

⑫

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑪ Anmeldenummer: 87810639.2

⑫ Anmeldetag: 06.11.87

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 10 M 135/34**

C 07 D 495/04, C 07 D 495/06  
 //(C07D495/04,339:00,339:00),  
 (C07D495/06,339:00,339:00)

⑭ Priorität: 12.11.86 CH 4521/86

⑮ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 15.06.88 Patentblatt 88/24

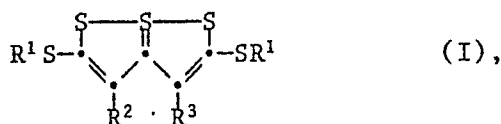
⑯ Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT

⑰ Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**  
 Klybeckstrasse 141  
 CH-4002 Basel (CH)

⑱ Erfinder: **Dubas, Henri, Dr.**  
 Rte de Pfaffenwil 23  
 CH-1723 Marly (CH)

## ⑳ **Schwefelhaltige Schmiermittelzusätze.**

㉑ Zusammensetzung, enthaltend ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und mindestens eine Verbindung der Formel I.



worin

beide R<sup>1</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Metallkation, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium, lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit 3 bis 7 Ring-C-Atomen, C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>-Arylalkyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylalkyl bedeuten, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl durch -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, -OR<sup>7</sup>, -SR<sup>7</sup>, -(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>R<sup>8</sup>, -C(O)OR<sup>9</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Acyloxy substituiert sein kann, worin R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, gegebenenfalls durch -OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentyl, R<sup>7</sup> ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes

C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl, R<sup>8</sup> ein Wasserstoffatom, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Acyl, und R<sup>9</sup> ein Wasserstoffatom, der um eine Hydroxylgruppe verminderte Rest eines einwertigen Alkohols, ein Metallkation oder primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium sind, m für eine ganze Zahl von 1 bis 6 und n für eine Zahl von 1 bis 20 stehen, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl darstellen, oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen -C<sub>p</sub>H<sub>2p</sub>-bedeuten, worin p für eine ganze Zahl von 2 bis 9 steht.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich als Verschleisschutzmittel sowie als Hockdruckzusätze für Schmiermittel und Hydraulikflüssigkeiten.

## Beschreibung

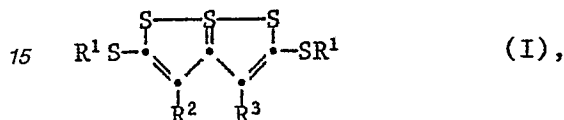
## Schwefelhaltige Schmiermittelzusätze

Die vorliegende Erfindung betrifft Schmiermittelzusätze, enthaltend substituierte Thio-thiophthenderivate, sowie neue substituierte Thio-thiophthenderivate.

Schmiermitteln werden im allgemeinen Additive zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften zugesetzt. Besondere Anforderungen in Bezug auf das Lasttragevermögen werden an Schmiermitteln zur Uebertragung grösserer Kräfte gestellt. Durch Zusatz von Hochdruck- und verschleissmindernden Additiven werden die ansonsten auftretenden negativen Erscheinungen stark reduziert.

In der DE-OS 2 242 637 sind mit Kohlenwasserstoffgruppen substituierte Thio-thiophthene beschrieben, die als Oxydationsinhibitoren in Schmiermitteln Verwendung finden.

Ein Gegenstand vorliegender Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und mindestens eine Verbindung der Formel I



20 worin

beide  $\text{R}^1$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Metallkation,  $\text{NH}_4^+$ , primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium, lineares oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{24}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit 3 bis 7 Ring-C-Atomen,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{16}$ -Aryl oder  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{40}$ -Alkyl bedeuten, wobei das  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{24}$ -Alkyl durch  $-\text{NR}^4\text{R}^5$ ,  $-\text{NR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ ,  $-\text{OR}^7$ ,  $-\text{SR}^7$ ,  $-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{R}^8$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^9$ , oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Acyloxy substituiert sein kann, worin  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, gegebenenfalls durch  $-\text{OH}$  substituiertes,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl oder  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentyl,  $\text{R}^7$  ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl,  $\text{R}^8$  ein Wasserstoffatom,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Acyl, und  $\text{R}^9$  ein Wasserstoffatom, der um eine Hydroxylgruppe verminderte Rest eines einwertigen Alkohols, ein Metallkation,  $\text{NH}_4^+$  oder primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium sind, m für eine ganze Zahl von 1 bis 6 und n für eine Zahl von 1 bis 20 stehen,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl darstellen, oder  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  zusammen  $-\text{C}_p\text{H}_{2p}$ -bedeuten, worin p für eine ganze Zahl von 2 bis 9 steht.

Stellt  $\text{R}^1$  ein Metallkation dar, so handelt es sich vorzugsweise um ein Alkali-, Erdalkali- oder Uebergangsmetallkation. Unter den Uebergangsmetallkationen sind besonders  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  bevorzugt. Unter den Alkali- und Erdalkalimetallkationen sind  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  bevorzugt. In einer bevorzugten Untergruppe stellen beide  $\text{R}^1$  H,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  dar.

$\text{R}^1$  in der Bedeutung von primärem, sekundärem und quaternärem Ammonium kann 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome enthalten. Die N-Atome können mit gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiertem, linearem oder verzweigtem  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl, gegebenenfalls  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl substituiertem Cycloalkyl oder Cycloalkyl- $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -alkyl mit 4 bis 7 Ring-C-Atomen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl substituiertem Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl, oder durch gegebenenfalls  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl substituiertem Tri- oder Tetramethylen oder 3-Oxapentyl, substituiert sein. Bevorzugt entsprechen beide  $\text{R}^1$  in Formel I in der Bedeutung von Ammonium den Formeln  $\text{R}^{10}\text{N}^+\text{H}_3$ ,  $\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{N}^+\text{H}_2$ ,  $\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{N}^+\text{H}$  oder  $\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{N}^+$  worin  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{13}$  unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiertes, lineares oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl, besonders  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl und insbesondere  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl sind. In wässrigen oder wässrig-organischen Substraten werden zweckmässig aus Gründen der Löslichkeit solche Ammoniumverbindungen verwendet, in denen  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{13}$  gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl darstellen. In organischen Substraten werden zweckmässig solche Ammoniumverbindungen verwendet, in denen das N-Atom durch wenigstens eine langkettige, z.B. 6-20 C-Atome enthaltende Alkylgruppe substituiert ist. Eine bevorzugte Gruppe solcher Ammoniumverbindungen ist jene, worin in den zuvor angegebenen Formeln  $\text{R}^{10}$  lineares oder verzweigtes  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl und  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{13}$  lineares oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl sind.

Einige Beispiele für  $\text{R}^1$  in der Bedeutung von Ammonium sind: Methyl-, Ethyl-, n- und i-Propyl-, n-, i- und t-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Eicosyl-, Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, Dimethyl-, (Methyl)(Ethyl)-, Diethyl-, Dihydroxyethyl-, Dibutyl-, (Methyl)(Butyl)-, (Methyl)(Hexyl)-, (Methyl)(Dodecyl)-, (Methyl)(Octadecyl)-, Trimethyl-, Triethyl-, Trihydroxyethyl-, Tri-n-butyl-, (Hexyl)(Dimethyl)-, (Octyl)(Dimethyl)-, (Dodecyl)(Dimethyl)-, (Octadecyl)(Dimethyl)-, Tetramethyl-, Tetraethyl-, Tetra-butyl-, (Trimethyl)ethyl-, (Dimethyl)(Dibutyl)-, (Trimethyl)(Hexyl)-, (Trimethyl)(Dodecyl)-, (Trimethyl)(Octadecyl)-, Cyclohexyl-, (Cyclohexyl)(Dimethyl)-, Cyclohexyl(Trimethyl)-, (Cyclohexyl)methyl-, (Methylphenyl)-, (Phenyl)(Dimethyl)-, (Methylbenzyl)-, (Methyl)(Benzyl)-, (Benzyl)Dimethyl-, (Dimethylbenzyl)-, (Nonylphenyl)-, (Decylphenyl)-, (Dodecylphenyl)-, (Octadecylphenyl)-, (Decylphenyl)(Dimethyl)ammonium.

Stellt  $\text{R}^1$  unsubstituiertes Alkyl dar, so handelt es sich bevorzugt um lineares oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -

besonders C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>- und ganz besonders C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl. Beispiele für Alkyl sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, n-Pentyl, 2-Methylbut-1-yl, n-Hexyl-, 2-Methylpent-1-yl, 2-Ethylpent-1-yl, n-Heptyl, 2-n-Propylhept-1-yl, n-Octyl, 2-Ethylhex-1-yl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl und Eicosyl.

R<sup>1</sup> in der Bedeutung von Alkyl, bevorzugt Phenylalkyl, enthält besonders 7 bis 12 C-Atome und stellt besonders Benzyl, 1-Phenyleth-2-yl, 1-Phenyleth-1-yl, 1-Phenyl-prop-1-, -2- oder -3-yl dar. 5

Stellt R<sup>1</sup> Alkaralkyl dar, so ist dessen Arylgruppe bevorzugt Phenyl und dessen Alkylengruppe bevorzugt 1,1- oder 1,2-Ethylen und besonders Methylen. Bevorzugt enthält das Alkaralkyl 1 bis 3, besonders 1 oder 2 Alkylgruppen, die vorzugsweise 1 bis 20, besonders 1 bis 12 C-Atome enthalten und linear oder verzweigt sein können. Insbesondere stellt R<sup>1</sup> als Alkaralkyl Mono- oder Dialkylbenzyl mit 8 bis 20 C-Atomen dar. Beispiele für Alkaralkyl sind Methylbenzyl, 1-(Methylphenyl)eth-2-yl, Dimethylbenzyl, Ethylbenzyl, n- oder i-Propylbenzyl, n- oder t-Butylbenzyl, Di-t-butylbenzyl, Hexylbenzyl, Octylbenzyl, Methylbutylbenzyl, Nonylbenzyl, Dioctyl- oder Dinonylbenzyl, Decylbenzyl, Dodecylbenzyl, Hexadecylbenzyl, Octadecylbenzyl. 10

Stellt R<sup>1</sup> Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl dar, so handelt es sich bei den Cycloalkylgruppen bevorzugt um Cyclopentyl und besonders Cyclohexyl. Die Alkylengruppe im Cycloalkylalkyl ist bevorzugt Ethylen und besonders Methylen. Sofern die Cycloalkylgruppen durch Alkyl substituiert sind, enthält das Alkyl vorzugsweise 1 bis 12 und besonders 1 bis 6 C-Atome. Das Alkyl kann linear oder verzweigt sein. Einige Beispiele sind Methyl-, Dimethyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl, Decylcyclohexyl- oder -cyclopentyl, (Methylcyclohexyl)methyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl. 15

R<sup>1</sup> kann als Alkyl wie zuvor definiert substituiert sein. Für diesen Fall enthält das Alkyl bevorzugt 1 bis 12, besonders 1 bis 6, und insbesondere 1 bis 3 C-Atome. 20

R<sup>1</sup> kann in der Bedeutung von Alkyl durch Amino- oder Ammoniumgruppen der Formeln -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> oder -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup> substituiert sein, worin R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig bevorzugt für ein Wasserstoffatom oder gegebenenfalls durch -OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-, besonders C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>- und insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen. In wässrigen oder wässrig-organischen Substraten werden zweckmässig solche Verbindungen der Formel I verwendet, in denen R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> oder R<sup>6</sup> gegebenenfalls durch -OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, besonders C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder ein Wasserstoffatom darstellen. In organischen Substraten werden vorteilhaft solche Verbindungen der Formel I verwendet, in denen R<sup>4</sup> C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl und R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig ein Wasserstoffatom oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, besonders C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellen. Beispiele für Alkylgruppen sind zuvor für R<sup>1</sup> in der Bedeutung von Ammonium aufgezählt worden. 25

R<sup>1</sup> kann in der Bedeutung von Alkyl durch -OR<sup>7</sup> oder -SR<sup>7</sup> substituiert sein. R<sup>7</sup> ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-, besonders C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, oder gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-, besonders C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl. Beispiele für solche Alkylgruppen sind zuvor für R<sup>1</sup> in der Bedeutung von mit Alkyl substituiertem Cycloalkyl und Alkaralkyl aufgezählt worden. Beispiele für R<sup>7</sup> als Alkylphenyl sind Methyl-, Dimethyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl-, n-, i- oder -t-Butyl-, Methyl-t-butyl-, Di-t-butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Dioctyl-, Nonyl-, Decyl-, Dodecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Dinonyl-, Didecyl- und Didodecylphenyl. 30

Stellt R<sup>1</sup> durch Acyloxy substituiertes Alkyl dar, so enthält das Acyloxy bevorzugt 1 bis 12 und besonders 1 bis 6 C-Atome. Beispiele für Acyloxy sind Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butanoyl-, Pentanoyl-, Hexanoyl-, Cyclohexanoyl-, Octanoyl-, Decanoyl-, Dodecanoyl-, Tetradecanoyl-, Hexadecanoyl-, Octadecanoyl- und Benzoyloxy. 35

R<sup>1</sup> kann als Alkyl durch die Gruppe der Formel  $-(C_mH_{2m}O)_n-R^8$  substituiert sein. In der Formel bedeutet m bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 4 und n eine Zahl von 1 bis 12, besonders 1 bis 6. R<sup>8</sup> in der Bedeutung von Alkyl und Acyl enthält bevorzugt 1 bis 12, besonders 1 bis 6 C-Atome. Beispiele für Alkyl und Acyl sind zuvor aufgezählt worden. Beispiele für die C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>-Gruppe sind Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen und 1,6-Hexylen. 40

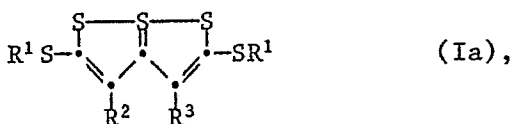
R<sup>1</sup> in der Bedeutung von Alkyl kann durch die Gruppe -C(O)OR<sup>9</sup> substituiert sein. Für R<sup>9</sup> in der Bedeutung von Metallkation und Ammonium gelten die für R<sup>1</sup> in dieser Bedeutung gegebenen Bevorzugungen. R<sup>9</sup> als Rest eines einwertigen Alkoholes enthält bevorzugt 1 bis 18, besonders 1 bis 12 und insbesondere 1 bis 8 C-Atome. Es kann sich um den Rest eines aromatischen und besonders aliphatischen Alkohols handeln. R<sup>9</sup> kann z.B. lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>- und besonders C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, oder gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-, besonders C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, Cyclopentyl, (Cyclohexyl)methyl, Phenyl oder Benzyl sein. Beispiele für solche Reste sind zuvor aufgezählt worden. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I beide R<sup>1</sup> durch -C(O)OR<sup>9</sup> substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl sind, worin R<sup>9</sup> die zuvor angegebene Bedeutung hat. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass beide R<sup>1</sup> dem Rest der Formel -CH<sub>2</sub>C(O)OR<sup>9</sup> entsprechen, worin R<sup>9</sup> H, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ein Metallkation, primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl bedeutet. 45

Stellen R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Alkyl dar, so enthält es bevorzugt 1 bis 12, besonders 1 bis 6 C-Atome. Beispiele für Alkyl sind zuvor aufgezählt worden. In der Gruppe -C<sub>p</sub>H<sub>2p</sub>- steht p bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 5, besonders 2 oder 3 und insbesondere 3. Beispiele für die Gruppe -C<sub>p</sub>H<sub>2p</sub>- sind Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen. 50

In einer bevorzugten Ausführungsform stellen R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen die Gruppe -C<sub>p</sub>H<sub>2p</sub>-dar, worin p für eine ganze Zahl von 2 bis 5, besonders 2 oder 3 steht. 55

Eine andere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I beide  $R^1$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ubergangsmetallkation,  $NH_4^+$ , primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium mit  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylgruppen, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiertes Cyclohexyl,  $C_7$ - $C_{12}$ -Phenylalkyl oder  $C_8$ - $C_{30}$ -Alkylbenzyl darstellen, wobei das  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl durch  $-NR^4R^5$  oder  $-NR^4R^5R^6$ ,  $-OR^7$ ,  $-SR^7$ ,  $-(C_mH_{2m})_n$ ,  $-R^8$ ,  $-C(O)OR^9$  oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Acyloxy substituiert sein kann, worin  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $R^7$  ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl,  $R^8$  ein Wasserstoffatom,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Acyl, und  $R^9$  ein Wasserstoffatom, der um eine Hydroxylgruppe verminderte Rest eines einwertigen Alkohols mit 1 bis 20 C-Atomen, sind, m für eine ganze Zahl von 1 bis 4, und n für eine Zahl von 1 bis 6 stehen,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $R^2$  und  $R^3$  zusammen  $-C_pH_{2p}-$  darstellen, worin p für eine ganze Zahl von 2 bis 7 steht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die neuen Verbindungen der Formel Ia



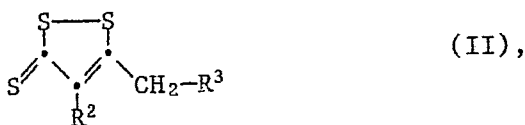
worin

beide  $R^1$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Metallkation,  $NH_4^+$ , primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium, gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit 3 bis 7 Ring-C-Atomen,  $C_7$ - $C_{16}$ -Aralkyl oder  $C_8$ - $C_{40}$ -Alkaralkyl, lineares oder verzweigtes  $C_3$ - $C_{24}$ -Alkyl oder durch  $-NR^4R^5$ ,  $-NR^4R^5R^6$ ,  $-OR^7$ ,  $-SR^7$ ,  $-(C_mH_{2m})_n$ ,  $-R^8$ ,  $-C(O)OR^9$  oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Acyloxy substituiertes  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl bedeuten, worin  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, gegebenenfalls durch  $-OH$  substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder  $R^4$  und  $R^5$  zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentylen,  $R^7$  ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl,  $R^9$  ein Wasserstoffatom,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Acyl, und  $R^9$  ein Wasserstoffatom, der um eine Hydroxylgruppe verminderte Rest eines einwertigen Alkohols, ein Metallkation,  $NH_4^+$  oder primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium sind, m für eine ganze Zahl von 1-6 und n für eine Zahl von 1 bis 20 stehen, und  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl darstellen, oder  $R^2$  und  $R^3$  zusammen  $-C_pH_{2p}-$  bedeuten, worin p für eine ganze Zahl von 2 bis 9 steht.

Stellt  $R^1$  in Formel Ia Alkyl dar, so enthält es bevorzugt 6 bis 18, besonders 6 bis 12 C-Atome. Für die übrigen Bedeutungen von  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in Formel Ia gelten die gleichen Bevorzugungen wie diese Bedeutungen für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in Formel I.

Die Verbindungen der Formel I sind teilweise bekannt oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind z.B. von C. Portail et al. in Bull. Soc. Chim. Fr., 1966 (10), S. 3187-3189 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel I können z.B. hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel II



worin  $R^2$  und  $R^3$  die in Formel I angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart eines Alkalialkoholats mit  $CS_2$  umsetzt und danach entweder die Verbindung der Formel I, worin beide  $R^1$  ein Wasserstoffatom darstellen, isoliert, oder durch Umsetzung mit  $R'X$ , Verbindungen der Formel I herstellt, worin  $R^1$  die Bedeutung von  $R'$  hat, wobei  $R'$  wie für  $R^1$  in Formel I definiertes unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aralkyl oder Alkaralkyl ist und X für Cl, Br oder J steht.

Die Umsetzung kann bei Temperaturen von  $-20^\circ C$  bis  $40^\circ C$  vorgenommen werden. Zweckmässig wird die Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel, z.B. aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol oder Xylol, durchgeführt. Die Isolierung der Verbindungen kann in üblicher Weise durch Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit Wasser, Abtrennen der organischen Phase und anschliessende Destillation oder Kristallisation erfolgen.

Verbindungen der Formel I, worin  $R^1$  und  $R^9$  ein Metallkation oder Ammonium bedeuten, können hergestellt werden, indem man in bekannter Weise entsprechende Metall- oder Ammoniumbasen mit Verbindungen der Formel I, worin  $R^1$  und  $R^9$  in Formel I ein Wasserstoffatom bedeuten, umsetzt. Diese Umsetzung kann auch in situ in Schmiermitteln und Hydraulikflüssigkeiten erfolgen.

Bei den Verbindungen der Formel I handelt es sich um flüssige Verbindungen unterschiedlicher Viskosität oder um kristalline Verbindungen. Sie weisen gegenüber mit Kohlenwasserstoffresten substituierten

Thiothiophthenen eine verbesserte Löslichkeit in wässrigen und organischen Substraten auf. Darüber hinaus kann durch die Wahl der Gruppe R<sup>1</sup> die Löslichkeit gezielt beeinflusst werden und es können sogar wasserlösliche Verbindungen bereitgestellt werden, z.B. wenn R<sup>1</sup> und R<sup>9</sup> ein Wasserstoffatom, Metallkation oder Ammonium sind. Bei viskosen Vertretern bietet die Verdünnung mit z.B. einem Paraffinöl oder auch einem entsprechenden Grundöl eine günstige Konfektionsform. Die Verbindungen der Formel I eignen sich hervorragend als Zusätze zu Schmiermitteln und Hydraulikflüssigkeiten. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Additive in Schmiermitteln und Hydraulikflüssigkeiten. Der Zusatz der erfindungsgemässen Verbindungen führt zu einer Verbesserung der Gebrauchseigenschaften. Hierbei wird eine für reine Schwefelverbindungen überraschende Verbesserung der Hochdruck- und Antiverschleisseigenschaften gefunden. Da die Verbindungen keinen Phosphor enthalten, sind sie besonders für Motorenöle geeignet, da eine Schädigung von Katalysatoren vermieden werden kann. In wässrigen Systemen besteht durch die Abwesenheit von Phosphor eine geringere Gefahr des Befalls mit Mikroorganismen.

Die Verbindungen der Formel I werden den Schmiermitteln und Hydraulikflüssigkeiten zweckmässig in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Schmiermittel oder die Hydraulikflüssigkeit, zugesetzt. In organischen Systemen werden vorteilhaft 0,1-2 Gew.-% und in wässrigen Systemen vorteilhaft 0,05-5 Gew.-% verwendet.

Solche Schmier- und Hydrauliksysteme können von polarer oder unpolarer Natur sein. Die Auswahlkriterien ergeben sich aus den Löslichkeitseigenschaften der entsprechenden Verbindungen.

Die in Frage kommenden Schmiermittel sind dem Fachmann geläufig und z.B. im "Schmiermittel Taschenbuch" (Hüthig Verlag, Heidelberg, 1974) oder von D. Klamann in "Schmierstoffe und verwandte Produkte", Verlag Chemie, Weinheim (1982) beschrieben.

Besonders geeignet sind neben Mineralölen z.B. Poly- $\alpha$ -Olefine, Schmiermittel auf Esterbasis, Phosphate, Glykole, Polyglykole und Polyalkylenglykole, sowie deren Mischungen mit Wasser, und Wasser selbst, welches bevorzugt zur Erhöhung der Viskosität zusätzlich noch einen Verdicker enthält.

Die Schmiermittel können zusätzlich andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um die Grundeigenschaften von Schmierstoffen noch weiter zu verbessern; dazu gehören: Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunktniedriger, Dispergiermittel, Detergentien, Verdicker, Biozide, Antischaummittel, De- und Emulgatoren sowie andere Hochdruck-Zusätze und Reibungsverminderer.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Mitverwendung von Zinkdialkyldithiophosphaten erwiesen, da die Wirkung der Verbindungen der Formel I erheblich gesteigert werden kann. Besonders geeignet sind Zinkdialkyldithiophosphate mit 1 bis 18 C-Atomen, besonders 1-12 C-Atomen in den Alkylgruppen. Zweckmässig werden 0,01 bis 15, besonders 0,1 bis 10 Gew.-% Zinkdialkyldithiophosphate zugesetzt, bezogen auf das Schmiermittel oder die Hydraulikflüssigkeit.

Beispiele für phenolische Antioxidantien als zusätzliche Additive sind:

#### 1. Alkylierte Monophenole

2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol  
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  
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  
o-tert-Butylphenol

#### 2. Alkylierte Hydrochinone

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

#### 3. Hydroxylierte Thiodiphenylether

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

4. Alkyliden-Bisphenole

- 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]  
 5 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol)  
 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol)  
 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)  
 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)  
 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-iso-butylphenol)  
 10 2,2'-Methylen-bis-[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonylphenol]  
 2,2'-Methylen-bis-[6-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol]  
 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol)  
 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol)  
 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan  
 15 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-dodecylmercaptobutan  
 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.

20

5. Benzylverbindungen

- 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  
 25 Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiol-terephthalat  
 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat  
 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat  
 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-di-octadecylester  
 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester  
 30 Calcium-salz.

6. Acylaminophenole

- 4-Hydroxy-laurinsäureanilid  
 4-Hydroxy-stearinsäureanilid  
 35 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  
 40 Methanol Diethylenglycol  
 Octadecanol Triethylenglycol  
 1,6-Hexandiol Pentaerythrit  
 Neopentylglycol Tris-hydroxyethyl-isocyanurat  
 Thiodiethylenglycol Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid

45

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  
 50 1,6-Hexandiol Pentaerythrit  
 Neopentylglycol Tris-hydroxyethyl-isocyanurat  
 Thiodiethylenglycol Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid

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.

Beispiele für aminische Antioxidantien:

- 60 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  
 65 N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenyldiamin

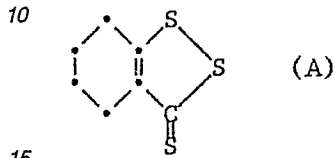
N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin	
N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin	
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin	
N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin	
N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin	5
N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin	
4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin	
N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin	
Diphenylamin	
4-Isopropoxy-diphenylamin	10
N-Phenyl-1-naphthylamin	
N-Phenyl-2-naphthylamin	
octyliertes Diphenylamin	
4-n-Butylaminophenol	
4-Butyrylamino-phenol	15
4-Nonanoylamino-phenol	
4-Dodecanoylamino-phenol	
4-Octadecanoylamino-phenol	
Di-(4-methoxy-phenyl)-amin	
2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol	20
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	25
(o-Tolyl)-biguanid	
Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin	
tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin	
Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl-/tert-Octyldiphenyl-aminen.	30
<u>Beispiele für Metallpassivatoren sind:</u>	
für Kupfer, z.B.:	
Triazol, Benzotriazol und deren Derivate, 2-Mercaptobenzthiazol, 2,5-Dimercaptothiadiazol, Salicyliden-propy-	
lendiamin, Salze von Salicylaminoguanidin.	35
<u>Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:</u>	
a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z.B.:	
N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphtenat, Dodecenylnbernsteinsäure-anhydrid, Alkenyl-	
bernsteinsäure-Halb-ester, 4-Nonylphenoxy-essigsäure.	
b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:	40
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.:	45
Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern.	
d) Schwefelhaltige Verbindungen, z.B.: Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfo-	
nate.	
<u>Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind:</u>	50
Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polybutene, Olefin-Copolymere, Styrol/Acrylat-	
Copolymere, Styrol/Butadien-Copolymere.	
<u>Beispiele für Stockpunkterniedriger sind:</u>	
Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.	55
<u>Beispiele für Dispergiermittel/Detergentien sind:</u>	
Polybutenylnbernsteinsäure-imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-,	
und Bariumsulfonate und -phenolate.	60
<u>Beispiele für Verschleisschutz-Additive sind:</u>	
Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte pflanzliche	
Oele, Zinkdialkyl- oder Zinkdiaryldithiophosphate, Tritolyl-phosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldisulfi-	
de, Carbamate.	
Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher. Teile sind Gewichtsteile, sofern es nicht anders	65

angegeben ist.

#### A) Herstellungsbeispiele

##### 5 Beispiele 1-5:

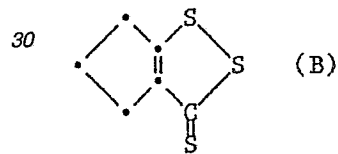
Eine Suspension von 35 Teilen Natriumtertiäramylat (hergestellt durch Lösen von Na oder NaH in t-Amylalkohol) in 220 Teilen Toluol wird bei 0°C mit einer Lösung von 30 Teilen 8,9-Dithia-bicyclo-[4.3.0]Δ<sup>1,6</sup>-nonen-7-thion der Formel



und 12 Teilen CS<sub>2</sub> in 220 Teilen Toluol versetzt. Man lässt das Gemisch während 3 Stunden bei 20°C stehen. Danach wird das Reaktionsgemisch bei 5°C mit 40 Teilen Chloressigsäureethylester versetzt und weitere 3 Stunden stehen gelassen. Darauf werden 190 Teile Wasser zugegeben, die organische von der wässrigen Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Toluol extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt (60 Teile) wird aus einer 2:1-Mischung von Toluol/Cyclohexan umkristallisiert.

##### 25 Beispiele 2-5:

Mit der Methode gemäss Beispiel 1 wird unter Beibehaltung der Stöchiometrie Chloressigsäureethylester durch die in Tabelle 1 angegebenen Chlorverbindungen (Beispiele 2-4) bzw. Verbindung A durch die Verbindung der Formel



ersetzt. Die Verbindung der Beispiel 3 ist ein Öl, das nicht weiter gereinigt wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

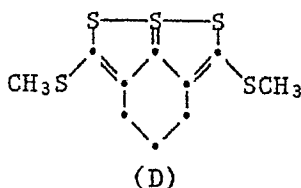
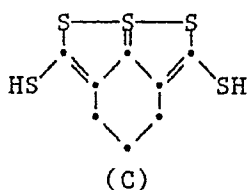


Tabelle 1

Beispiel	Chlorverbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> R <sup>3</sup>	Schmelzpunkt [°C]	Löslichkeit (Gew.-%)
1	Chloressigsäure-ethylester	Ethoxy-carbo-nyl-methyl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	124-5	0,08 % in Hexadecan
2	1-Chlor-n-Hexan	n-Hexyl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	74-77	0,97 % in Hexadecan
3	Chloressigsäure-2-ethylhexyl-ester	2-Ethyl-hexoxy-carbo-nyl-methyl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0el	mit Hexadecan mischbar
4	Chloressigsäure	Carboxy-methyl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	227-9	>2,5 % in H <sub>2</sub> O bei pH 8,5 (KOH)
5	Chloressigsäure-ethylester	Ethoxy-carbo-nyl-methyl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	140-3	0,005 % in Hexadecan

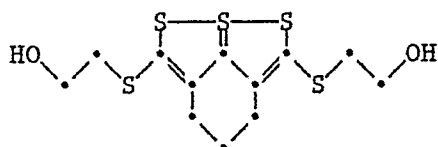
## Beispiel 6:

Eine Suspension von 36 Teilen Natrium in 200 Teilen Toluol wird bei 0°C mit einer Lösung von 30 Teilen 8,9-Dithia-bicyclo[4.3.0]- $\Delta^{1,6}$ -nonen-7-thion der Formel (A) und 12 Teilen CS<sub>2</sub> in 220 Teilen Toluol versetzt. Man lässt das Gemisch 3 Stunden bei 20°C stehen. Danach werden 220 Teile Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt und unter Ausschluss von Luftsauerstoff mit 180 Teilen 10%iger Schwefelsäure angesäuert. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit eiskaltem Wasser, wenig eiskaltem Methanol und Cyclohexan gewaschen und im Dunkeln unter Hochvakuum getrocknet. Man erhält 31,5 Teile des granatroten Produktes der Formel (C), welches mit Dimethylsulfat in 67%iger Ausbeute ins bis-methylierte Derivat (D) (Smp. 148°C) überführt werden kann:



## Beispiel 7:

5 Teile des Produktes (C) aus Beispiel 6 werden in 39 Teilen 1n-Natronlauge gelöst und mit 3 Teilen 2-Chlor-ethanol bei Raumtemperatur versetzt. Nach einigen Minuten fällt das Produkt unter Wärmetönung aus. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden weitergerührt, dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das feuchte Rohprodukt wird 30 Minuten mit 150 Teilen Methanol zum Rückfluss erhitzt, dann kalt abgesaugt. Man erhält 6 Teile eines rotorangen Produktes der Formel (E)

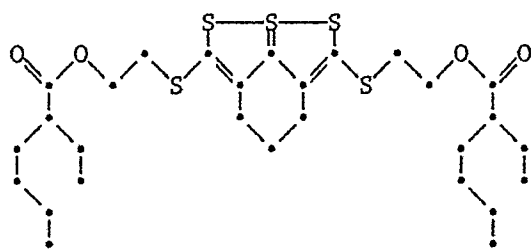


(E)

welches nach zusätzlicher Reinigung bei 134-135,5°C schmilzt.

Beispiel 8:

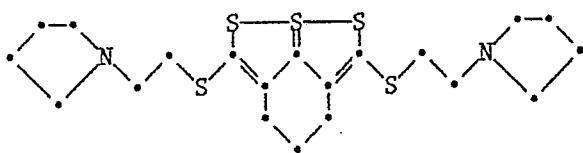
Das Produkt des Beispiels 7 wird in Toluol mit 2-Ethyl-hexanoyl-chlorid und Triethylamin nach üblichen Verfahren verestert. Man erhält ein dunkelrotes Oel der Formel (F):



(F)

Beispiel 9:

Mit der Methode gemäss Beispiel 7 wird unter Beibehaltung der Stöchiometrie Chlorethanol durch 1-(2-Chlor-ethyl-)pyrrolidin ersetzt. Man erhält das Produkt der Formel (G)

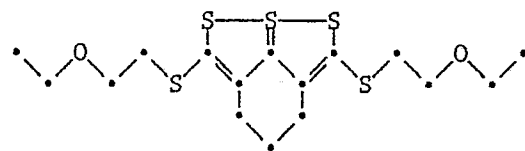


(G)

welches bei 105,5-106,5°C schmilzt.

Beispiel 10:

Mit der Methode gemäss Beispiel 7 wird unter Beibehaltung der Stöchiometrie Chlorethanol durch 2-Chlorethyl-ethylether ersetzt. Man erhält das rote Produkt der Formel (H)



(H)

welches bei 72,4-74°C schmilzt.

B) Anwendungsbeispiele:

Beispiel 11:

Mit dem Shell-Vierkugel-Apparat (IP 239/73) Extreme pressure and wear lubricant test for oils and greases four ballmachine, ASTM D 2783-81) werden folgende Werte bestimmt:

## 0 271 437

1. W.L. = Weld load (Schweissslast). Das ist die Last, bei der die 4 Kugeln innerhalb von 10 Sekunden zusammenschweissen.

2. W.S.D. = Wear Scar Diameter in mm: Das ist der mittlere Verschleissdurchmesser bei einer Belastung von 40 kg während 10 bzw. 30 Minuten.

Als Testflüssigkeit für die Wirksamkeit der Additive wird ein Basisöl der Firma Shell (Catenex P 941®) und Wasser, das 0,5 Gew.-% Kalilauge, 1,5 Gew.-% Triethanolamin und 0,75 Gew.-% Korrosions-inhibitor (Reocor 184®, Ciba-Geigy) enthält, verwendet. Der pH-Wert dieser Lösung mitsamt dem Additiv beträgt 8,5. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Zusätzlich ist die Bewertung der Kupferkorrosion gemäss ASTM D-130 angegeben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Additive gemäss Beispiel No.	1 % Additiv in Basisöl		0,25 % Additiv in Basisöl W.S.D. (mm)	Kupferkorrosion (1 % Additiv)	2,5 % Additiv in Wasser	
	W.L. (n)	W.S.D. (mm)			W.L. (N)	W.S.D. (mm)
-	1450	0,90	0,5 0,5 0,52	1B 2C 2A	4000	0,95
2	2000	0,55				
3	1800	0,5				
4						
8	1600	0,55	0,56 0,56			
0,8 % Additiv in Basisöl						
9	2000	0,61				
10	2000	0,61				

Beispiel 12:

Mit der Reibverschleisswaage nach Reichert (Reichert Wear Test DBGM 1749247) wird die Verschleisskalotte bestimmt (Kadmer et al., Mineralöltechnik 1958(2), 1-17).

Bei diesem Reibungsprüfgerät wird über ein Doppelhebelsystem eine fest eingespannte Prüffrolle an einen umlaufenden Schleifring angepresst, der mit seinem unteren Drittel in die zu prüfende Flüssigkeit taucht, deren Druckaufnahmevermögen beurteilt werden soll. Bei unlaufendem Schleifring entstehen je nach Druckaufnahmevermögen der Flüssigkeit auf die Prüffrolle Abschleißflächen (Verschleisskalotten), deren Grösse von der Tragfähigkeit des Prüfstoffes abhängt.

Prüfbedingungen des Gerätes:		10
Flüssigkeitsmenge:	ca. 25 ml	
Prüfkörper:	Ring und Rolle, Achsen gekreuzt	15
Gleitgeschwindigkeit:	1,70 m/sec	
Testdauer:	100 Meter Laufstrecke	
Ring und Rollenmaterial:	Stahl, gehärtet	20
Normallast:	1000 p Belastungsge- wicht	
Reibungsart:	Gleitreibung	25
Messgrössen:	Abriebfläche in mm <sup>2</sup>	

Als Testflüssigkeit für die Wirksamkeit der Additive wird Wasser, welches 0,75 Gew.-% Korrosionsinhibitor (Reocor 184®), 0,5 Gew.-% Kalilauge, 1,5 Gew.-% Triethanolamin und 2,5 Gew.-% Additiv (pH 8,5) enthält, verwendet. Das Ergebnis ist in Tabelle 3 angegeben.

Vor und nach dem eigentlichen Messlauf werden Kontrollmessungen mit einer Mischung aus 50 Gew.-% Wasser und 50 Gew.-% Ethanol durchgeführt, wobei Verschleisswerte um 40 mm<sup>2</sup> beobachtet werden.

Tabelle 3

Additiv gemäss Beispiel No.	Verschleiss [mm <sup>2</sup> ]		
	Versuch I	Wiederholung mit Lösung* von Versuch I (Versuch II)	Wiederholung* mit Lösung v. Versuch II
keines	27	29	28
4	8,1	3,3	2,5

\* gleiches Metallstück, etwas verdreht.

Beispiel 13:

Mit dem Nocken-Stösselgerät wird nach "Tribologie und Schmierungstechnik" 31/3, S. 164 (1984) das Schadlastverhalten untersucht. In Abänderung dieser Beschreibung wird je eine Stunde bei 1000 N, 1100 N, 1200 N usw. bis höchstens 2000 N oder bis zum Auftreten von nennenswertem Verschleiss gemessen. Messgrösse ist die Schadenlast.

Als Testflüssigkeit für die Wirksamkeit der Additive wird ein Öl der Spezifikation SAE 10W-30 verwendet. Es besteht aus einer Mischung aus 72,8 Gew.-% Mineralöl (ISO VG 32), 11,2 Gew.-% XOA 938® (Orogil) und 6 Gew.-% Viscoplex 610® (Roehm). Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Additiv gemäss Beispiel No.	Konzentration (Gew.-%)	Schadenlast [N]
—	—	1200
3	1	1400
3 Zinkdialkyldi- thiophosphat <sup>1)</sup>	0,5 0,75	> 2000

<sup>1)</sup> PCE 3-002® (Firma Amoco)

## Beispiel 14:

Mit Hilfe der Methode, welche von C.S. Ku und S.M. Hsu in Lubrication Engineering Vol. 40(2), 75-83 [1984] beschrieben wird (Thin-film Oxygen Uptake Test, "TFOUT")<sup>1)</sup>, wird bestimmt, wie lange ein Additiv in der Lage ist, Schmiermittel vor einem durch Metallionen katalysierten oxydativen Abbau zu bewahren. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte zweier unabhängigen Testläufe. Als Testflüssigkeit wird ein typisches Motorenöl (Zusammensetzung: Mineralöl 82,05 % (ISO-VG32); Detergent/Dispersant 11,2 %; VI-improver 6,0 %; ZnDDP 0,75 %) verwendet, welches aber lediglich die Hälfte des üblicherweise zugesetzten Zinkdialkyldithiophosphates enthält. Die Resultate sind in der Tabelle 5 enthalten.

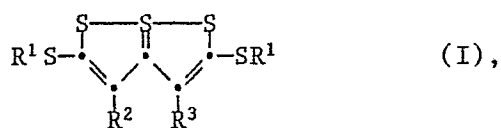
Tabelle 5

Additive gemäss Beispiel No.	Additiv- Menge (%)	Zeit bis zum Beginn des Abbaus (min)	Verzögerung gegenüber nicht additivem Öl	
			(min)	%
---	---	86,5	---	---
8	0,5	98,5	12	14
9	0,5	153	66,5	77
10	0,5	125	38,5	42

<sup>1)</sup> modifizierte Version des Standard-Testes ASTM D 2272

## Patentansprüche

1. Zusammensetzung, enthaltend ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und mindestens eine Verbindung der Formel I



worin

beide  $R^1$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Metallkation,  $NH_4^+$ , primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit 3 bis 7 Ring-C-Atomen,  $C_7$ - $C_{16}$ -Aralkyl oder  $C_8$ - $C_{40}$ -Alkylaralkyl bedeuten, wobei das  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl durch  $-NR^4R^5$ ,  $-R^4R^5R^6$ ,  $-OR^7$ ,  $-SR^7$ ,  $-(C_mH_{2m}O)_nR^8$ ,  $-C(O)OR^9$  oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Acyloxy substituiert sein kann, worin  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, gegebenenfalls durch  $-OH$  substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder  $R^4$  und  $R^5$  zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentyl,  $R^7$  ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl,  $R^8$  ein Wasserstoffatom,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Acyloxy, und  $R^9$  ein Wasserstoffatom, der um eine Hydroxylgruppe verminderte Rest eines einwertigen Alkohols, ein Metallkation,  $NH_4^+$  oder primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium sind, m für eine ganze Zahl von 1 bis 6 und n für eine Zahl von 1 bis 20 stehen,

$R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes  $C_{20}$ -Alkyl darstellen, oder  $R^2$  und  $R^3$  zusammen  $-C_pH_{2p}$ -bedeuten, worin p für eine ganze Zahl von 2 bis 9 steht.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I beide  $R^1$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ubergangsmetallkation,  $NH_4^+$ , primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium mit  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl-gruppen, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiertes Cyclohexyl,  $C_7$ - $C_{12}$ -Phenylalkyl oder  $C_8$ - $C_{30}$ -Alkylbenzyl darstellen, wobei das  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl durch  $-NR^4R^5$  oder  $-R^4R^5R^6$ ,  $-OR^7$ ,  $-SR^7$ ,  $-(C_mH_{2m})_nR^8$ ,  $-C(O)OR^9$  oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Acyloxy substituiert sein kann worin  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $R^7$  ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl,  $R^8$  ein Wasserstoffatom,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Acyloxy, und  $R^9$  ein Wasserstoffatom, der um eine Hydroxylgruppe verminderte Rest eines einwertigen Alkohols mit 1 bis 20 C-Atomen oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl ist, sind, m für eine ganze Zahl von 1 bis 4, und n für eine Zahl von 1 bis 6 stehen,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $R^2$  und  $R^3$  zusammen  $-C_pH_{2p}$ - darstellen, worin p für eine ganze Zahl von 2 bis 7 steht.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beide  $R^1$  in Formel I für H,  $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^+$  oder  $Zn^{2+}$  stehen.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beide  $R^1$  in Formel I in der Bedeutung von Ammonium den Formeln  $R^{10}NH_3$ ,  $R^{10}R^{11}NH_2$ ,  $R^{10}R^{11}R^{12}NH$  oder  $R^{10}R^{11}R^{12}R^{13}N^+$  entsprechen, worin  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiertes, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl sind.

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^{10}$  lineares oder verzweigtes  $C_6$ - $C_{18}$ -Alkyl darstellt und  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder gegebenenfalls durch  $-OH$  substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl sind.

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I beide  $R^1$  für lineares oder verzweigtes  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkyl stehen.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I beide  $R^1$  durch  $-C(O)OR^9$  substituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl sind und  $R^9$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

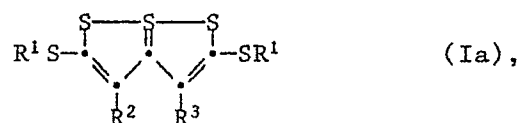
9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass beide  $R^1$  dem Rest der Formel  $-CH_2C(O)OR^9$  entsprechen, worin  $R^9$  H,  $NH_4^+$ , ein Metallkation, primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl bedeutet.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^2$  und  $R^3$  ein Wasserstoffatom,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $R^2$  und  $R^3$  zusammen die Gruppe  $-C_pH_{2p}$ - darstellen, worin p für eine ganze Zahl von 2 bis 5 vorzugsweise für 2 oder 3 steht.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel I in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% enthalten ist, bezogen auf das Schmiermittel oder die Hydraulikflüssigkeit.

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich 0,01 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Schmiermittel oder die Hydraulikflüssigkeit, eines Zinkdialkyldithiophosphats enthält.

13. Verbindungen der Formel Ia



worin

beide  $R^1$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Metallkation,  $NH_4^+$ , primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium, gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder

Cycloalkylalkyl mit 3 bis 7 ring-C-Atomen, C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>-Aralkyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Alkaralkyl, lineares oder verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder durch -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, -<sup>6</sup>NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, -OR<sup>7</sup>, -SR<sup>7</sup>, -(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>R<sup>8</sup>, -C(O)OR<sup>9</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Acyloxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl bedeuten, worin R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, gegebenenfalls durch -OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentylen, R<sup>7</sup> ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl, R<sup>8</sup> ein Wasserstoffatom, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Acyl, und R<sup>9</sup> ein Wasserstoffatom, der un eine Hydroxylgruppe verminderte Rest eines einwertigen Alkohols, ein Metallkation, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oder primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium sind, m für eine ganze Zahl von 1 bis 6 und n für eine Zahl von 1 bis 20 stehen,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl darstellen, oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen -C<sub>p</sub>H<sub>2p</sub>-bedeuten, worin p für eine ganze Zahl von 2 bis 9 steht.

14. Verbindungen gemäss Anspruch 13, worin in Formel Ia beide R<sup>1</sup> C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl darstellen.

15. Verbindungen gemäss Anspruch 13, worin beide R<sup>1</sup> in Formel Ia durch -C(O)OR<sup>9</sup> substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten, worin R<sup>9</sup> die in Anspruch 13 angegebene Bedeutung hat.

16. Verbindungen gemäss Anspruch 15, worin beide R<sup>1</sup> dem Rest der formel -CH<sub>2</sub>C(O)OR<sup>9</sup> entsprechen, worin R<sup>9</sup> H, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ein Metallkation, primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl bedeutet.

17. Verbindungen gemäss Anspruch 13, worin R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> in Formel Ia unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen -C<sub>p</sub>H<sub>2p</sub>- darstellen, worin p für eine ganze Zahl von 2 bis 5 und vorzugsweise für 2 oder 3 steht.

18. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 als Additive in Schmiermitteln oder Hydraulikflüssigkeiten.

19. Verwendung von Verbindungen der Formel Ia gemäss Anspruch 13 als Additive in Schmiermitteln oder Hydraulikflüssigkeiten.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 81 0639

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,Y	DE-A-2 242 637 (SNAM PROGETTI S.p.A.) * Anspruch 1 * ---	1	C 10 M 135/34 C 07 D 495/04 C 07 D 495/06 //
Y	GB-A-1 575 202 (EXXON) * Anspruch 1; Seite 4, Zeilen 11-36 * -----	1	(C 07 D 495/04 C 07 D 339:00 C 07 D 339:00 ) (C 07 D 495/06 C 07 D 339:00 C 07 D 339:00 )
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 07 D 495/00 C 10 M 135/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-02-1988	Prüfer ALFARO I.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			