


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>4</sup> :</b> C10M 141/10, 169/04 // (C10M 141:10 C10M 135:18, 137:10) (C10M 169/04 C10M 107:02, 107:34, 107:52 C10M 135:18, 137:10) C10N 10:00, 40:04, 40:08	A1	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 88/ 05460  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 28. Juli 1988 (28.07.88)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP88/00042  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 21. Januar 1988 (21.01.88)  <b>(31) Prioritätsaktenzeichen:</b> P 37 01 780.2  <b>(32) Prioritätsdatum:</b> 22. Januar 1987 (22.01.87)  <b>(33) Prioritätsland:</b> DE  <b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> FROESCHMANN, Eras- mus [DE/DE]; Heinrich-Drewes-Straße 10a, D-2800 Bremen 61 (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> HARTMANN, Günter; Zeppelinstraße 53, D- 8000 München 80 (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, KR, US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelas- senen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls An- änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> LUBRICANT HYDRAULIC FLUID, IN PARTICULAR BRAKE FLUID, PROCESS FOR PRODUCING SAME AND USE  <b>(54) Bezeichnung:</b> SCHMIERFÄHIGE HYDRAULIKFLÜSSIGKEIT, INSBESONDERE BREMSFLÜSSIGKEIT, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG  <b>(57) Abstract</b>  A lubricant hydraulic fluid, in particular brake fluid, with improved lubricant properties and anti-wear protection, is composed of a commercially available brake fluid with usual additives and of a combination of a least one metallic dial- kyldithiocarbonate and at least one metallic dialkyldithiophosphate as lubricant additive. Also disclosed are a process for producing the same and its uses as working fluid for central hydraulic systems, in particular as brake fluid, for servo-steer- ing, central locking, spring hydraulic systems and the levelling and ventilating hydraulic systems of vehicles, in particular motor vehicles.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit, insbesondere Bremsflüssigkeit, mit verbessertem Schmiervermögen und verbes- sertem Verschleißschutz, die besteht aus einer handelsüblichen Bremsflüssigkeit mit üblichen Zusätzen und einer Kombi- nation aus mindestens einem Metaldialkyldithiocarbamat und mindestens einem Metaldialkyldithiophosphat als schmierfähig machendem Zusatz, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Arbeitsflüssigkeit für die Zen- tralhydraulik, insbesondere als Bremsflüssigkeit, für die Servolenkung, die Zentralverriegelung, die Federungshydraulik, die Niveauregulierungs- und Lüfterhydraulik bei Fahrzeugen, insbesondere Kraftfahrzeugen.		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

- 1 Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit, insbesondere  
Bremsflüssigkeit, Verfahren zu ihrer Herstellung und  
ihre Verwendung
- 5 Die Erfindung betrifft eine neue schmierfähige Hydraulik-  
flüssigkeit, insbesondere Bremsflüssigkeit, für Kraftfahr-  
zeuge auf Basis einer handelsüblichen Bremsflüssigkeit  
mit üblichen Zusätzen, Verfahren zu ihrer Herstellung so-  
wie deren Verwendung als Arbeitsflüssigkeit für die Zentral-  
10 hydraulik, insbesondere als Bremsflüssigkeit, für die Servo-  
lenkung, die Zentralverriegelungs-, Lüfterhydraulik, die  
Niveauregulierungs- und Federungshydraulik, bei Kraftfahr-  
zeugen sowie allgemein als Hydraulikflüssigkeit bei son-  
stigen Land-, Wasser- und Luftfahrzeugen und Kraftmaschinen.
- 15 Hydraulikflüssigkeiten stellen wichtige Konstruktionsele-  
mente für die Bedienung der Bremsen, der Lenkung, das Öffnen  
und Schließen der Türen sowie andere Hilfsaggregate und die  
Federung an Fahrzeugen, insbesondere Kraftfahrzeugen, dar.
- 20 Von besonderer Bedeutung ist dabei die Bremsflüssigkeit,  
deren Eigenschaften für die Auslegung der Bremsanlage von  
wesentlicher Bedeutung sind.
- Die Erfindung wird nachstehend an Hand ihrer Verwendung als  
25 Bremsflüssigkeit für Kraftfahrzeuge erläutert, die gleichen  
oder ähnliche Überlegungen gelten aber auch für ihre Verwendung  
als andere Hydraulikflüssigkeit, insbesondere als Arbeits-  
flüssigkeit für die Zentralhydraulik, die Servolenkung, die Lüfterhydrau-  
lik, die Zentralverriegelung und die Federungshydraulik sowie  
30 allgemein als Hydraulikflüssigkeit bei sonstigen Land-,  
Wasser- und Luftfahrzeugen, insbesondere Kraftfahrzeugen,  
und Kraftmaschinen.
- Die Bremsflüssigkeit in Kraftfahrzeugen muß den verschie-  
35 densten Anforderungen genügen, von denen die wichtigsten  
die folgenden sind:

- 1 - sie sollte einen möglichst hohen Siedepunkt haben, um  
bei den im Bremssystem auftretenden Temperaturen eine  
Dampfblasenbildung und damit den Ausfall der Bremse zu  
verhindern,
- 5 - ihr Siedepunkt sollte über die Gebrauchsdauer der im  
System befindlichen Flüssigkeit möglichst konstant blei-  
ben, d.h. durch atmosphärische Einflüsse bzw. die herr-  
schenden Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur, gegebe-  
nenfalls Verunreinigungen) nicht oder möglichst wenig  
10 verändert werden,
- geringe Wassermengen (in der Größenordnung von etwa  
2 Vol.-% ) dürfen nicht zu einer erheblichen Absenkung  
des Siedepunkts der damit kontaminierten Bremsflüssig-  
keit führen,
- 15 - die Viskosität in der Kälte sollte möglichst gering,  
in der Wärme möglichst hoch sein, d.h. der Viskositäts-  
Temperatur-Index sollte möglichst günstig sein, wobei  
die Bremsflüssigkeit bis zu Temperaturen von  $-50^{\circ}\text{C}$  herab  
noch funktionsfähig sein sollte,
- 20 - die Kompressibilität sollte möglichst gering und mög-  
lichst wenig temperatur- und druckabhängig sein,
- sie sollte möglichst wenig korrosiv gegenüber den Me-  
tallbauteilen der Bremsanlage sein, da deren Lebensdauer  
dadurch entscheidend beeinflußt wird,
- 25 - sie sollte möglichst gute Schmiereigenschaften besitzen,  
um die im Bremssystem gegeneinander bewegten Teile, ins-  
besondere Dichtungen und Förderpumpen, vor  
Verschleiß zu schützen,

30

35

1

- sie sollte eine definierte Wechselwirkung mit den Elastomerteilen der Bremsanlage, die unter dem Einfluß der Bremsflüssigkeit (insbesondere bei Langzeiteinwirkung) nur wenig quellen, unter keinen Umständen aber schrumpfen dürfen, haben,
- sie sollte ein günstiges Schäumungsverhalten besitzen, d.h. ein einmal entstandener Schaum sollte rasch verschwinden,
- sie sollte eine geringe Löslichkeit von Gasen aufweisen, um bei durch Strömungsvorgänge hervorgerufenen örtlichen Unterdrückungen eine schädliche Schaumbildung zu vermeiden, jedoch sollte die "untersättigte" Flüssigkeit eine gewisse Fähigkeit haben, die bei Unterdruck der Füllung im Bremssystem verbleibende Restluft aufzunehmen,
- sie sollte mit eigenschaftsverbesserenden Zusätzen (Additiven, Inhibitoren) mischbar sein,
- sie sollte gegen katalytische Zersetzung oder Polymerisation unter dem Einfluß feinsten Teilchen der im Bremssystem und im Straßenstaub enthaltenen Elemente unempfindlich sein,
- sie sollte unter allen im Bremssystem vorkommenden Temperaturen oxidationsbeständig sein,
- sie sollte bei zufälliger Benetzung den Fahrzeuglack nicht übermäßig stark angreifen,
- eventuell verschüttete Flüssigkeit sollte von der benetzten Oberfläche problemlos entfernbar sein und
- sie sollte gegenüber Menschen und Säugetieren möglichst wenig giftig sein.

30

In den letzten Jahrzehnten haben sich hauptsächlich zwei Stoffgruppen als Basis für Bremsflüssigkeiten herauskristallisiert, welche die obengenannten Forderungen in unterschiedlichem Ausmaß erfüllen. Eine Flüssigkeit, die allen

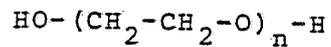
35

1 Anforderungen, insbesondere der der Schmierfähigkeit und des  
Verschleißschutzes gerecht wird, konnte bisher nicht ge-  
funden werden.

5 Die bekanntesten, im Handel erhältlichen Bremsflüssigkeiten  
sind solche auf Polyglykolätherbasis und auf Mineralölbasis.

10 Den weitaus größten Anteil am Weltmarkt besitzen derzeit  
die Bremsflüssigkeiten auf Basis von Polyglykoläthern und  
deren Abkömmlingen, insbesondere den Boratestern.

Polyglykoläther können durch die Formel dargestellt werden



15 worin  $n = 5$  bis  $25$ .

Diese Verbindungen weisen Ätherbindungen auf, die relativ  
stabil sind und nur in recht sauren Medien langsam hydro-  
lysiert werden.

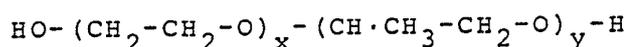
20 In der Praxis werden viele Variationen des obengenannten  
Verbindungstyps als Komponenten von Bremsflüssigkeiten ver-  
wendet.

25

30

35

1 Zur Verbesserung der Kältefestigkeit der Bremsflüssigkei-  
ten werden beispielsweise zusätzlich noch Glykoläther ein-  
gesetzt, die sich vom Propylenglykol ableiten. Dabei werden  
meist Äther verwendet, die nicht aus einem einzigen Bau-  
5 stein zusammengesetzt sind, sondern eine gewisse Mischform  
darstellen. Für diese Substanzen läßt sich die folgende  
Summenformel angeben:



10

worin die Indices x und y zwischen 0 und 25 liegen, wobei  
in der Regel die Summe aus x und y den Wert 25 nicht  
übersteigt. Die Verteilung der Bausteine kann unregelmäßig  
sein, weshalb diese Verbindungen als "statistische Copoly-  
15 mere" bezeichnet werden.

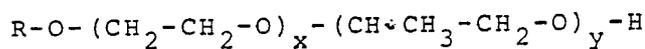
15

Verbindungen der obengenannten Struktur sind in den modernen  
Bremsflüssigkeiten zu 10 bis 20 Gew.-%, je nach Typ, enthal-  
ten und tragen aufgrund ihres hohen Molekulargewichts zur  
20 Verbesserung ihrer Schmierfähigkeit bei.

20

Wenn nun die vorstehend beschriebenen Substanzen mit ein-  
fachen Alkoholen weiter veräthert werden (z.B. mit Methanol,  
Ethanol, Propanol oder Butanol), entstehen Polyglykoläther  
25 des folgenden Typs:

25



30

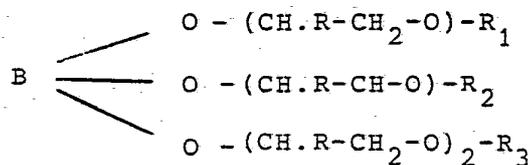
worin R  $\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$  oder i- oder n- $\text{C}_3\text{H}_7$  oder n- oder i-  
oder t- $\text{C}_4\text{H}_9$  bedeuten. Dabei ist  $x + y = 2$  bis 4, haupt-  
sächlich 3.

35

Die Vertreter dieser Substanzklasse machen den größten  
Teil der DOT3-Bremsflüssigkeiten aus, ihr Anteil liegt,  
je nach Typ, zwischen 50 und 80 Gew.-%.

1 Seit einigen Jahren sind auch Bremsflüssigkeiten auf dem  
 Markt, die noch einen dritten Typ von Polyglykoläthern  
 enthalten, nämlich Boratester. Dazu gehören insbesondere die  
 DOT 4-Bremsflüssigkeiten. Sie entstehen dadurch, daß die  
 5 oben beschriebenen Polyglykoläther einer weiteren Modifizie-  
 rung unter Bildung ihrer Boratester unterworfen werden.  
 Dabei wird die noch vorhandene reaktionsfähige OH-Gruppe  
 mit Borsäure  $H_3BO_3$  verestert, so daß Verbindungen des  
 folgenden Typs entstehen:

10



15

worin R H oder  $CH_3$ ,

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$   $CH_3$  oder  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$  (alle Isomere),

x, y und z eine Zahl von 2 bis 4, vorzugsweise 3, bedeuten.

20

Diese Verbindungsklasse ist in einem Anteil von etwa 40  
 Gew.-% in den Bremsflüssigkeiten nach DOT 4 enthalten.

25

Die auf dem Markt befindlichen Bremsflüssigkeiten (wie z.B.  
 Hydraulan H 40<sup>®</sup> der Firma BASE, DOT 4 + TSA<sup>®</sup> der Firma  
 Hoechst, und Brakefluid DOT Plus<sup>®</sup> der Firma Dow Chemical)  
 bestehen aus einer ausgewogenen Mischung der vor-

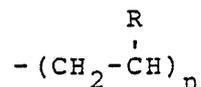
stehend beschriebenen drei Verbindungsklassen. Dabei  
 werden die Verbindungen und Mischungsverhältnisse modifi-  
 ziert, um das Endprodukt im Hinblick auf bestimmte Eigen-  
 schaften zu optimieren.

30

Den vorstehend beschriebenen Bremsflüssigkeiten werden in  
 kleinen Mengen übliche Zusätze zugesetzt, welche die  
 Korrosion verhindern, die Schmierung weiter verbessern,  
 das Verhalten gegenüber den Elastomeren des Bremssystems  
 regeln und die Oxidationsbeständigkeit verbessern. Der  
 35 Anteil dieser "Inhibitoren" beträgt in der Regel 2 bis 5  
 Gew.-% der Bremsflüssigkeit.

1      Generell nachteilig an diesen Bremsflüssigkeiten auf Basis von  
Polyglykoläthern ist, daß ihre Schmierfähigkeit begrenzt  
ist, d.h. die Druckerzeuger, insbesondere die Förderpumpen,  
Zylinder und dgl. der sie enthaltenden Hydrauliksysteme  
5      müssen getrennt geschmiert werden, was einen erheblichen  
technischen Aufwand mit sich bringt.

Ein weiterer Typ von brauchbaren Bremsflüssigkeiten sind  
solche auf Mineralöl/Syntheseöl-Basis. Aufgrund der viel-  
10     fältigen Anforderungen, die an Bremsflüssigkeiten gestellt  
werden, kommen für diesen Zweck nur hochraffinierte Mineral-  
ölfractionen ausgesuchter Rohöle in Betracht. Dabei muß sich  
der Siedeschnitt an den Siedepunktsanforderungen einerseits  
und an den Viskositätsanforderungen andererseits orientie-  
15     ren, wobei auf den Einsatz von Viskositätsindexverbesserern (VI)  
in höheren Konzentrationen zurückgegriffen werden muß. Dadurch  
wird aber zwangsläufig auch die Scherempfindlichkeit der  
Hydraulikflüssigkeit erhöht. Bei solchen Anwendungsfällen,  
bei denen die Scherempfindlichkeit stört, kann auf Komponen-  
20     ten auf Syntheseölbasis zurückgegriffen werden, die dies-  
bezüglich unempfindlicher sind. Dabei handelt es sich meist  
um Poly- $\alpha$ -olefine mit der Strukturformel



25

worin R n-Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet.

30

Häufig werden Oligomere von Propen, n-Buten-1, n-Penten-1  
und n-Decen-1 entweder allein oder in Mischung untereinan-  
der oder mit Komponenten auf Mineralölbasis verwendet.

35

Die genannten synthetischen Komponenten sind verhältnis-  
mäßig teuer, so daß nur dann auf sie zurückgegriffen wird,  
wenn besondere Anforderungen an die Scherstabilität gestellt  
werden.

1 An eigenschaftsverbessernden Zusätzen steht die gesamte  
Palette der üblicherweise in der Mineralölindustrie ver-  
wendeten Additive zur Verfügung, wie z.B. Antioxidantien,  
Verschleißinhibitoren, Metalldesaktivatoren, Detergentien,  
5 Dispergiermittel, Antischaummittel, Viskositätsindexver-  
besserer und dgl.

Die handelsüblichen Bremsflüssigkeiten enthalten meist etwa  
5 % Additive, VI-Verbesserer werden bis zu 15 % zugemischt.

10

Der Einsatz von Flüssigkeiten auf Mineralöl/Syntheseöl-  
Basis zur Kraftübertragung in hydraulischen Anlagen erfolgte  
bisher nur in der Hydrolenkung und der hydropneumatischen  
Federung. Bei Bremsanlagen kommen diese Flüssigkeiten nur  
15 in Sonderfällen in Betracht. Eine Zentralhydraulik, für die  
Mineralöl prädestiniert erscheint, konnte sich bisher nicht  
durchsetzen. Ein wesentlicher Grund ist der, daß sich Brems-  
flüssigkeiten auf Mineralölbasis und die heute in Bremsan-  
lagen üblichen Dichtungsmaterialien auf SBR- und EPDM-Basis  
20 nicht vertragen. Daher können trotz ihrer guten Eigenschaf-  
ten Bremsflüssigkeiten auf Mineralöl- oder Syntheseölbasis  
nicht in größerem Umfange eingesetzt werden. Dies ist nicht  
zuletzt darauf zurückzuführen, daß sie in Kombination mit  
Elastomeren auf SBR- oder EPDM-Basis nicht anwendbar sind,  
25 da sie diese sehr stark zum Aufquellen bringen. Zwar  
kann, um dem entgegenzuwirken, mit Elastomeren auf der  
Basis von NBR, Neoprene oder Viton gearbeitet werden, diese  
Werkstoffe besitzen jedoch eine erheblich geringere zuläs-  
sige Temperaturspanne (bei einer zulässigen Dauertemperatur  
30 von +120°C ist eine ausreichende Kältefunktion nur bis etwa  
-30°C gegeben), was ein deutlicher Nachteil einer Brems-  
flüssigkeit auf Mineralölbasis ist.

35

In Anbetracht der Tatsache, daß Bremsflüssigkeiten eine  
Vielzahl von Forderungen erfüllen müssen, wenn sie sich in  
der Praxis bewähren sollen, hat es sich als vorteilhafter

1 erwiesen, die derzeit bekannten und bewährten Flüssigkeiten auf Polyglykolätherbasis weiter zu entwickeln anstatt auf alternative Bremsflüssigkeiten umzustellen.

5 Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine Hydraulikflüssigkeit, insbesondere Bremsflüssigkeit, zu entwickeln, welche die Vorteile der Flüssigkeiten auf Polyglykolätherbasis bietet, jedoch hinsichtlich ihrer Schmierfähigkeit und ihres Verschleißschutzes deutlich verbessert ist.

10

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst werden kann mit einer Hydraulikflüssigkeit, insbesondere Bremsflüssigkeit, auf Basis einer handelsüblichen Bremsflüssigkeit mit üblichen Zusätzen, die eine deutlich verbesserte Schmierfähigkeit und einen deutlich verbesserten Verschleißschutz aufweist und dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als schmierfähig machenden Zusatz enthält eine Kombination aus

15

a) mindestens einem Metaldialkyldithiocarbamat und

20

b) mindestens einem Metaldialkyldithiophosphat.

25

Die erfindungsgemäße Hydraulikflüssigkeit, insbesondere Bremsflüssigkeit, weist ein bisher nicht erreichtes Schmiervermögen und einen bisher nicht erreichten Verschleißschutz auf, so daß eine zusätzliche, konstruktiv getrennte Schmierung der mit der Hydraulikflüssigkeit in Kontakt kommenden Bauteile, insbesondere Bremszylinder, Druckerzeugerpumpen, Förderpumpen und dgl., nicht mehr erforderlich ist. Der mit der erfindungsgemäßen Hydraulikflüssigkeit, insbesondere Bremsflüssigkeit, erzielbare Verschleißschutz ist mindestens um den Faktor 4 bis 20 höher als bei den handelsüblichen Bremsflüssigkeiten ohne den erfindungsgemäßen Zusatz. Ihre Verschleißlage liegt in der Größenordnung eines guten bis sehr guten Getriebeöls. Die erfindungsgemäße Hydraulikflüssigkeit

30

35

1 eignet sich daher nicht nur als hervorragende Bremsflüs-  
sigkeit, sondern kann auch zum Betrieb der Servolenkung,  
der Federung, der Zentralverriegelung sowie als Betriebs-  
5 flüssigkeit für sonstige hydraulische Aggregate bei Kraft-  
fahrzeugen, aber auch bei anderen Land-, Wasser- und Luft-  
fahrzeugen und Kraftmaschinen verwendet werden. Sie bietet  
insbesondere den Vorteil, daß sie aufgrund ihrer guten  
Schmierwirkung und ihrer guten Verschleißschutzwirkung  
10 die Zusammenfassung aller Hydraulikaggregate zu einer  
Zentralhydraulik ermöglicht, die sowohl die Bremshydrau-  
lik, die Lenkungshydraulik, die Federungshydraulik, die  
Verriegelungshydraulik, die Niveauregulierungs- und Lüfter-  
hydraulik sowie ähnliche Hydraulikfunktionen und die dafür  
erforderlichen Förderpumpen und Hydraulikzylinder umfaßt.  
15 Besonders bevorzugte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen  
schmierfähigen Hydraulikflüssigkeit, insbesondere Brems-  
flüssigkeit, gehen aus den obengenannten Unteransprüchen  
hervor.

20 Wesentliches Merkmal der hier beanspruchten schmierfähigen  
Hydraulikflüssigkeit, insbesondere Bremsflüssigkeit, ist  
ihr Gehalt an einem schmierfähig machenden Zusatz, der  
besteht aus einer Kombination aus mindestens einem Metall-  
dialkyldithiocarbamat und mindestens einem Metaldialkyl-  
25 dithiophosphat. Der schmierfähig machende Zusatz macht in  
der Regel 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.-%,  
des Gesamtgewichts der schmierfähigen Hydraulikflüssigkeit,  
insbesondere Bremsflüssigkeit, aus.

30 Das Gewichtsverhältnis zwischen den Komponenten (a) und (b)  
liegt im allgemeinen bei  $a : b = 1 : 1$  bis  $4 : 1$ , vor-  
zugsweise  $1 : 1$  bis  $7 : 3$ .

35 In der Komponente (a) des erfindungsgemäß verwendeten,  
schmierfähig machenden Zusatzes liegen das Metaldialkyldithio-  
carbamat und ggf. ein oder mehrere weitere Metaldialkyldithio-

1 carbamate im allgemeinen in einem Gewichtsverhältnis von  
5 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise von 2,5 : 1 bis 1 : 1,  
untereinander vor.

5 Bei der Komponente (a) des schmierfähig machenden Zu-  
satzes handelt es sich um ein oder mehr Dialkyldithio-  
carbamate der Metalle Kupfer (Cu), Silber (Ag); Zink (Zn),  
Cadmium (Cd); Bor (B); Titan (Ti), Zirkonium (Zr), Zinn  
10 (Sn), Blei (Pb); Vanadin (V), Tantal (Ta), Antimon (Sb);  
Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Wolfram (W); Mangan (Mn);  
Kobalt (Co) und Nickel (Ni), wobei die Dialkyldithio-  
carbamate von Bor (B), Nickel (Ni), Kobalt (Co), Mangan (Mn),  
Vanadin (V), Wolfram (W) und Molybdän (Mo) besonders bevorzugt sind.

15 Die erfindungsgemäß verwendeten Metalldialkyldithiocarb-  
amate können dargestellt werden durch die allgemeine  
Formel



25 worin Me für eines der obengenannten Metalle steht und  
Alkyl die nachstehend angegebenen Bedeutungen hat.

Beispiele für erfindungsgemäß mit besonderem Vorteil ver-  
wendbare Metalldialkyldithiocarbamate sind folgende:

30 Kupferdialkyldithiocarbamate und Kupferbisdialkyldithio-  
carbamate; Silberdialkyldithiocarbamate; Zink- und Cadmium-  
bisdialkyldithiocarbamate; Bortrisdialkyldithiocarbamate;  
Titan-, Zirkonium-, Zinn- und Bleitetrakisdialkyldithio-  
carbamate sowie Zinn- und Bleibisdialkyldithiocarbamate;  
Antimon-, Vanadin- und Tantaltrisdialkyldithiocarbamate,  
-tetrakis- und -pentakisdialkyldithiocarbamate sowie die  
35 Dialkyldithiocarbamate, in denen diese Metalle in gemisch-  
ten Oxidationsstufen vorliegen; Chrombis-, Chromtris-,

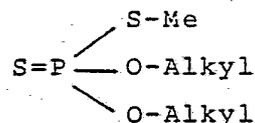
1 Chromtetrakis- und Chromhexakisdiäkyldithiocarbamate,  
 Molybdän- und Wolframtetrakis-, -hexakis- und -oxybis- und -oxy-  
 5 tetrakisdiäkyldithiocarbamate; Manganbis-, -tris-, -tetrakis- und  
 -hexakisdiäkyldithiocarbamate; und Kobalt- und Nickel-  
 bis- und -tris-diäkyldithiocarbamate.

Unter diesen Verbindungen besonders bevorzugt sind die  
 Bortrisdiäkyldithiocarbamate, die Nickeltrisdiäkyldithiocarbamate,  
 10 die Molybdäntetrakis- und Molybdänoxy-  
 tetrakisdiäkyldithiocarbamate, die Mangan-, Vanadin- und  
 Wolfram-tetrakisdiäkyldithiocarbamate.

Bei der Komponente (b) des erfindungsgemäß verwendeten,  
 schmierfähig machenden Zusatzes handelt es sich um ein  
 oder mehrere Diäkyldithiophosphate der Metalle Kupfer  
 15 (Cu), Silber (Ag); Zink (Zn), Cadmium (Cd); Bor (B);  
 Titan (Ti), Zirkonium (Zr), Zinn (Sn), Blei (Pb); Vana-  
 din (V), Tantal (Ta), Antimon (Sb); Chrom (Cr), Molybdän  
 (Mo), Wolfram (W); Mangan (Mn); Kobalt (Co) und Nickel  
 (Ni), unter denen die Diäkyldithiophosphate von Zink,  
 20 Nickel, Titan, Vanadin, Molybdän, Wolfram und Mangan  
 besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäß verwendeten Metalldiäkyldithiophosphate  
 können dargestellt werden durch die allgemeine Formel:

25



30 worin Me für eines der obengenannten Metalle steht und  
 Alkyl die nachstehend angegebene Bedeutung hat.

Metalldiäkyldithiophosphate, die erfindungsgemäß mit  
 besonderem Vorteil verwendet werden können, sind die  
 35 Diäkyldithiophosphate der gleichen Metalle in den glei-  
 chen Oxidationsstufen wie sie oben für die Metalldiäkyldi-

1 thiocarbamate aufgezählt worden sind.

Ganz besonders vorteilhaft sind Zinkbisdialkyldithiophosphate, Nickelbis- und -trisdialkyldithiophosphate, Titan-  
5 und Vanadintetrakisdialkyldithiophosphate, Molybdän- und Wolframtettrakisdialkyldithiophosphate und Molybdän- und Wolframoxytetrakisdialkyldithiophosphate.

Die Alkylgruppe in den obengenannten Metalldialkyldithiocarbamaten und Metalldialkyldithiophosphaten enthält je-  
10 weils 4 bis 8 Kohlenstoffatome, so daß die genannten Metallsalze in der handelsüblichen Bremsflüssigkeit noch löslich sind, wobei zu Beispielen für besonders vorteilhafte Alkylgruppen gehören die n-, i- und tert-Butylgruppe;  
15 die n- und i-Amylgruppe; die n- und i-Pentylgruppe; die n- und i-Hexylgruppe; die n- und i-Heptylgruppe; und die 2-Ethylhexylgruppe. Ganz besonders bevorzugt sind die i-Butylgruppe, die n-Amylgruppe und die 2-Ethylhexylgruppe.

20 Besonders bevorzugte Vertreter der erfindungsgemäß verwendeten Metalldialkyldithiocarbamate sind:  
Bortrisdiisobutyldithiocarbamat, Bortrisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat, Nickeltrisdiisobutyldithiocarbamat,  
Nickeltrisdiamyldithiocarbamat, Nickeltrisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat, Molybdäntetrakisdi-2-ethylhexyldithio-  
25 carbamat, Molybdänoxytettrakisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat, Mangan-, Vanadin- und Wolframtettrakis-2-ethylhexyldithiocarbamat sowie Kobaltbisdiisobutyldithiocarbamat.

Besonders bevorzugte Vertreter der erfindungsgemäß verwendeten Metalldialkyldithiophosphate sind Zinkbisdi-2-ethyl-  
30 hexyldithiophosphat, Nickelbis- und -trisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Mangan-, Titan- und Vanadintetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat sowie Molybdän- und Wolframtettrakis- und Molybdänoxy- und Wolframoxytetrakisdi-2-ethylhexyldi-  
35 thiophosphat.

1 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Her-  
stellung der vorstehend beschriebenen schmierfähigen  
Hydraulikflüssigkeit, insbesondere Bremsflüssigkeit, das  
dadurch gekennzeichnet ist, daß die handelsübliche Brems-  
5 flüssigkeit, die gegebenenfalls übliche Zusätze enthält,  
vorgelegt wird, gegebenenfalls unter Druck, auf 100 bis  
120°C erwärmt wird und unter Rühren innerhalb von 5 bis 60  
min, vorzugsweise innerhalb von 10 min, das Metall-  
dialkyldithiocarbamat zugesetzt wird, dann unter weiterem  
10 Rühren bei einer Temperatur unter 100°C, vorzugsweise  
bei etwa 90°C, innerhalb von 2 bis 20 min, vorzugsweise  
innerhalb von 5 bis 10 min, ein oder mehrere weitere Metalldialkyldi-  
thiocarbamate zugesetzt werden und unter weiterem Rühren  
bei einer Temperatur von etwa 90°C innerhalb von 2 bis 20  
15 min, vorzugsweise innerhalb von 5 bis 10 min, das Metalldi-  
alkyldithiophosphat zugesetzt wird. Anschließend läßt man  
die erhaltene Mischung abkühlen und füllt sie in geeignete  
Behälter ab, in denen sie, vorzugsweise unter Luftabschluß,  
gelagert werden kann.

20 Als Metalldialkyldithiocarbamat verwendet man vor-  
zugsweise Nickeltrisdiisobutyldithiocarbamat, Nickeltris-  
di-n-amyldithiocarbamat, Nickeltrisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat,  
Mangan-, Vanadin-, Wolfram- und/oder Molybdäntetrakis-2-ethylhexyldi-  
thiocarbamat.

25 Als weiteres Metalldialkyldithiocarbamat verwendet man vor-  
zugsweise Bortrisdiisobutyldithiocarbamat und/oder Bor-  
trisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat.

30 Bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen  
Verfahrens hat es sich als zweckmäßig erwiesen, der han-  
delsüblichen Bremsflüssigkeit zuerst das Nickel-, Mangan-,  
Vanadin-, Wolfram und/oder Molybdänsalz und dann das Borsalz zugeben.

35 Als Metalldialkyldithiophosphat verwendet man vorzugsweise  
Zinkbisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Nickeltrisdi-2-

1 ethylhexyldithiophosphat, Mangan-, Titan-tetrakisdi-2-ethylhexyl-  
dithiophosphat, Vanadintetrakisdi-2-ethylhexyldithio-  
phosphat, Molybdäntetrakis- oder Molybdänoxytetrakis-  
di-2-ethylhexyldithiophosphat, Wolfram-tetrakis- und/oder  
5 Wolframoxytetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat. Beson-  
ders bevorzugt sind Molybdänoxytetrakisdi-2-ethylhexyl-  
dithiophosphat und Nickeltrisdi-2-ethylhexyldithiophosphat.

10 Als handelsübliche Bremsflüssigkeit verwendet man vorzugs-  
weise Hydraulan H 407 (ein Handelsprodukt, erhältlich  
von der Firma BASF) oder DOT 4 Plus (ein Handelsprodukt der  
Firma Hoechst AG) oder Brakefluid DOT 4 Plus (ein Handels-  
produkt der Firma Dow Chemical Europe).

15 Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der  
vorstehend beschriebenen schmierfähigen Hydraulikflüssig-  
keit als Arbeitsflüssigkeit für die Zentralhydraulik,  
insbesondere als Bremsflüssigkeit, für die Servolenkung,  
die Zentralverriegelung, die Niveauregulierung, die Fede-  
rungshydraulik, die Lüfterhydraulik sowie sonstige Hydraulik-  
20 Zusatzaggregate bei Land-, Wasser- und Luftfahrzeugen,  
insbesondere Kraftfahrzeugen und Kraftmaschinen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher  
erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

25

#### Beispiel 1

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine erfindungs-  
gemäße schmierfähige Bremsflüssigkeit (Probe A) aus den  
30 folgenden Komponenten hergestellt:

97,2 g Hydraulan H 407 (handelsübliche Bremsflüssigkeit  
der Firma BASF)

1,2 g Nickeltrisdiisobutyldithiocarbamat (erstes Metalldi-  
alkyldithiocarbamat)

35 1,0 g Bortrisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat (zweites Metall-  
dialkyldithiocarbamat)





1 aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 23 mm und einer  
Dicke von 10 mm verwendet, auf deren Oberfläche ein  
Tropfen der jeweils zu untersuchenden Bremsflüssigkeit  
aufgebracht wurde. Auf die Stelle, auf der sich der Brems-  
5 flüssigkeitstropfen befand, wurde eine Kugel aus dem  
gleichen Edelstahl mit einem Durchmesser von 10 mm aufge-  
bracht, die aufgrund ihrer Belastung einen Druck auf die  
Oberfläche der Metallscheibe ausübte. Die Metallkugel  
wurde mit einer Frequenz von 50 Hz über eine Amplitude  
10 von 1 mm 90 min lang unter Belastung auf der Oberfläche  
der Metallscheibe hin und herbewegt, wobei während des Ver-  
suchs die Belastung innerhalb des Bereichs von 50 bis 150 N  
und die Temperatur innerhalb des Bereichs von 50 bis 150°C  
variiert wurde (SRV (Schwing-Reib-Verschleiß)-Gerät, das  
15 von der Firma Optimol GmbH weltweit vertrieben wird).  
Das aufgrund der Reibung zwischen der belasteten Kugel und  
der Oberfläche der Metallscheibe innerhalb des Versuchs-  
zeitraums erzeugte Verschleißprofil quer zur Oszillations-  
richtung der Kugel wurde mittels eines geeigneten Auf-  
20 zeichnungsgeräts aufgezeichnet, wobei die nachstehend an-  
gegebenen Diagramme erhalten wurden, in denen auf der  
Ordinate die Verschleißhöhe als Differenz zwischen dem  
höchsten und dem tiefsten Punkt des Oberflächenprofils  
der Metallscheibe in Abhängigkeit von der Abtaststrecke  
25 der Oberfläche der Metallscheibe auf der Abszisse darge-  
stellt ist.

In den nachstehenden Diagrammen A und B entspricht eine  
Profiltiefe auf der Ordinate von 1 cm einer realen  
30 Profiltiefe in der Oberfläche der Metallscheibe von 1 µm,  
während in den Diagrammen A' und B' die Abtastvorrichtung  
so gedämpft wurde, daß eine Profiltiefe von 1 cm im Diagramm  
einer realen Profiltiefe in der Oberfläche der Scheibe von  
2,5 µm entspricht.

35 Die Diagramme A und A' wurden unter im übrigen identischen

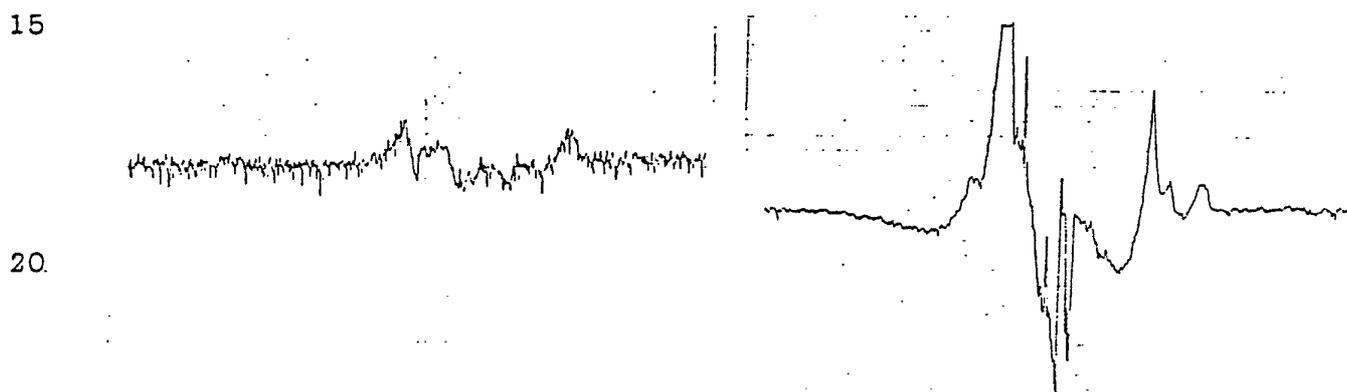
1 Bedingungen aufgezeichnet (Belastung der Kugel 50 bis  
122 N, Reibfrequenz 50 Hz, Temperatur 50 bis 150°C,  
Reibamplitude 1 mm, Versuchsdauer 90 min).

Die Diagramme A und A' zeigen die Meßergebnisse bei Ver-  
5 wendung der erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeitsprobe A  
bzw. der handelsüblichen Vergleichsprobe A'.

10 Während bei der erfindungsgemäßen Probe A die Profiltiefe  
höchstens 1,3 µm betrug, wurde bei der Vergleichsprobe A'  
eine höchste Profiltiefe von 13,8 µm erhalten, was besagt,  
daß der Verschleiß bei der Vergleichsprobe A' um den  
Faktor 10 höher war als bei der erfindungsgemäßen Probe A.

Diagramm A

Diagramm A'



25 Auch die Diagramme B und B' wurden unter identischen Ver-  
suchsbedingungen aufgezeichnet (Belastung der Kugel 50 bis  
112 N, Versuchstemperatur 50 bis 100°C, Reibfrequenz 50 Hz,  
Reibamplitude 1 mm, Versuchsdauer 90 min).

30 Auch in diesem Falle ergab sich eine Profiltiefe bei Ver-  
wendung der erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeitsprobe B  
von höchstens 1,1 µm gegenüber einer Profiltiefe bei Ver-  
wendung der handelsüblichen Vergleichsbremsflüssigkeits-  
35 probe B' von bis zu 13,6 µm, was besagt, daß die erfin-  
dungsgemäße Probe B hinsichtlich ihrer Verschleißschutzwir-

1 kung der handelsüblichen Probe B' um den Faktor 12  
überlegen war.

Diagramm B

Diagramm B'

5

10

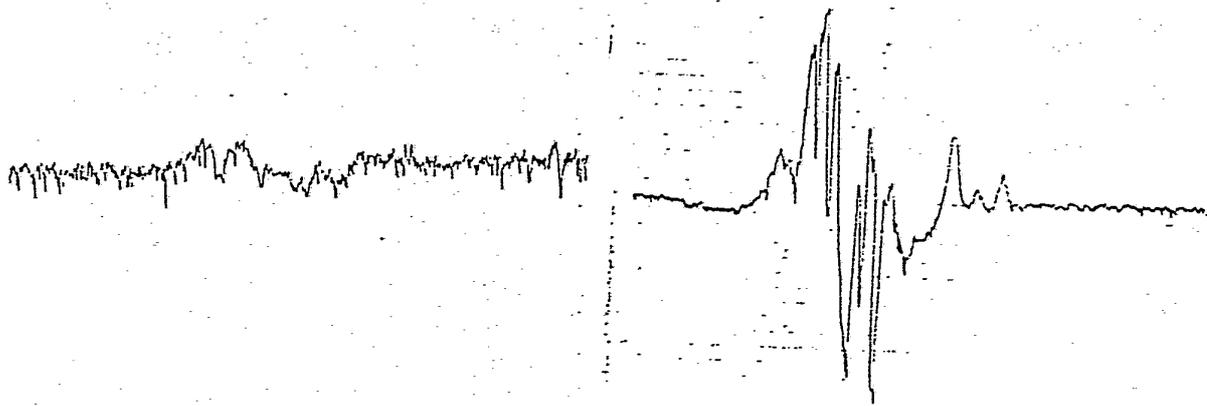
15

20

25

30

35



Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf  
bevorzugte Ausführungsformen näher erläutert, es ist je-  
doch selbstverständlich, daß sie darauf nicht beschränkt  
ist, sondern daß diese in einer für den Fachmann nahelie-  
genden Weise in vielfacher Hinsicht abgeändert und  
modifiziert werden kann, ohne daß dadurch der Rahmen  
der vorliegenden Erfindung verlassen wird.

---

10

15

Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit, insbesondere Bremsflüssigkeit, Verfahren zu ihrer  
Herstellung und ihre Verwendung

20

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit, insbesondere Brems-  
25 flüssigkeit, auf Basis einer handelsüblichen Bremsflüssigkeit  
mit üblichen Zusätzen,  
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß sie als  
schmierfähig machenden Zusatz enthält eine Kombination  
aus  
30 a) mindestens einem Metalldialkyldithiocarbamat und  
b) mindestens einem Metalldialkyldithiophosphat.

1        2.    Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie den schmierfähig machenden  
Zusatz in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere  
von 0,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der  
5        schmierfähigen Hydraulikflüssigkeit, enthält.

3.    Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit nach Anspruch 1  
oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in dem schmierfähig  
machenden Zusatz die Komponenten (a) und (b) im Gewichts-  
10        verhältnis a zu b von 1 : 1 bis 4 : 1, insbesondere von  
1 : 1 bis 7 : 3, vorliegen.

4.    Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit nach einem der  
Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich  
15        bei der Komponente (a) des schmierfähig machenden Zusat-  
zes um ein oder mehr Dialkyldithiocarbamate der Metalle  
Kupfer, Silber; Zink, Cadmium; Bor; Titan, Zirkonium, Zinn,  
Blei; Vanadin, Tantal, Antimon; Chrom, Molybdän, Wolfram;  
Mangan; Kobalt und Nickel, insbesondere Bor, Nickel, Kobalt,  
20        Mangan, Vanadin, Wolfram und Molybdän, handelt.

5.    Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit nach einem der  
Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich  
bei der Komponente (b) des schmierfähig machenden Zusat-  
25        zes um ein Dialkyldithiophosphat der Metalle Kupfer, Silber;  
Zink, Cadmium; Bor; Titan, Zirkonium, Zinn, Blei; Vanadin,  
Tantal, Antimon; Chrom, Molybdän, Wolfram; Mangan; Kobalt  
und Nickel, insbesondere Zink, Nickel, Molybdän, Wolfram,  
Titan, Vanadin und Mangan, handelt.

30        6.    Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit nach einem der  
Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den  
Komponenten (a) und (b) des schmierfähig machenden Zu-  
satzes die Alkylgruppe 4 bis 8 Kohlenstoffatome enthält.

35

1 7. Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Alkylgruppe  
um die Isobutylgruppe, die tert-Butylgruppe, die n- und  
iso-Amylgruppe, die n- und iso-Hexylgruppe, die n- und  
5 iso-Heptylgruppe oder die 2-Ethylhexylgruppe, insbesondere  
die Isobutyl-, n-Amyl- oder 2-Ethylhexylgruppe, handelt.

10 8. Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit nach einem der  
Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als  
Komponente (a) des schmierfähig machenden Zusatzes Bor-  
trisdiisobutyldithiocarbamat und/oder Bortrisdi-2-ethyl-  
hexyldithiocarbamat in Kombination mit Nickeltrisdiiso-  
butyldithiocarbamat, Nickeltrisdiamyldithiocarbamat, Nickel-  
trisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat, Mangan-, Vanadin-, Wolf-  
ram- und/oder Molybdäntetrakis-2-ethylhexyldithiocarbamat, enthält.

15 9. Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit nach einem der  
Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als  
Komponente (b) des schmierfähig machenden Zusatzes Zinkbis-  
di-2-ethylhexyldithiophosphat, Nickeltrisdi-2-ethylhexyl-  
20 dithiophosphat, Titan-tetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat,  
Vanadintetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Molybdän-  
tetrakis- oder Molybdänoxytetrakisdi-2-ethylhexyldithio-  
phosphat, Wolfram-tetrakis- oder Wolframoxytetrakisdi-2-  
ethylhexyldithiophosphat enthält.

25 10. Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit nach einem der  
Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei  
der handelsüblichen Bremsflüssigkeit um eine solche auf  
Polyglykolätherbasis handelt.

30 11. Schmierfähige Hydraulikflüssigkeit nach einem der  
Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als  
üblichen Zusatz ein oder mehrere Antioxidantien, Metall-  
desaktivatoren, Detergentien, Dispergiermittel und Anti-  
35 schaummittel enthält.

1 12. Verfahren zur Herstellung der schmierfähigen Hydraulikflüssigkeit, insbesondere Bremsflüssigkeit, nach einem  
der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die  
5 vorgelegte handelsübliche Bremsflüssigkeit, die gegebenenfalls übliche Zusätze enthält, gegebenenfalls unter Druck, auf 100 bis 120°C erwärmt wird und unter Rühren innerhalb von 5 bis 60 min, vorzugsweise 10 min, das Metall-  
dialkyldithiocarbamat zugesetzt wird, dann unter weiterem  
Rühren bei einer Temperatur unter 100°C, vorzugsweise bei  
10 etwa 90°C, innerhalb von 2 bis 20 min, vorzugsweise 5 bis 10 min, ggf. ein oder mehrere weitere Metaldialkyldithiocarbamate zugesetzt werden und unter weiterem Rühren bei einer Temperatur von etwa 90°C innerhalb von 2 bis 20 min, vorzugsweise 5 bis 10 min, das Metaldialkyldithiophosphat zugesetzt  
15 wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Metaldialkyldithiocarbamat Nickeltrisdi-  
isobutyldithiocarbamat, Nickeltrisdi-n-amyldithiocarbamat,  
20 Nickeltrisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat, Mangan-, Vanadin-, Wolfram- und/oder Molybdäntetrakis-2-ethylhexyldithiocarbamat und ggf. als weiteres Metaldialkyldithiocarbamat Bortrisdi-2-ethylhexyldithiocarbamat verwendet wird.

25 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Metaldialkyldithiophosphat Zinkbisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Nickeltrisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Titan-tetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Vanadin-tetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Molybdäntetrakis-  
30 oder Molybdänoxytetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat, Wolfram-tetrakis- und/oder Wolframoxytetrakisdi-2-ethylhexyldithiophosphat verwendet wird.

15. Verwendung der schmierfähigen Hydraulikflüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Arbeitsflüssigkeit  
35 für die Zentralhydraulik, insbesondere als Bremsflüssigkeit, für die Servolenkung, die Zentralverriegelung, die Federungshydraulik, die Niveauregulierungs- und Lüfterhydraulik, bei Kraftfahrzeugen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 88/00042

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl. <sup>4</sup> : C10M 141/10; C10M 169/04; //(C10M 141/10, 135:18, 137:10) (C10M 169/04, 107:02, 107:34, 107:52, 135:18, 137:10) ./.				
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>				
Classification System	Classification Symbols			
Int.Cl. <sup>4</sup>	C 10 M			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>				
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>				
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>		
X	GB, A, 1163078 (R.T. VANDERBILT COMPANY) 4 September 1969, see page 1, line 60 - page 2, line 80; page 5, example 7; table VII; claims 1-3,7	1-7,10,11, 15		
A	--	13,14		
X	US, A, 4178258 (A.G. PAPAY) 11 December 1979, see the whole document	1-7,9,11		
A	--	13,14		
X	DE, A, 2806133 (HOECHST) 16 August 1979, see page 6, line 24 - page 7, line 16; page 9, lines 10-15; page 11, line 1 - page 12, line 12; page 13, line 7 - page 14, line 8; claims 1,3,4	1-7,9,10, 11		
P,X	US, A, 4648985 (P.W. THORSELL) 10 March 1987, see column 3, lines 15-52; column 6, line 54 - column 8, line 40; column 8, line 60 - column 9, line 39; claims 1-3,8-12	1-7,9,11		
	--	./.		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p><sup>10</sup> * Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p><sup>10</sup> * Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
<p><sup>10</sup> * Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>			
<b>IV. CERTIFICATION</b>				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
	25 May 1988 (25.05.88)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
EUROPEAN PATENT OFFICE				

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 88/00042

-2-

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. <sup>4</sup> : C 10 N 10:00, 40:04, 40:08		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>4</sup>		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	FR, A, 2126405 (E. FROESCHMANN) 6 October 1972, see page 1, line 35 - page 4, line 24; claims 1-3	4,5,9,13,14
	--	
A	FR, A, 2334745 (DOW CORNING CORPORATION) 8 July 1977, see page 1, lines 17-27; page 2, lines 1-15; page 3, line 38 - page 4, line 36; claims 1,3,6	1-7,11,15
-----		
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
23 March 1988 (23.03.88)		
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 8800042  
SA 20272

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 02/05/88. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 1163078	04-09-69	NL-A- 6805897	28-10-68
		FR-A- 1560161	14-03-69
		US-A- 3513094	19-05-70
		DE-A- 1769251	01-07-71
		BE-A- 714167	25-10-68
US-A- 4178258	11-12-79	Keine	
DE-A- 2806133	16-08-79	Keine	
US-A- 4648985	10-03-87	Keine	
FR-A- 2126405	06-10-72	NL-A- 7202417	28-08-72
		DE-A,C 2108780	26-10-72
		GB-A- 1373588	13-11-74
		US-A- 3840463	08-10-74
		US-A- 3925213	09-12-75
FR-A- 2334745	08-07-77	BE-A- 839860	22-09-76
		NL-A- 7601738	14-06-77
		DE-A,C 2607296	23-06-77
		GB-A- 1535265	13-12-78
		JP-A- 52071552	15-06-77
		SE-A- 7601358	11-06-77
		SE-B- 412597	10-03-80

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 88/00042

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. 4 C 10 M 141/10; C 10 M 169/04; //(C 10 M 141/10, 135:18, 137:10) (C 10 M 169/04, 107:02, 107:34, 107:52, 135:18, 137:10) ./.		
<b>II. RECHERCHIERTER SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem		Klassifikationssymbole
Int. Cl. 4	C 10 M	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	GB, A, 1163078 (R.T. VANDERBILT COMPANY) 4. September 1969, siehe Seite 1, Zeile 60 - Seite 2, Zeile 80; Seite 5, Beispiel 7; Tabel VII; Patentansprüche 1-3,7	1-7, 10, 11, 15
A	--	13, 14
X	US, A, 4178258 (A.G. PAPAY) 11. Dezember 1979, siehe das ganze Dokument	1-7, 9, 11, 13, 14
A	--	13, 14
X	DE, A, 2806133 (HOECHST) 16. August 1979, siehe Seite 6, Zeile 24 - Seite 7, Zeile 16; Seite 9, Zeilen 10-15; Seite 11, Zeile 1 - Seite 12, Zeile 12; Seite 13, Zeile 7 - Seite 14, Zeile 8; Patentansprüche 1, 3, 4	1-7, 9, 10, 11
P, X	US, A, 4648985 (P.W. THORSELL) 10. März 1987, siehe Spalte 3, Zeilen 15-52; Spalte 6, ./.	1-7, 9, 11
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
	25 MAY 1988	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	 <b>P.C.G. VAN DER PUTTEN</b>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

<p>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)<sup>5</sup></p> <p>Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC</p> <p>Int. Cl.<sup>4</sup> C 10 N 10:00, 40:04, 40:08</p>		
<p>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</p> <p>Recherchierter Mindeststoff<sup>7</sup></p> <p>Klassifikationssystem : Klassifikationssymbole</p> <p>Int. Cl.<sup>4</sup></p> <p>Recherchierte nicht zum Mindeststoff genorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup></p>		
<p>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></p> <p>Art* Kennzeichnung der Veröffentlichung<sup>11</sup>, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile<sup>12</sup> Betr. Anspruchs Nr.<sup>13</sup></p>		
	<p>Zeile 54 - Spalte 8, Zeile 40; Spalte 8, Zeile 60 - Spalte 9, Zeile 39; Patentansprüche 1-3, 8-12</p> <p>--</p> <p>A FR, A, 2126405 (E. FROESCHMANN) 6. Oktober 1972, siehe Seite 1, Zeile 35 - Seite 4, Zeile 24; Patentansprüche 1-3</p> <p>--</p> <p>A FR, A, 2334745 (DOW CORNING CORPORATION) 8. Juli 1977, siehe Seite 1, Zeilen 17-27; Seite 2, Zeilen 1-15; Seite 3, Zeile 38 - Seite 4, Zeile 36; Patentansprüche 1, 3, 6</p> <p>-----</p>	<p>4, 5, 9, 13, 14</p> <p>1-7, 11, 15</p>
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naneliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<p>IV. BESCHEINIGUNG</p>		
<p>Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</p> <p>23. März 1988</p>		<p>Absenddatum des internationalen Recherchenberichts</p>
<p>Internationale Recherchenbehörde</p> <p>Europäisches Patentamt</p>		<p>Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten</p>

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8800042

SA 20272

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 02/05/88  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A- 1163078	04-09-69	NL-A- 6805897	28-10-68
		FR-A- 1560161	14-03-69
		US-A- 3513094	19-05-70
		DE-A- 1769251	01-07-71
		BE-A- 714167	25-10-68
US-A- 4178258	11-12-79	Keine	
DE-A- 2806133	16-08-79	Keine	
US-A- 4648985	10-03-87	Keine	
FR-A- 2126405	06-10-72	NL-A- 7202417	28-08-72
		DE-A, C 2108780	26-10-72
		GB-A- 1373588	13-11-74
		US-A- 3840463	08-10-74
		US-A- 3925213	09-12-75
FR-A- 2334745	08-07-77	BE-A- 839860	22-09-76
		NL-A- 7601738	14-06-77
		DE-A, C 2607296	23-06-77
		GB-A- 1535265	13-12-78
		JP-A- 52071552	15-06-77
		SE-A- 7601358	11-06-77
		SE-B- 412597	10-03-80

EPO FORM P0473