

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 87810638.4

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 10 M 141/10**

/(C10M141/10,135:32,135:36,  
137:02,137:04,137:06,137:08,  
137:10),C10N30:06

⑱ Anmeldetag: 05.11.87

③① Priorität: 11.11.86 CH 4497/86

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
18.05.88 Patentblatt 88/20

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**  
**Klybeckstrasse 141**  
**CH-4002 Basel (CH)**

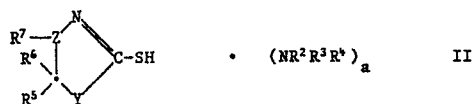
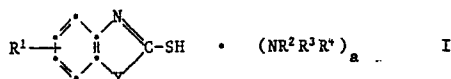
⑦② Erfinder: **Zinke, Horst, Dr.**  
**Berlinerweg 12**  
**D-6101 Ernsthofen (DE)**

**Schumacher, Rolf, Dr.**  
**Chemin de Combettaz 40**  
**CH-1723 Marly (CH)**

⑤④ **Hochtemperaturschmiermittel.**

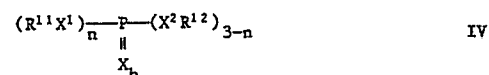
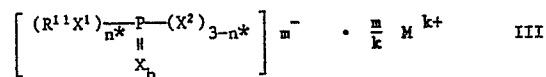
⑤⑦ Zusammensetzung enthaltend  
a) ein oder mehrere Schmiermittel oder Hydrauliköle auf der Basis von Mineralöl oder synthetischen Ölen und  
b) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittel- bzw. Hydraulikölzusammensetzung, eines Gemisches aus

1) mindestens einer Verbindung der Formel I oder II,



die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

2) mindestens einer Verbindung der Formeln III oder IV,



worin X, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, m, n, n<sup>\*</sup>, k, b sowie M die in Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

worin Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> sowie a

## Beschreibung

## Hochtemperaturschmiermittel

Die vorliegende Erfindung betrifft Schmiermittel- oder Hydraulikölzusammensetzungen enthaltend als Additive eine Mischung aus einem öllöslichen, gegebenenfalls benzokondensierten 5-Ring-Heterocyclus mit einer tautomeren 2-Mercapto-1,3-heteroatom-aza-Gruppe und einer Phosphorverbindung, sowie die Verwendung dieser Mischungen als Additive in Schmiermitteln oder Hydraulikölen.

Mineralischen und synthetischen Schmiermitteln werden üblicherweise Additive zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften zugesetzt. Zur Verbesserung der Verschleissseigenschaften werden den Schmiermitteln Hochdruck- und verschleissmindernde Additive zugefügt. An diese wird die Anforderung gestellt, dass sie nicht korrodierend auf die zu schmierenden Metallteile wirken und eine gute Hitzebeständigkeit aufweisen.

Weltweit werden verschiedene Typen von Zinkdialkyldithiophosphaten (ZDTP) als Verschleisschutzadditive eingesetzt.

Die Verwendung gegebenenfalls benzokondensierter 5-Ring-Heterocyclen mit einer tautomeren 2-Mercapto-1,3-heteroatom-aza-Gruppe und gegebenenfalls weiteren Stickstoffatomen im Ringsystem als Schmiermittelzusätze ist bekannt. Diese zeigen jedoch im allgemeinen, besonders bei höheren Temperaturen, nur ungenügende Verschleissseigenschaften.

So werden in der DE-A 2,605,655 Aminobenzthiazoldisulfide, wie z.B. Morpholinobenzthiazoldisulfid, in Kombination mit ZDTP als Schmieröl- bzw. Kraftstoff-Additive beschrieben.

In der US-A 3,966,623 wird die synergistische Mischung aus Mercaptobenzthiazol-Amin-Salzen mit 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazoldisulfiden als Korrosionsinhibitoren in Schmierölen beschrieben.

Ferner beschreibt die EP-A 150,957 die Verwendung von Mercaptobenzthiazol-Amin-Salz-Lösungen in überschüssigem Amin zur Verbesserung der antioxidativen und antikorrosiven Eigenschaften von Kraftübertragungsflüssigkeiten. Weiter sind aus der US-A 3,779,919 Rhodamin-Amin-Salz als Zusätze zur Verbesserung des Lasttragevermögens von synthetischen Turbinenölen bekannt.

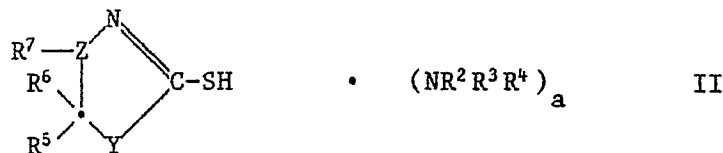
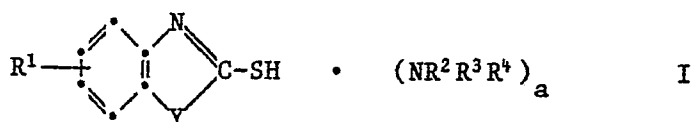
Es wurde nun gefunden, dass Mischungen aus öllöslichen 5-Ring-Heterocyclen, die eine tautomere 2-Mercapto-1,3-heteroatom-aza-Gruppe aufweisen und gegebenenfalls benzokondensiert sind, bzw. deren Aminsalzen mit verschiedenen Derivaten von Phosphorsäure-, Thio-, Dithio- oder Trithiophosphorsäureestern sowie von Phosphorigsäureestern besonders gute verschleissmindernde Eigenschaften, insbesondere bei höherer Temperatur, aufweisen bei gleichzeitig herabgesetztem P-Gehalt der Mischungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend

a) ein oder mehrere Schmiermittel oder Hydrauliköle auf der Basis von Mineralöl oder synthetischen Ölen und

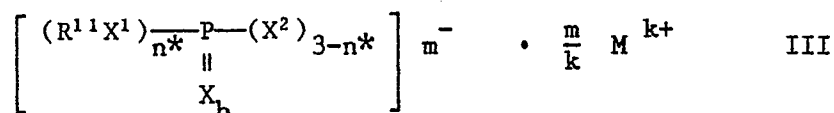
b) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittel- bzw. Hydraulikölzusammensetzung, eines Gemisches aus

1) mindestens einer Verbindung der Formel I oder II,

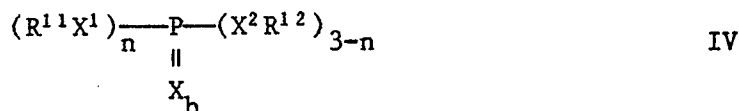


worin Y -O-, -S-, -NH- oder -NR<sup>9</sup>-, mit R<sup>9</sup> gleich C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, und Z -CR<sup>8</sup>- oder -N- sind, ferner R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Nitro, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch -OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyl, R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyl, oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen einen Rest -C(R<sup>10</sup>)=N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- bedeuten, wobei R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>17</sub>-Alkenyl ist; weiter R<sup>5</sup> Wasserstoff, -SH oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, R<sup>6</sup> Wasserstoff, R<sup>7</sup> Wasserstoff, oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> zusammen eine direkte Bindung, R<sup>8</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder Phenyl oder R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> zusammen carbonyl sowie a die Werte 0 oder 1 bis 2 darstellen und

2) mindestens einer Verbindung der Formeln III oder IV,



5



10

worin X, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel sind, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> gleich oder verschieden sind und je C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch -O-, -S- oder -C(O)O- unterbrochen ist, unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl das gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist, oder C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, ferner n die Zahlen 1, 2 oder 3, n\* die Zahlen 1 oder 2, m die Zahlen 1 oder 2, k die Zahlen 1 oder 2 und b die Zahlen 0 oder 1 bedeuten, wobei im Falle von n oder n\* gleich 2 oder n zusätzlich gleich 3, die Reste R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind oder zwei Reste R<sup>11</sup> zusammen mit den zwei Heteroatomen X<sup>1</sup> und dem P-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden können; weiter worin M ein k-wertiges Metallkation, ein Proton oder eine Verbindung HN<sup>13</sup>R<sup>14</sup>R<sup>15</sup> darstellt, wobei R<sup>13</sup> Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch -OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, R<sup>14</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl und R<sup>15</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl oder C<sub>18</sub>-Alkenyl bedeuten oder R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> zusammen einen Rest -C(R<sup>16</sup>)=N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- bilden und R<sup>16</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>17</sub>-Alkenyl ist, mit der Massgabe, dass, wenn m gleich 2 und k gleich 1 ist, zwei verschiedene Reste M möglich sind.

15

20

25

Stellen R<sup>1</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl dar, so handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl.

30

Stellen R<sup>10</sup> und R<sup>16</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub>-Alkyl dar, so handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl und Heptadecyl.

Stellen R<sup>5</sup> und R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl dar, so handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Heneicosyl und Docosyl.

35

Stellen R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl dar, so handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl, Tricosyl und Tetracosyl.

40

Stellen R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, dar, so handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Octacosyl und Triacosyl.

45

Stellen R<sup>2</sup> und R<sup>13</sup> hydroxysubstituiertes Alkyl dar, so handelt es sich um einfach oder mehrfach hydroxysubstituiertes Alkyl, wobei bei einfacher Substitution die Hydroxygruppe vorzugsweise terminal ist. Insbesondere handelt es sich um 2-Hydroxyethyl.

Stellen R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl dar, das durch -O-, -S- oder -C(O)O- unterbrochen ist, so kann das Heteroatom bzw. die C(O)O-Gruppe sich in jeder möglichen Position befinden, und der C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest kann einfach oder mehrfach unterbrochen sein, wobei die Unterbrechung sowohl durch gleiche oder verschiedene Heteroatome als auch durch C(O)O-Gruppen erfolgen kann. Bevorzugt ist eine Unterbrechung.

50

Stellen R<sup>10</sup> und R<sup>16</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>17</sub>-Alkenyl und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyl dar, so handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkenylreste, die eine oder mehrere, bevorzugt jedoch eine Doppelbindung enthalten, wie beispielsweise Vinyl, Allyl, n-Butenyl, 1,3-Butadienyl, i-Pentenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Tridecenyl, 2-Nonyl-2-butenyl, Tetradecenyl, Pentadecenyl, Hexadecenyl und 8-Heptadecenyl. Darüber hinaus können R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> als Alkenyl auch z.B. 2-Octadecenyl, Oleyl, Nonadecenyl, Eicosenyl, Heneicosenyl, Docosenyl, Tricosenyl und Tetracosenyl bedeuten. Bevorzugt sind 8-Heptadecenyl und Oleyl.

55

60

R<sup>1</sup> als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy kann z.B. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy oder n-Butoxy sein.

R<sup>1</sup> als C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Alkoxy-carbonyl enthält 1-24 Kohlenstoffatome im Alkylteil und kann z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl oder 2-Ethylhexyloxycarbonyl sein.

Stellen R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl bzw. Naphthyl dar, so können der Phenyl- bzw. Naphthylrest ein- oder mehrfach, bevorzugt jedoch ein- bis zweifach substituiert sein; bei C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl

65

handelt es sich beispielsweise um Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, geradkettiges oder verzweigtes Nonyl oder Dodecyl.

Stellen  $R^{11}$  und  $R^{12}$   $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl dar, so handelt es sich beispielsweise um Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl, vorzugsweise um Cyclohexyl.

Stellen  $R^{11}$  und  $R^{12}$  durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiertes  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl dar, so kann es sich um einfache oder mehrfache Substitution, bevorzugt jedoch um einfache Substitution, handeln; wie beispielsweise um Methylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl oder Propylcyclopentyl.

Stellen  $R^{11}$  und  $R^{12}$   $C_7$ - $C_{13}$ -Aralkyl dar, so handelt es sich beispielsweise um Benzyl, 1- oder 2-Phenethyl, 3-Phenylpropyl,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl, 2-Phenylisopropyl, 2-Phenylhexyl, Benzhydryl oder Naphthylmethyl, vorzugsweise jedoch um Benzyl.

Stellt M ein k-wertiges Metallkation dar, so handelt es sich, im Falle von k gleich 1, z.B. um  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  und, im Falle von k gleich 2, z.B. um  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Bevorzugtes Metallkation M ist jedoch  $Zn^{2+}$ .

Bevorzugt stellt a die Werte 0 oder 1 bis 1,25, besonders bevorzugt jedoch 0 oder 1,2 dar.

Bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formeln I oder II Y Sauerstoff oder Schwefel, insbesondere jedoch Schwefel bedeutet.

Ebenfalls bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I  $R^1$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und ganz besonders  $R^1$  Wasserstoff ist.

Weiter sind Zusammensetzungen bevorzugt, worin in den Verbindungen der Formel I  $R^1$  Wasserstoff und Y Schwefel bedeutet.

Zusätzlich von Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel II Z  $-CR^8$ - bedeutet.

Ebenfalls von Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel II  $R^6$  zusammen mit  $R^7$  eine direkte Bindung bedeuten, oder worin in den Verbindungen der Formel II  $R^5$  Wasserstoff oder  $-SH$ , insbesondere Wasserstoff bedeuten.

Weiter von Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formeln I oder II  $R^2$  Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch  $-OH$  substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl bedeutet; weiter solche, worin in den Verbindungen der Formeln I oder II  $R^3$  Wasserstoff,  $C_8$ - $C_{24}$ -Alkyl oder  $C_8$ - $C_{24}$ -Alkenyl bedeutet; oder worin in den Verbindungen der Formeln I oder II  $R^4$   $C_8$ - $C_{24}$ -Alkyl oder  $C_8$ - $C_{24}$ -Alkenyl bedeutet.

Besonders interessant sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formeln I oder II  $R^2$  Wasserstoff und  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander  $C_8$ - $C_{24}$ -Alkyl oder  $C_8$ - $C_{24}$ -Alkenyl sind; weiter solche, worin in den Verbindungen der Formeln I oder II  $R^2$  und  $R^3$  Methyl und  $R^4$   $C_8$ - $C_{24}$ -Alkyl oder  $C_8$ - $C_{24}$ -Alkenyl sind; oder solche, worin in den Verbindungen der Formeln I oder II  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff und  $R^4$   $C_8$ - $C_{24}$ -Alkyl oder  $C_8$ - $C_{24}$ -Alkenyl sind.

Bei den Resten  $R^3$  und  $R^4$  als  $C_8$ - $C_{24}$ -Alkyl handelt es sich bevorzugt um verzweigte  $C_8$ - $C_{24}$ -Alkylreste, insbesondere um solche, die tert.-C-Atome enthalten, und besonders bevorzugt um solche mit einem tert.-C-Atom in  $\alpha$ -Stellung zum N-Atom, an das sie gebunden sind. Handelt es sich beispielsweise bei  $NR^2R^3R^4$  um ein primäres Amin, so werden vorzugsweise Mischungen solcher Amine verwendet, wie sie im Handel unter der Bezeichnung "Primene" erhältlich sind. So lassen sich beispielsweise die Mischung "Primene<sup>®</sup>81-R" (hauptsächlich verzweigte Alkylamine mit 12 bis 15 C-Atomen) oder die Mischung "Primene<sup>®</sup>JM-T" (hauptsächlich verzweigte Alkylamine mit 18 bis 24 C-Atomen) einsetzen.

Ebenfalls interessant sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formeln I oder II  $R^2$  2-Hydroxyethyl und  $R^3$  zusammen mit  $R^4$  einen Rest  $-C(R^{10})=N-CH_2CH_2-$  bedeuten, wobei  $R^{10}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{17}$ -Alkyl oder  $C_2$ - $C_{17}$ -Alkenyl, vorzugsweise jedoch  $C_8$ - $C_{17}$ -Alkyl oder  $C_8$ - $C_{17}$ -Alkenyl, bedeuten.

Eine weitere Ausführungsform stellen Zusammensetzungen dar, worin in den Verbindungen der Formeln III oder IV  $R^{11}$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch  $-O-$ ,  $-S-$  oder  $-C(O)O-$  unterbrochen ist, oder unsubstituiertes oder durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, insbesondere  $C_8$ - $C_{12}$ -Alkyl, substituiertes Phenyl oder Naphthyl; Cyclohexyl oder Benzyl bedeutet, wobei  $R^{11}$  bevorzugt  $C_3$ - $C_{12}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch  $-C(O)O-$  unterbrochen ist, oder Phenyl bzw. Nonylphenyl ist.

Eine zusätzliche Ausführungsform stellen Zusammensetzungen dar, worin in den Verbindungen der Formeln III oder IV  $R^{12}$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch  $-O-$ ,  $-S-$ , oder  $-C(O)O-$  unterbrochen ist, oder unsubstituiertes oder durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, insbesondere  $C_8$ - $C_{12}$ -Alkyl, substituiertes Phenyl oder Naphthyl; Cyclohexyl oder Benzyl bedeutet, wobei  $R^{12}$  bevorzugt  $C_3$ - $C_{12}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch  $-C(O)O-$  unterbrochen ist, oder Phenyl bzw. Nonylphenyl ist.

Auch von Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formeln III oder IV X Sauerstoff bedeutet, weiter solche, worin in den Verbindungen der Formeln III oder IV  $X^1$  und  $X^2$  Sauerstoff bedeuten, oder solche, worin in den Verbindungen der Formeln III oder IV X und  $X^2$  Schwefel und  $X^1$  Sauerstoff bedeuten.

Weiter von Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel III M ein Proton,  $Zn^{2+}$  oder  $HN^+(R^{13})(R^{14})(R^{15})$  bedeutet.

Von besonderem Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel III X und  $X^2$  Schwefel,  $X^1$  Sauerstoff,  $R^{11}$   $C_3$ - $C_8$ -Alkyl,  $n^* = 2$ ,  $m = 1$  und M  $Zn^{2+}$  bedeuten; oder solche, worin in den Verbindungen der Formel III X,  $X^1$  und  $X^2$  Sauerstoff,  $R^{11}$   $C_2$ - $C_6$ -Alkyl,  $n^* = 1$  oder 2,  $m = 2$  oder 1 bedeuten, und M im Fall von  $m = 1$ ,  $HN^+(R^{13})(R^{14})(R^{15})$ , und im Fall von  $m = 2$ ,  $HN^+(R^{13})(R^{14})(R^{15})$  oder ein Proton

bedeutet, mit der Massgabe, dass höchstens ein Rest M ein Proton ist, wobei vorzugsweise R<sup>13</sup> Wasserstoff sowie R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> unabhängig voneinander C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl sind.

Von zusätzlichem Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formeln III oder IV X Schwefel bedeutet, weiter solche, worin in den Verbindungen der Formeln III oder IV X Schwefel und X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> Sauerstoff bedeuten; oder solche, worin in den Verbindungen der Formeln III oder IV X Sauerstoff und X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> Schwefel bedeuten. 5

Weiter interessant sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel III, R<sup>13</sup> 2-Hydroxyethyl und R<sup>14</sup> zusammen mit R<sup>15</sup> einen Rest -C(R<sup>16</sup>)=N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- bedeuten, wobei R<sup>16</sup> vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>17</sub>-Alkyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>17</sub>-Alkenyl bedeutet.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin das Gemisch b) aus 1) einer Verbindung der Formeln I oder II und 2) einer Verbindung der Formel III besteht. 10

Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formeln I oder II a den Wert 0 hat, Y Schwefel oder Sauerstoff, bevorzugt jedoch Schwefel, und in Formel I R<sup>1</sup> Wasserstoff bedeuten und in den Verbindungen der Formel III X, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> Sauerstoff, R<sup>11</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, n\* die Zahlen 1 oder 2, m die Zahlen 2 oder 1 bedeuten und M im Fall von m = 1, HN(R<sup>13</sup>)(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>) und im Fall von m = 2, HN(R<sup>13</sup>)(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>) oder ein Proton bedeutet, mit der Massgabe, dass höchstens ein Rest M ein Proton ist. 15

Ebenfalls besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formeln I oder II a den Wert 1 bis 1,25 hat, Y Schwefel oder Sauerstoff, bevorzugt jedoch Schwefel, und in Formel I R<sup>1</sup> Wasserstoff bedeuten und in den Verbindungen der Formel III X und X<sup>2</sup> Schwefel, X<sup>1</sup> Sauerstoff, R<sup>11</sup> C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, n\* die Zahl 2, m die Zahl 1 und M Zn<sup>2+</sup> bedeuten. 20

Ganz besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin das Gemisch b) aus 1) einer Verbindung der Formel I und 2) einer Verbindung der Formel III besteht.

Speziell bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I a den Wert 1 bis 1,25 hat, Y Schwefel, R<sup>1</sup> Wasserstoff, R<sup>2</sup> Wasserstoff, R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl und R<sup>4</sup> C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl bedeuten und in den Verbindungen der Formel III X und X<sup>2</sup> Schwefel, X<sup>1</sup> Sauerstoff, R<sup>11</sup> C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, n\* die Zahl 2, m die Zahl 1 und M Zn<sup>2+</sup> bedeuten. 25

Die Komponenten der erfindungsgemäss einsetzbaren Gemische b) sind bekannt. Die heterocyclischen Verbindungen sind kommerziell erhältlich, oder durch allgemein bekannte Methoden der organischen Chemie aus käuflichen Produkten leicht herzustellen. Ihre Aminsalze werden in üblicher Weise durch Zugabe des entsprechendenamins (Salzbildung) erhalten. Dabei kann das Amin auch im Ueberschuss eingesetzt werden (a > 1). Die Herstellung der Phosphor-Verbindungen ist beispielsweise in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Band 12, Teil 2, 4. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1964, auf den Seiten 53-77, 143-210, 226-274, 299-376 sowie 587-748 beschrieben. Ihre Aminsalze werden analog zu denen der heterocyclischen Verbindungen hergestellt. 30

Die Herstellung der Gemische b) erfolgt nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch einfaches Mischen. So kann z.B. 2-Mercaptobenzthiazol in ein handelsübliches Aminphosphat (Phosphorsäuremono-/diester Amin-Salze) eingearbeitet werden. 35

Die Gemische b) sind von flüssiger Beschaffenheit, jedoch von unterschiedlicher Viskosität. Sie sind als ausgezeichnete Verschleisschutz-Additive für Schmiermittel und Hydrauliköle, vorzugsweise für Schmiermittel, hervorragend geeignet. Insbesondere bei hohen Temperaturen entfalten die erfindungsgemässen Gemische ihre volle Wirksamkeit. 40

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb die Verwendung von Gemischen aus 1) mindestens einer Verbindung der Formeln I oder II und 2) mindestens einer Verbindung der Formeln III oder IV als verschleissmindernde Zusätze zu Schmiermitteln oder Hydraulikölen.

Die Gemische b) sind in Schmiermitteln und Hydraulikölen in ausreichender Menge löslich und werden in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt in einer Konzentration von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittel- bzw. Hydraulikölzusammensetzung, eingesetzt. 45

Das Verhältnis von 1):2) beträgt z.B. von 10:1 bis zu 1:10, bevorzugt von 5:1 bis zu 1:10 besonders bevorzugt von 2:1 bis zu 1:5, insbesondere von 1:1 bis zu 1:3.

Die Gemische können als solche dem Schmiermittel zugefügt werden, oder es können die Komponenten wie z.B. 2-Mercaptobenzthiazol-Amin-Salze und die Phosphorverbindung getrennt hergestellt und dem Schmiermittel bei der Formulierung getrennt zugesetzt werden. Bei hochviskosen Gemischen bietet die Verdünnung mit z.B. einem entsprechenden Grundöl eine günstige Konfektionsform. 50

Die in Frage kommenden Schmiermittel bzw. Hydrauliköle sind dem Fachmann geläufig und z.B. im "Schmiermittel Taschenbuch" (Hüthig Verlag, Heidelberg, 1974) resp. in "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie" Bd. 13, Seiten 85-94 (Verlag Chemie, Weinheim, 1977) beschrieben. 55

Besonders geeignet sind neben Mineralölen z.B. Poly- $\alpha$ -olefine, Schmiermittel auf Esterbasis, Phosphatester, Glykole, Polyglykole und Polyalkylenglykole.

Die Schmiermittel können zusätzlich andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um die Grundeigenschaften von Schmierstoffen und Hydraulikölen noch weiter zu verbessern; dazu gehören Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunktniedriger, Dispergiermittel, Detergentien, Hochdruck-Zusätze sowie andere Verschleisschutz-Additive. 60

Beispiele für phenolische Antioxidantien1. Alkylierte Monophenole

- 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol  
 5 2,6-Di-tert-butylphenol  
 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol  
 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol  
 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol  
 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol  
 10 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol  
 2-( $\alpha$ -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol  
 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol  
 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol  
 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol  
 15 o-tert-Butylphenol

2. Alkylierte Hydrochinone

- 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol  
 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon  
 20 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon  
 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol

3. Hydroxylierte Thiodiphenylether

- 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol)  
 25 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol)  
 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol)  
 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol)

4. Alkyliden-Bisphenole

- 30 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol)  
 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol)  
 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)-phenol]  
 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol)  
 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol)  
 35 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)  
 2,2'-Ethyliiden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)  
 2,2'-Ethyliiden-bis-(6-tert-butyl-4-iso-butylphenol)  
 2,2'-Methylen-bis-[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonylphenol]  
 2,2'-Methylen-bis-[6-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol]  
 40 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol)  
 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol)  
 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan  
 2,6-Di-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol  
 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercatobutan  
 45 Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat]  
 Di-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien  
 Di-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat.

5. Benzylverbindungen

- 50 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol  
 Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid  
 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester  
 Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiol-terephthalat  
 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat  
 55 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat  
 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-di-octadecylester  
 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester Calcium-salz.

6. Acylaminophenole

- 60 4-Hydroxy-laurinsäureanilid  
 4-Hydroxy-stearinsäureanilid  
 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin  
 N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

7. Ester der  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit

Methanol Diethylenglycol

Octadecanol Triethylenglycol

1,6-Hexandiol Pentaerythrit

Neopentylglycol Tris-hydroxyethyl-isocyanurat

Thiodiethylenglycol Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid

5

8. Ester der  $\beta$ -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit

Methanol Diethylenglycol

Octadecanol Triethylenglycol

1,6-Hexandiol Pentaerythrit

Neopentylglycol Tris-hydroxyethyl-isocyanurat

Thiodiethylenglycol Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid

10

15

9. Amide der  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure,

wie z.B.

N,N'-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin

N,N'-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin

N,N'-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

20

Beispiele für aminische Antioxidantien:

N,N'-Di-isopropyl-p-phenyldiamin

N,N'-Di-sec-butyl-p-phenyldiamin

N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenyldiamin

N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenyldiamin

N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenyldiamin

N,N'-Diphenyl-p-phenyldiamin

N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenyldiamin

N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenyldiamin

N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenyldiamin

N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenyldiamin

N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenyldiamin

4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin

N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenyldiamin

Diphenylamin

4-Isopropoxy-diphenylamin

N-Phenyl-1-naphthylamin

N-Phenyl-2-naphthylamin

octyliertes Diphenylamin

4-n-Butylaminophenol

4-Butyrylamino-phenol

4-Nonanoylamino-phenol

4-Dodecanoylamino-phenol

4-Octadecanoylamino-phenol

Di-(4-methoxy-phenyl)-amin

2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol

2,4'-Diamino-diphenylmethan

4,4'-Diamino-diphenylmethan

N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan

1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan

1,2-Di-(phenylamino)-propan

(o-Tolyl)-biguanid

Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin

tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamine

Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl-/tert-Octyldiphenylaminen.

25

30

35

40

45

50

55

Beispiele für Metallpassivatoren sind:

für Kupfer, z.B.:

Triazol, Benzotriazol und deren Derivate, Salicyliden-propyldiamin

Salze von Salicylaminoguanidin.

60

65

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

- a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z.B.:  
N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Dodecenylnbernsteinsäure-anhydrid, Alkenyl-bernsteinsäure-Halbester, 4-Nonylphenoxy-essigsäure.
- b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:  
I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Amin-Salze von organischen und anorganischen Säuren, z.B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate.  
II. Heterocyclische Verbindungen, z.B.:  
Substituierte Imidazoline und Oxazoline.
- c) Phosphorhaltige Verbindungen, z.B.:  
Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern.
- d) Schwefelhaltige Verbindungen, z.B.:  
Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind:

Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polybutene, Olefin-Copolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere.

Beispiele für Stockpunkterniedriger sind:

Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispergiermittel/Tenside sind:

Polybutenylnbernsteinsäure-imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für Verschleisschutz-Additive sind:

Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte pflanzliche Öle, Zinkdialkyldithiophosphate, Tritolyl-phosphate, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldisulfide.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiele 1-9:

Die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Aminsalze werden durch Zusammengeben entsprechender molarer Anteile der heterocyclischen Mercaptoverbindung mit einem Amin erhalten.



Tabelle 1

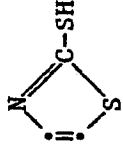
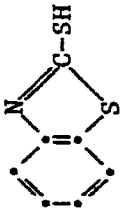
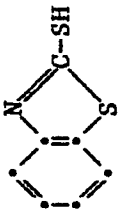
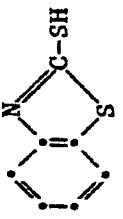
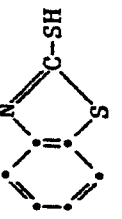
Beispiel	Heterocyklische Mercaptoverbindung	Amin	Molverhältnis SH-Verbindung zu Amin	Physikalische Daten 20 Fp. / $n_D$
1		$\text{H}_2\text{N-tert.}-\text{C}_{12}/_{14}\text{H}_{25}/_{29}$ <sup>1)</sup>	1:1,2	dunkle viskose Flüssigkeit
2		$\left[ \text{HN}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \right]_2$	1:1,2	Fp. 52-55°C
3		$\text{H}_2\text{N-tert.}-\text{C}_{12}/_{14}\text{H}_{25}/_{29}$ <sup>1)</sup>	1:1,2	1,5713
4		$\text{H}_2\text{N-tert.}-\text{C}_{18}/_{22}\text{H}_{37}/_{45}$ <sup>2)</sup>	1:1,2	1,5379
5		$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	1:1,2	Fp. 47-52°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel	Heterocyklische Mercaptoverbindung	Amin	Molverhältnis SH-Verbindung zu Amin	$n_D^{20}$
6		$\text{H}_2\text{N-tert.}-\text{C}_{12}/_{14}\text{H}_{25}/_{29}$ <sup>1)</sup>	1:1,2	1,5440
7		$\text{H}_2\text{N-tert.}-\text{C}_{18}/_{24}\text{H}_{37}/_{45}$ <sup>2)</sup>	1:1,2	1,5443
8		$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{C} \begin{array}{l} \text{N-CH}_2 \\ \text{N-CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	1:1,2	1,5569
9		$\text{HN}-[\text{C}_{13}\text{H}_{27}]_2$	1:1,2	1,5297

1) Primene®81-R (Rohm und Haas)

2) Primene®JM-T (Rohm und Haas)

Beispiele 10-14:

Analog zu den Beispielen 1-9 werden die in Tabelle 2 angegebenen Gemische durch Zugabe einer entsprechenden Phosphorverbindung zu einer heterocyklischen Mercaptoverbindung erhalten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Beispiel	Heterocyklische Mercaptoverbindung	P-Verbindungen	Mischungsverhältnis	$n_D^{20}$
10	2-Mercaptobenz-thiazol	Phosphorsäuremono-/dihexylester/ Tetramethylnonylamine <sup>3)</sup>	1:3	1,5240
11	2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol	Phosphorigsäuredioctylester	1:9	1,4645
12	2-Mercapto-4-methyl-1,3-thiazol	Thiophosphorsäure-0,0-diisopropyl-S-carbohexoximethylester	1:9	1,4790
13	2-Mercaptobenz-thiazol	Phosphorigsäuremono-/dinonyl-phenylester/N-Di-2-ethylhexylamin	15:85	1,5362
14	3-Mercapto-4-methyl-1,2,4-triazol	Phosphorigsäure-dibutylester	1:9	1,4415

3) CAS-Registry No. 80939-62-4

Beispiele 15-24:

Durch Zugabe von Verbindungen der Tabelle 1 zu Phosphorverbindungen werden die in Tabelle 3 angegebenen Gemische hergestellt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

Beispiel	Produkt gemäss Beispiel	P-Verbindung	Weitere Additive	Mischungsverhältnis	$n_D^{20}$
15	3	Dithiophosphorsäure-0,0-diisopropyl-S-2-carboethoxyethyl ester	-	1:1	1,5318
16	9	Phosphorsäuremono-/dihexylester/ Tetramethylnonylamine <sup>3)</sup>	-	1:1	1,4952
17	4	Zinkdialkylthiophosphat (ZDTP)	Antioxidans <sup>4)</sup>	2:3:2	1,5404
18	4	Trithiophosphorsäure-S,S,S-tris-carbo-2-ethylhexoxymethyl ester	Antioxidans <sup>4)</sup>	2:1:1	1,5366
19	4	Trithiophosphorsäure-S,S,S-tris-carbo-2-ethylhexoxymethyl ester	Antioxidans <sup>4)</sup>	1:1:1	1,5357
20	8	Phosphorigsäuredioctylester	-	1:1	1,4992
21	5	Phosphorigsäuredioctylester	-	1:1	1,5044
22	9	Triphenylthionophosphat	-	1:1	
23	3	Phosphorsäuremono-/dihexylester/ Tetramethylnonylamine <sup>3)</sup>	-	1:1	
24	3	Zinkdialkylthiophosphat (ZDTP)	-	1:1.5	

3) CAS-Registry No. 80939-62-4

4) Gemisch aus mono- und dialkylierten tert.-Butyl-/tert.-Octyldiphenylaminen.

Beispiel 25:

Die Gemische b) werden in einem Shell-4-Kugel-Apparat in einem paraffinischen Basisöl gemäss DIN 51350 Teil 3 bei verschiedenen Belastungen geprüft. Als Mass für den Verschleiss dient der Verschleissmarken-Durchmesser WSD (Wear Scar Diameter).

Test	Beispiel Nr.	Konz. [%]	Belastung	Zeit [min]	WSD [mm]
1	16	1	1000	5	0,71
2	16	1	1300	10	0,47
3	22	1	1300	5	1,9
4	22	1	800	5	0,83

Beispiel 26:

Die Verschleisschutzwirkung wird mit einem kommerziellen Schwing-Reib-Verschleissgerät (SRV-Gerät) der Firma Optimol GmbH, München bestimmt. (R. Schumacher et al. ASLE Transaction 26, 1(1983), 94-101).

Dieses Gerät basiert auf dem folgenden Prinzip: Eine Stahlkugel (100 Cr 6), auf die eine Kraft  $F_N$  wirkt, oszilliert auf einem Stahlzylinder. Die Kugel ist in einer Halterung fixiert und führt demnach eine oszillierende Gleitbewegung aus. Die Horizontal- und Vertikalkraft wird durch einen piezoelektrischen Kraftaufnehmer bestimmt. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen beträgt die maximale Herz'sche Normalspannung 2740 N/mm<sup>2</sup>, die maximale Schubspannung 850 N/mm<sup>2</sup>. Kugel und Zylinder sind aus demselben Werkzeugstahl hergestellt worden.

Einige Tropfen Öl, welche die zu untersuchende Verbindung gelöst enthält, werden zwischen Zylinder und Kugel aufgebracht. Die folgenden Testbedingungen werden gewählt:

Last: 200 N, Frequenz: 50 Hz, Amplitude: 1000  $\mu$ ,

Temperature: 130°C-150°C, Prüfzeit: 2 h.

Prüföl: Polyalphaolefin ISO VG 100, S-Gehalt <1,5 ppm.

Zur Charakterisierung des Verschleisses wird mit einem Tastschnittgerät (Talysurf der Firma Rank Taylor Hobson, Leicester, England) ein Querprofil aufgenommen. Als Verschleissmass dient die integrierte Querprofilfläche. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um ein relatives Verschleissmass. Der wahre Verschleisswert berechnet sich durch Multiplikation mit dem Faktor  $F = 2 \times 10^{-4}$ .

Additiv	Konzentration [%]	Verschleiss: mm <sup>2</sup>	
		130°C	150°C
Beispiel 22	2	8,9	24,8

Beispiel 27:

Durchführung analog zu Beispiel 26.

Prüftemperaturen 100°C, 120°C, 150°C

Additiv	Konzentration [%]	Verschleiss: mm <sup>2</sup>		
		100°C	130°C	150°C
Beispiel 23	2	4,4	2,2	3,3

**Beispiel 28:**

Durchführung analog zu Beispiel 26.

Prüftemperaturen 130°C-150°C.

Prüföf I : Paraffinbasisches Grundöl ISO VG 32 mit handelsüblichen Zusätzen

0,75 % Zinkdialkyldithiophosphat (ZDTP)

11 % Detergens

6 % Viskositätsindexverbesserer

Prüföf II : Prüföf I + 0,5 % Beispiel 3

Prüföf II enthält somit als Gemisch b) Beispiel 34

Temperatur [°C]	Verschleiss: mm <sup>2</sup>	
	Prüföf I	Prüföf II
130	11,1	1,4
140	19,3	2,8
150	> 25,0	4,5

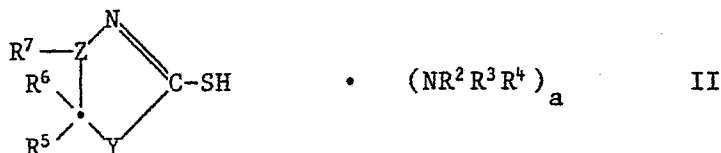
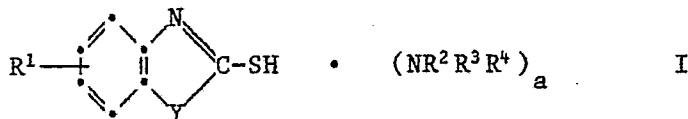
**Patentansprüche**

1. Zusammensetzung enthaltend

a) ein oder mehrere Schmiermittel oder Hydrauliköle auf der Basis von Mineralöl oder synthetischen Ölen und

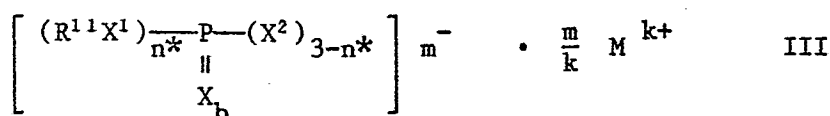
b) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittel- bzw. Hydraulikölzusammensetzung, eines Gemisches aus

1) mindestens einer Verbindung der Formel I oder II,

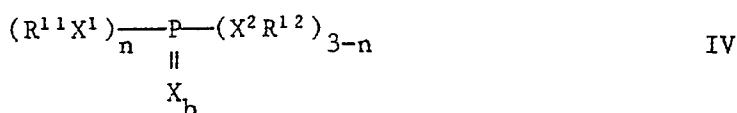


worin Y -O-, -S-, -NH- oder -NR<sup>9</sup>-, mit R<sup>9</sup> gleich C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, und Z -CR<sup>8</sup>- oder -N- sind, ferner R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Nitro, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch -OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyl, R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyl, oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen einen Rest -C(R<sup>10</sup>)=N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- bedeuten, wobei R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>17</sub>-Alkenyl ist; weiter R<sup>5</sup> Wasserstoff, -SH oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, R<sup>6</sup> Wasserstoff, R<sup>7</sup> Wasserstoff, oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> zusammen eine direkte Bindung, R<sup>8</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder Phenyl oder R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> zusammen Carbonyl sowie a die Werte 0 oder 1 bis 2 darstellen und

2) mindestens einer Verbindung der Formeln III oder IV,







5

worin X, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel sind, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> gleich oder verschieden sind und je C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch -O-, -S- oder -C(O)O- unterbrochen ist, unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl das gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist, oder C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, ferner n die Zahlen 1, 2 oder 3, n\* die Zahlen 1 oder 2, m die Zahlen 1 oder 2, k die Zahlen 1 oder 2 und b die Zahlen 0 oder 1 bedeuten, wobei im Falle von n oder n\* gleich 2 oder n zusätzlich gleich 3, die Reste R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind oder zwei Reste R<sup>11</sup> zusammen mit den zwei Heteroatomen X<sup>1</sup> und dem P-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden können;

10

15

weiter worin M ein k-wertiges Metallkation, ein Proton oder eine Verbindung HN<sup>+</sup>(R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>R<sup>15</sup>) darstellt, wobei R<sup>13</sup> Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch -OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, R<sup>14</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl und R<sup>15</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl oder C<sub>18</sub>-Alkenyl bedeuten oder R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> zusammen einen Rest -C(R<sup>16</sup>)=N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- bilden und R<sup>16</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>17</sub>-Alkenyl ist, mit der Massgabe, dass, wenn m gleich 2 und k gleich 1 ist, zwei verschiedene Reste M möglich sind.

20

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin in Formel I R<sup>1</sup> Wasserstoff und Y -S- bedeutet.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin in Formel II R<sup>6</sup> zusammen mit R<sup>7</sup> eine direkte Bindung bedeutet.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin in den Formeln I oder II R<sup>2</sup> Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch -OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet.

25

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin in den Formeln I oder II R<sup>2</sup> Wasserstoff und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander je C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyl sind.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin in den Formeln I oder II R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff und R<sup>4</sup> C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyl sind.

30

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin in den Formeln I oder II R<sup>2</sup> 2-Hydroxyethyl und R<sup>3</sup> zusammen mit R<sup>4</sup> einen Rest -C(R<sup>10</sup>)=N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- bedeuten.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin in den Formeln III oder IV R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch -O-, -S- oder -C(O)O- unterbrochen ist, oder unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; Cyclohexyl oder Benzyl bedeutet.

35

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin in den Formeln III oder IV R<sup>12</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch -O-, -S- oder -C(O)O- unterbrochen ist, oder unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl, Cyclohexyl oder Benzyl bedeutet.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin in Formel III M ein Proton, Zn<sup>2+</sup> oder HN<sup>+</sup>(R<sup>13</sup>)(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>) bedeutet.

40

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin in Formel III X und X<sup>2</sup> Schwefel, X<sup>1</sup> Sauerstoff, R<sup>11</sup> C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, n\* = 2, m = 1 und M Zn<sup>2+</sup> bedeuten.

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin in Formel III X, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> Sauerstoff, R<sup>11</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, n\* = 1 oder 2, m = 2 oder 1 bedeuten, und M, im Fall von m = 1, HN<sup>+</sup>(R<sup>13</sup>)(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>), und im Fall von m = 2, HN<sup>+</sup>(R<sup>13</sup>)(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>) oder ein Proton bedeutet, mit der Massgabe, dass höchstens ein Rest M ein Proton ist.

45

13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Gemisch b) aus 1) einer Verbindung der Formeln I oder II und 2) einer Verbindung der Formel III besteht.

14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 13, worin in den Verbindungen der Formeln I oder II a den Wert 0 hat, Y Schwefel oder Sauerstoff und in Formel I R<sup>1</sup> Wasserstoff bedeuten und in den Verbindungen der Formel III X, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> Sauerstoff, R<sup>11</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, n\* die Zahlen 1 oder 2, m die Zahlen 2 oder 1 bedeuten, und M, im Fall von m = 1, HN<sup>+</sup>(R<sup>13</sup>)(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>), und im Fall von m = 2, HN<sup>+</sup>(R<sup>13</sup>)(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>) oder ein Proton bedeutet, mit der Massgabe, dass höchstens ein Rest M ein Proton ist.

50

15. Zusammensetzung gemäss Anspruch 13, worin in den Verbindungen der Formeln I oder II a den Wert 1 bis 1,25 hat, Y Schwefel oder Sauerstoff und in Formel I R<sup>1</sup> Wasserstoff bedeuten und in den Verbindungen der Formel III X und X<sup>2</sup> Schwefel, X<sup>1</sup> Sauerstoff, R<sup>11</sup> C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, n\* die Zahl 2, m die Zahl 1 und M Zn<sup>2+</sup> bedeuten.

55

16. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Gemisch b) aus 1) einer Verbindung der Formel I und 2) einer Verbindung der Formel III besteht.

17. Zusammensetzung gemäss Anspruch 16, worin in den Verbindungen der Formel I a den Wert 1 bis 1,25 hat, Y Schwefel, R<sup>1</sup> Wasserstoff, R<sup>2</sup> Wasserstoff, R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl und R<sup>4</sup> C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl bedeuten und in den Verbindungen der Formel III X und X<sup>2</sup> Schwefel, X<sup>1</sup> Sauerstoff, R<sup>11</sup> C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, n\* die Zahl 2, m die Zahl 1 und M Zn<sup>2+</sup> bedeuten.

60

18. Verwendung eines Gemisches aus 1) mindestens einer Verbindung der Formeln I oder II und 2) mindestens einer Verbindung der Formeln III oder IV, nach Anspruch 1, als verschleissmindernde Zusätze

65

0 267 875

zu Schmiermitteln oder Hydraulikölen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65