder Heteroatome enthalten können

bedeuten, als Korrosionsschutz- oder Schmierfähigkeitsadditiv in Hydraulikflüssigkeiten.

## **Claims**

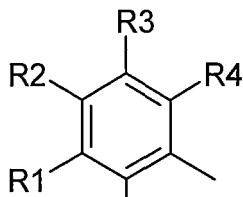
1. A hydraulic fluid comprising
    - a) water,
    - b) at least one glycol, a polyglycol or both, and
    - c) from 0.1 to 30% by weight of at least one compound of the formula 1



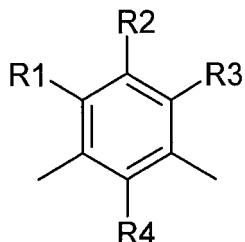
in which

M is hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal or ammonium,  
 Ar<sup>1</sup> and Ar<sup>2</sup> are each independently mono- or polycyclic aromatic groups which may bear substituents or  
 may contain heteroatoms.

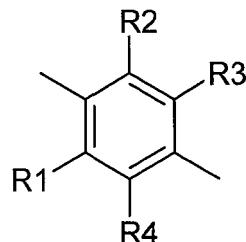
- 5      2. The hydraulic fluid as claimed in claim 1, containing 35-70% by weight of water and 25-50% by weight of a glycol,  
       of a polyglycol or both.  
  
 10     3. The hydraulic fluid as claimed in claim 1 and/or 2,  
       in which Ar<sup>1</sup> and Ar<sup>2</sup> are each groups of the formulae 2a-2c



(2a)



(2b)



(2c)

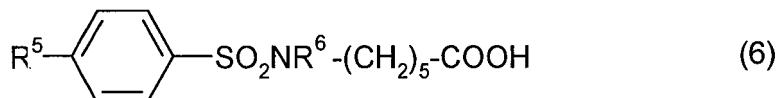
15     in which R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> are each independently H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl or -alkenyl, C<sub>3</sub>- to C<sub>20</sub>-cycloalkyl, halogen,  
 NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, CN, OX, NH<sub>2</sub>, NHX or N(X)<sub>2</sub>,  
 25     where X = C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl or C<sub>3</sub>- to C<sub>20</sub>-cycloalkyl.

- 30     4. The hydraulic fluid as claimed in one or more of claims 1 to 3,  
       in which the Ar<sup>1</sup> and Ar<sup>2</sup> radicals each bear only one substituent which is not H apart from the carboxyl group and  
  
 35     5. The hydraulic fluid as claimed in one or more of claims 1 to 4,  
       in which each of the Ar<sup>1</sup> and Ar<sup>2</sup> radicals represents a monocyclic aromatic radical of the formula 3



40     in which the free valence indicates the position of the sulfide bridge, and X is a C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl group, a nitro group  
       or a halogen atom.

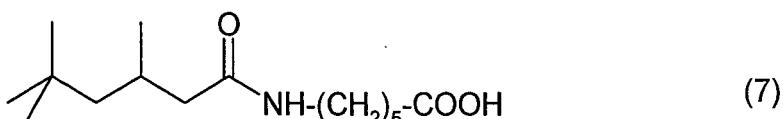
- 45     6. The hydraulic fluid as claimed in one or more of claims 1 to 5,  
       in which X is in the para position to the sulfide bridge.  
  
 50     7. The hydraulic fluid as claimed in one or more of claims 1 to 6,  
       in which X is a methyl or ethyl group.  
  
 55     8. The hydraulic fluid as claimed in one or more of claims 1 to 3,  
       in which the formula 1 represents dithiodibenzoic acid.  
  
 9. The hydraulic fluid as claimed in one or more of claims 1 to 8, comprising at least one further anticorrosive selected  
       from the group consisting of  
  
 a) toluene- or benzenesulfonamidocaproic acids of the formula 6



5

where R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = H or CH<sub>3</sub>.

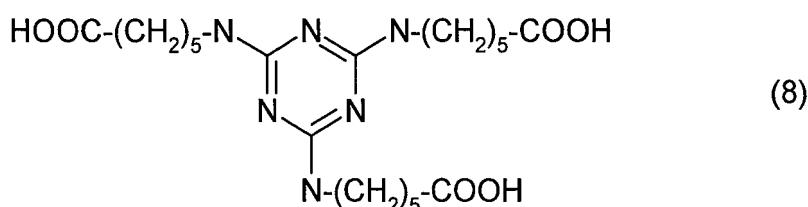
b) is nononanoylamidocaproic acid of the formula 7



15

and

c) triazinetrisaminohexanoic acid of the formula 8



25

10. The hydraulic fluid as claimed in one or more of claims 1 to 9, comprising at least one further anticorrosive selected from the group of the aliphatic and aromatic carboxylic acids, the aliphatic and aromatic dicarboxylic acids, the aliphatic and aromatic polycarboxylic acids, the phthalic monoamides, alkanesulfonamides and the alkanesulfonamidocarboxylic acids.
  11. The hydraulic fluid as claimed in one or more of claims 1 to 10, comprising a lubricant for reducing friction and abrasion.
  12. The hydraulic fluid as claimed in one or more of claims 1 to 11, comprising a neutralizing agent selected from the group of the amines, alkanolamines, alkali metal hydroxides and oxides, alkaline earth metal hydroxides and oxides.
  13. The hydraulic fluid as claimed in one or more of claims 1 to 12, comprising a freezing point depressant selected from the group of the ethylene glycols, propylene glycols, alkyl glycols, alkylpropylene glycols.
  14. The hydraulic fluid as claimed in one or more of claims 1 to 13, comprising a thickener selected from the group of the polyacrylates, polymethacrylates, polyethylene glycols, polypropylene glycols, polyalkylene glycols.
  15. The use of from 0.1 to 30% by weight of a compound of the formula 1



in which

50

M is hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal or ammonium,

$\text{Ar}^1$  and  $\text{Ar}^2$  are each independently mono- or polycyclic aromatic groups which may bear substituents or may contain heteroatoms

as an anticorrosive or lubricity additive in hydraulic fluids.

55

**Revendications****1. Fluides hydrauliques, contenant**

- 5           a) de l'eau,  
           b) au moins un glycol, un polyglycol ou les deux, et  
           c) 0,1 à 30 % en poids d'au moins un composé de formule 1,

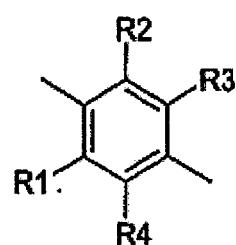
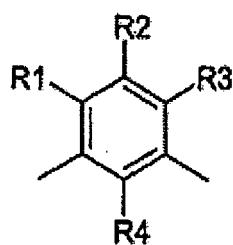
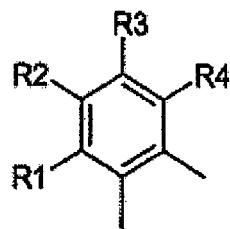


dans laquelle

15           M représente un atome d'hydrogène, de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou l'ammonium,  
           Ar<sup>1</sup> et Ar<sup>2</sup> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes aromatiques mono- ou polynucléaires,  
           qui peuvent porter des substituants ou peuvent contenir des hétéroatomes.

20           **2. Fluides hydrauliques selon la revendication 1, contenant 35 - 70 % en poids d'eau et 25 - 50 % en poids d'un glycol,  
           d'un polyglycol ou des deux.**

25           **3. Fluides hydrauliques selon la revendication 1 et/ou la revendication 2,  
           dans lesquels Ar<sup>1</sup> et Ar<sup>2</sup> représentent des groupes de formules 2a - 2c**



(2a)

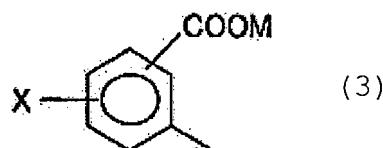
(2b)

(2c)

dans lesquelles R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> représentent, indépendamment les uns des autres, H, CH<sub>3</sub>, un groupe alkyle ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, un atome d'halogène, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, CN, OX, NH<sub>2</sub>, NHX ou N(X)<sub>2</sub>, X représentant un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ou cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>.

45           **4. Fluides hydrauliques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, dans lesquels les radicaux Ar<sup>1</sup> et Ar<sup>2</sup> portent  
           chacun, en plus du groupe carboxy et du pont sulfure, seulement un substituant qui n'est pas H.**

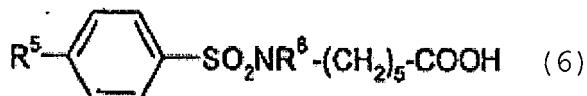
50           **5. Fluides hydrauliques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, dans lesquels chacun des radicaux Ar<sup>1</sup> et  
           Ar<sup>2</sup> représente un radical aromatique mononucléaire de formule 3,**



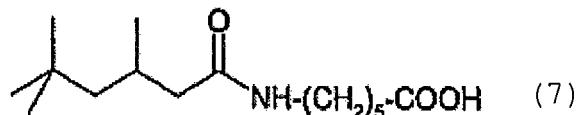
dans laquelle la valence libre indique la position du pont sulfure, et X représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupe nitro ou un atome d'halogène.

55           **6. Fluides hydrauliques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, dans lesquels X se trouve en position para  
           par rapport au pont sulfure.**

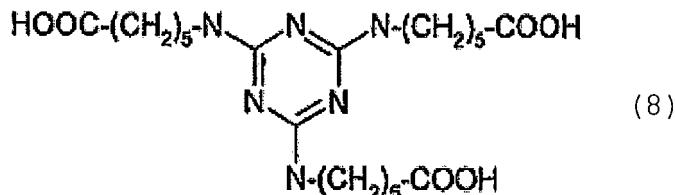
7. Fluides hydrauliques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, dans lesquels X est un groupe méthyle ou éthyle.
- 5 8. Fluides hydrauliques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, dans lesquels la formule 1 représente l'acide dithiodibenzoïque.
9. Fluides hydrauliques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, contenant au moins un autre agent anticorrosion, choisi dans le groupe constitué par
- 10 a) les acides toluène- ou benzènesulfonamidocaproïque de formule 6



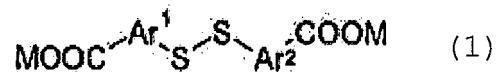
où  $\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ ,  
b) l'acide isononanoylamidocaproïque de formule 7



25 et  
c) l'acide triazine-trisaminohexanoïque de formule 8



- 40 10. Fluides hydrauliques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, contenant au moins un autre agent anticorrosion, choisi dans le groupe des acides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques, des acides dicarboxyliques aliphatiques ou aromatiques, des acides polycarboxyliques aliphatiques ou aromatiques, des hémi-amides d'acide phtalique, alkanesulfonamides, des acides alkanesulfonamidocarboxyliques.
11. Fluides hydrauliques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, contenant un lubrifiant pour la diminution du frottement et de l'abrasion.
- 45 12. Fluides hydrauliques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11, contenant un agent de neutralisation, choisi dans le groupe des amines, alcanolamines, hydroxydes et oxydes de métaux alcalins, hydroxydes et oxydes de métaux alcalino-terreux.
13. Fluides hydrauliques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12, contenant un agent abaissant la pointe de congélation, choisi dans le groupe des éthyléneglycols, propyléneglycols, alkylglycols, alkyl-propyléneglycols.
- 50 14. Fluides hydrauliques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 13, contenant un épaississant, choisi dans le groupe des polyacrylates, polyméthacrylates, polyéthyléneglycols, polypropylène-glycols, polyalkyléneglycols.
- 55 15. Utilisation de 0,1 à 30 % en poids d'un composé de formule 1



5 dans laquelle

M représente un atome d'hydrogène, de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou l'ammonium,  
Ar<sup>1</sup> et Ar<sup>2</sup> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes aromatiques mono- ou polynucléaires, qui  
peuvent porter des substituants ou peuvent contenir des hétéroatomes.

10 en tant qu'additif à pouvoir lubrifiant ou anticorrosion dans des fluides hydrauliques.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 2534808 A [0003] [0007]
- EP 0059461 A [0006] [0011]
- US 4434066 A [0008]
- US 4138346 A [0009]
- WO 9634076 A [0010]
- US 4452710 A [0012]
- EP 0085181 A [0031]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **T. MANG ; W. DRESSEL.** Lubricants and Lubrications. Wiley-VCH, 2001 [0003] [0015]
- *Lubrication Engineering*, 1977, vol. 33, 291 [0017]