

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 819 754 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.01.1998 Patentblatt 1998/04

(51) Int Cl.⁶: **C10M 137/10**, C10L 1/26
// C10N30:06, C10N40:04,
C10N40:08, C10N40:25,
C10N40:20

(21) Anmeldenummer: **97810446.1**

(22) Anmeldetag: **07.07.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **15.07.1996 CH 1769/96**

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

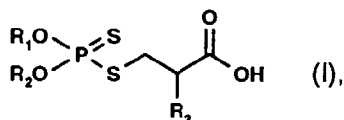
(72) Erfinder:
• **Camenzind, Hugo**
3014 Bern (CH)
• **Ribaud, Marc**
2800 Delémont (CH)
• **Fletschinger, Michael**
79189 Bad Krozingen-Biengen (DE)
• **Rohrbach, Peter**
4410 Liestal (CH)

(54) Beta-Dithiophosphorylierte Propionsäure in Schmierstoffen

(57) Es werden Zusammensetzungen beschrieben
enthaltend

A) einen Schmierstoff, eine Metallbearbeitungs-
oder eine Hydraulikflüssigkeit, insbesondere ein
Grundöl aus der Gruppe der mineralischen, pflanz-
lichen oder synthetischen (wie z.B. Poly- α -olefin-
oder Esteröle) Öle;

B) 0,005 bis zu 1,0 Gew.% einer Verbindung der
Formel



worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₃-C₁₈-Alkyl,
C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₅-C₆-Cycloalkylmethyl, C₉-
C₁₀-Bicycloalkylmethyl, C₉-C₁₀-Tricycloalkylme-
thyl, Phenyl C₇-C₂₄ Alkylphenyl oder zusammen
(CH₃)₂C(CH₂)₂ bedeuten, und

R₃ Wasserstoff oder Methyl ist, sowie gegebenen-
falls

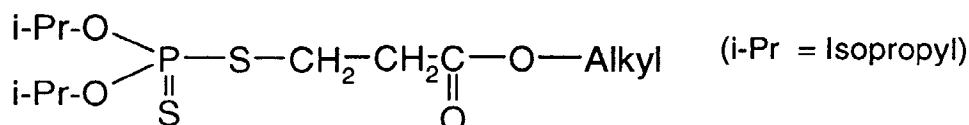
C) weitere übliche Öladitive aus den Gruppen der
Antioxidantien, Metall-Desaktivatoren, Rost-Inhibi-
toren, Dispergatoren, Detergentien, Viskositätsin-
dexverbesserern, Stockpunkterniedriger, Anti-
schaummittel, Festschmierstoffe und weiteren Ver-
schleißschutzadditive.

EP 0 819 754 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die einen Schmierstoff (vorzugsweise ein Industrieöl oder ein Fett), eine Metallbearbeitungs- oder eine Hydraulikflüssigkeit und mindestens eine β -dithiophosphorylierte Propionsäure der unten beschriebenen Formel I enthalten.

Modernen Schmierstoffen werden Additive zugesetzt, welche Aufgaben wie Hochdruck- und Verschleißschutz, Korrosionsschutz und Antioxidationswirkung erfüllen [W. J. Bartz (Editor), et al., "Additive für Schmierstoffe" (expert-Verlag 1994)]. Eine besondere Bedeutung kommt dabei den Zinkdialkyldithiophosphaten zu, die antioxidative und Hochdruck- und Verschleißschutzwirkung in sich vereinigen. In neuerer Zeit ist man bemüht, diese schwermetallhaltigen Zusatzstoffe weitgehend durch metallfreie Verbindungen zu ersetzen, weil dies umweltfreundlich ist und sich positiv auf die Lebensdauer der Abgas-Katalysatoren von Verbrennungsmotoren auswirkt. Es besteht in der Industrie zur Zeit ein Bedürfnis an metallfreien und aschefreien Additiven. Ester des Typs:



sind unter dem Handelsnamen Irgalube™ 63 erhältlich. Ferner sind in US 4,333,841 dithiophosphorylierte Mercaptoessigsäuren und deren Salze als Schmierstoffzusätze beschrieben.

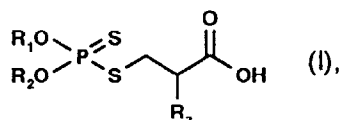
Bis-Dithiophosphorsäurederivate werden in GB-A 2'267'493 als Schmiermitteladditive beschrieben. Für dieselbe Anwendung werden in EP-A 98,809 [CA 101: 55323 s] Salze der Formel $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}(\text{CH}_2)_n(\text{C}(\text{O})\text{OM})$, $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{HNR}$, vorgeschlagen. US-A 5,362,419 beschreibt als Zwischenprodukte Säuren der Formel $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ zur Herstellung von als Schmierstoffzusätze geeigneten Glykolestern, wie z.B. $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2(\text{CHOH})\text{CH}_2\text{OH}$ (s. auch H. Zinke, R. Schumacher, Wear 179 (1-2) (1994) 45-8 [CA 122: 85158 t]).

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die den oben angeführten Propionsäureestern zugrundeliegenden β -dithiophosphorylierten Propionsäuren selbst schon bei sehr kleinen Konzentrationen hervorragende Hochdruck- und Verschleißschutzmittel darstellen.

Die Erfindung betrifft daher Zusammensetzungen (vorzugsweise zink- und aschefrei) enthaltend

A) einen Schmier- oder Kraftstoff, eine Metallbearbeitungs- oder eine Hydraulikflüssigkeit, insbesondere ein Industrieöl oder ein Fett, vor allem ein Grundöl aus der Gruppe der mineralischen, pflanzlichen oder synthetischen (wie z.B. Poly- α -olefin- oder Esteröle) Öle;

B) mindestens eine Verbindung der Formel



worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander $\text{C}_3\text{—C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{—C}_{12}$ -Cycloalkyl, $\text{C}_5\text{—C}_6$ -Cycloalkylmethyl, $\text{C}_9\text{—C}_{10}$ -Bicycloalkylmethyl, $\text{C}_9\text{—C}_{10}$ -Tricycloalkylmethyl, Phenyl, $\text{C}_7\text{—C}_{24}$ Alkylphenyl oder zusammen $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$ bedeuten, und

R_3 Wasserstoff oder Methyl ist, und gegebenenfalls

C) weitere übliche Öladditive, z.B. aus den Gruppen der Antioxidantien, Metall-Desaktivatoren, Rost-Inhibitoren, Dispergatoren, Detergentien, Viskositätsindexverbesserer, Stockpunktniedriger und weiteren Verschleißschutzadditive.

Bevorzugt sind bei der Komponente B) R_1 und R_2 unabhängig voneinander $\text{C}_3\text{—C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{—C}_6$ -Cycloalkyl oder $\text{C}_7\text{—C}_{18}$ -Alkylphenyl.

Besonders bevorzugt sind bei der Komponente B) R_1 und R_2 i-Propyl, i-Butyl oder 2-Ethyl-hexyl, und R_3 Wasserstoff.

Stellen in der obigen Formel I R_1 und R_2 $\text{C}_3\text{—C}_{18}$ -Alkyl dar, so handelt es sich dabei um verzweigte oder unver-

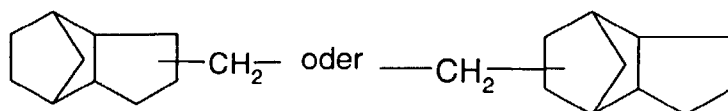
zweigte Reste. Beispiele hierfür sind Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, 3-Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, 1-Methylheptyl, 1,1,3-Trimethylhexyl oder 1-Methylundecyl.

R_1 und R_2 als C_5 - C_{12} -Cycloalkyl können z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl oder Cyclododecyl sein. Cyclopentyl und Cyclohexyl sind bevorzugt, insbesondere Cyclohexyl.

Sind R_1 und R_2 C_5 - C_6 -Cycloalkyl-methyl, so ist darunter Cyclopentylmethyl und vor allem Cyclohexylmethyl zu verstehen.

Sind R_1 und R_2 C_5 - C_6 -Cycloalkyl-methyl, so ist darunter Cyclopentylmethyl und vor allem Cyclohexylmethyl zu verstehen.

Als C_9 - C_{10} -Bicycloalkyl-methyl sind R_1 und R_2 z.B. Decalylmethyl. Als C_9 - C_{10} -Tricycloalkyl-methyl haben R_1 und R_2 vorzugsweise die Bedeutung einer Gruppe der Formel



Beispiele für Alkylphenyl sind Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Isopropylphenyl, t-Butylphenyl, Di-t-butylphenyl oder 2,6 Di-t-butyl-4-methylphenyl.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Komponente B) als Additive in Schmierstoffen (Industrieölen oder Fetten), Hydraulik- oder Metallbearbeitungsflüssigkeiten, bevorzugt in Hydraulik- und Getriebeölen. Die erfindungsgemäße Verwendung schließt den Schutz der zu schmierenden Metallteile vor mechanischer Abnutzung (Hochdruck- und Verschleißschutz) sowie eine Korrosionsschutzwirkung ein. Daher betrifft die vorliegende Erfindung ebenfalls ein Verfahren zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß diesen Verbindungen der Formel I zugesetzt werden.

Die erwähnten Schmier- oder Kraftstoffe (wie z.B. Industrieöle und Fette), Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten der Komponente A) basieren beispielsweise auf mineralischen oder synthetischen Ölen oder Mischungen davon. Die Schmierstoffe sind dem Fachmann geläufig und in der einschlägigen Fachliteratur, wie beispielsweise in Dieter Klamann, "Schmierstoffe und verwandte Produkte" (Verlag Chemie, Weinheim, 1982), in Schewe-Kobek, "Das Schmiermittel-Taschenbuch" (Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1974) und in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Bd.13, Seiten 85-94 (Verlag Chemie, Weinheim, 1977) beschrieben.

Die Schmierstoffe sind insbesondere Öle und Fette, beispielsweise basierend auf einem Mineralöl. Bevorzugt sind Öle.

Eine weitere Gruppe von Schmierstoffen, die zur Anwendung gelangen können, sind pflanzliche oder tierische Öle, Fette, Talge und Wachse oder deren Gemische untereinander oder Gemische mit den erwähnten mineralischen oder synthetischen Ölen. Pflanzliche und tierische Öle, Fette, Talge und Wachse sind beispielsweise Baumnußöl und Mischungen davon, Fischöle, Talge von Schlachtieren wie Rindertalg, Klauenfett und Knochenöl sowie deren modifizierte, epoxidierte und sulfoxidierte Formen, beispielsweise epoxidiertes Sojabohnenöl. Die Mineralöle basieren insbesondere auf Kohlenwasserstoffverbindungen.

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

Industrieöle, Fette, Metallbearbeitungsflüssigkeiten und Hydraulikflüssigkeiten können auf Basis der gleichen Substanzen hergestellt werden wie vorstehend für die Schmiermittel beschrieben. Häufig handelt es sich dabei auch um Emulsionen solcher Substanzen in Wasser oder anderen Flüssigkeiten.

Erfindungsgemäße Schmierstoffzusammensetzungen finden z.B. Verwendung in Verbrennungsmotoren, z.B. in Kraftfahrzeugen, ausgerüstet z.B. mit Motoren des Otto-, Diesel-, Zweitakt-, Wankel- oder Orbitaltyps.

Die Komponente B ist auch als Additiv für Kraftstoffe in Kraftfahrzeugen geeignet, welche mit den Motoren des genannten Typs ausgerüstet sind.

Die Verbindungen der Formel I sind in Schmierstoffen, Kraftstoffen, Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten gut löslich und deshalb als Zusätze zu Schmierstoffen, Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten besonders geeignet.

Vorteilhafterweise enthalten die Zusammensetzungen 0,005 bis zu 1,0 Gew.% einer Verbindung der Formel I, bevorzugt 0,005 - 0,1 Gew.%, insbesondere 0,005 - 0,05 Gew. %.

Vorteilhafterweise enthalten die Zusammensetzungen 0,005 bis zu 1,0 Gew.% einer Verbindung der Formel I, bevorzugt 0,005 - 0,1 Gew.%, insbesondere 0,005 - 0,05 Gew. %.

Die Verbindungen der Formel I können den Schmier- oder Kraftstoffen auf an sich bekannte Weise beigemischt werden. Die Verbindungen sind beispielsweise in Ölen gut löslich. Es ist auch möglich, einen sogenannten Masterbatch herzustellen, der nach Maßgabe des Verbrauchs auf Einsatzkonzentrationen mit dem entsprechenden Schmierstoff verdünnt werden kann. In solchen Fällen sind auch Konzentrationen über 1 Gew.% möglich.

Die erfindungsgemäß stabilisierten Schmier- oder Kraftstoffe, Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten können zusätzlich andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um ihre Grundeigenschaften noch weiter zu verbessern; dazu gehören: Antioxidantien, Metallpassivatoren, weitere Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunkterniedriger, Festschmierstoffe, Dispergiermittel, Detergentien, Antischaummittel, weitere Hochdruck-Zusätze, Antiverschleiß-Additive und Reibwertverminderer. Solche Additive gibt man in den jeweils dafür üblichen Mengen im Bereich von je etwa 0.01 bis 10.0 Gew.% zu.

Es folgen Beispiele solcher weiteren Zusatzstoffe:

Beispiele für phenolische Antioxidantien:

1.1. Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(a-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie z.B. 2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

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

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxylanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxylanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylstearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

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

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

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

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

1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

1.10. Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin.

tyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

1.11. Benzylphosphonate, z.B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure-monoethylesters.

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

1.13. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure, β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure oder β -(5-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)-3-thia-buttersäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-tri-oxabicyclo-[2.2.2]-octan, Glycerin und Umesterungsprodukten auf der Basis natürlicher Triglyceride aus z.B. Kokosfett, Rapsöl, Sonnenblumenöl oder Rüböl.

1.14. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

1.15. Ascorbinsäure (Vitamin C).

1.16. Aminische Antioxidantien, wie z.B. 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'-Dicyclohexyl-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-Methylheptyl)-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, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z.B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octylphenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-hexamethyldiamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol. Beispiele für weitere Antioxidantien:

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

Beispiele für Metall-Desaktivatoren, z.B. für Kupfer, sind:

a) Benztriazole und deren Derivate, z.B. 4- oder 5-Alkylbenztriazole (z.B. Tolutriazol) und deren Derivate, 4,5,6,7-Tetrahydrobenztriazol, 5,5'-Methylen-bis-benztriazol; Mannich-Basen von Benztriazol oder Tolutriazol wie 1-[Di-(2-ethylhexyl)aminomethyl]-tolutriazol und 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-benztriazol; Alkoxyalkylbenztriazole wie 1-(Nonyloxymethyl)-benztriazol, 1-(1-Butoxyethyl)-benztriazol und 1-(1-Cyclohexyloxybutyl)-tolutriazol.
b) 1,2,4-Triazole und deren Derivate, z.B. 3-Alkyl (oder Aryl)- 1,2,4-Triazole, Mannich-Basen von 1,2,4-Triazolen wie 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,2,4-triazol; Alkoxyalkyl-1,2,4-triazole wie 1-(1-Butoxyethyl)-1,2,4-triazol; acylierte 3-Amino-1,2,4-triazole.

c) Imidazolderivate, z.B. 4,4'-Methylenbis(2-undecyl-5-methylimidazol), Bis[(N-methyl)imidazol-2-yl]carbinol-octylether.

d) Schwefelhaltige heterocyclische Verbindungen, z.B. 2-Mercaptobenzthiazol, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol, 2,5-Dimercaptobenzthiadiazol und deren Derivate; 3,5-Bis[di(2-ethylhexyl)amino-methyl]-1,3,4-thiadiazolin-2-on.

e) Aminoverbindungen, z.B. Salicyliden-propylendiamin, Salicylaminoguanidin und deren Salze.

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze, Aminsalze und Anhydride, z.B. Alkyl- und Alkenyl-bernsteinsäuren und deren Partialester mit Alkoholen, Diolen oder Hydroxycarbonsäuren, Partialamide von Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren, 4-Nonylphenoxyessigsäure, Alkoxy- und Alkoxyethoxycarbonsäuren wie Dodecyloxyessigsäure, Dodecyloxy(ethoxy)-essigsäure und deren Aminsalze, ferner N-Oleoylsarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Alkenylbernsteinsäureanhydride, z.B. Dodecenybernsteinsäure-anhydrid, 2-(2-Carboxyethyl)-1-dodecyl-3-methylglycerin und dessen Salze, insbesondere Na- und Triethanolaminsalze.

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, ferner 1-[N,N-bis-(2-hydroxyethyl)amino]-3-(4-nonylphenoxy)propan-2-ol.

ii. Heterocyclische Verbindungen, z.B.: Substituierte Imidazoline und Oxazoline, 2-Heptadecenyl-1-(2-hydroxyethyl)-imidazolin.

c) Phosphorhaltige Verbindungen, z.B.

Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern oder Phosphonsäurepartialestern, Zinkdialkyldithiophosphate.

d) Schwefelhaltige Verbindungen, z.B.: Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate, Alkylthio-substituierte aliphatische Carbonsäuren, Ester von aliphatischen 2-Sulfocarbonsäuren und deren Salze.

e) Glycerinderivate, z.B.: Glycerin-monooleat, 1-(Alkylphenoxy)-3-(2-hydroxyethyl)glycerine, 1-(Alkylphenoxy)-3-(2,3-dihydroxypropyl)glycerine, 2-Carboxyalkyl-1,3-dialkylglycerine.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind:

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

Beispiele für Stockpunkterniedriger sind:

Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispergiermittel/Tenside sind:

Polybutenylbernsteinsäureamide oder -imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für Antischaummittel sind:

Silikonöle und Polymethacrylen.

Beispiele für Festschmierstoffe sind:

Teflon™ oder Molybdänsulfid.

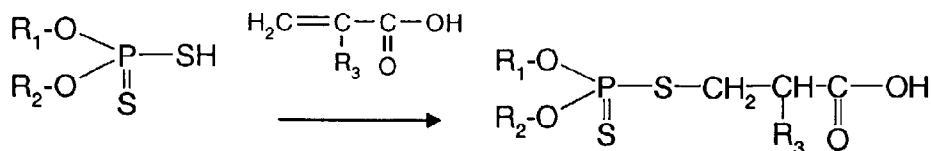
Beispiele für Verschleißschutz-Additive sind:

Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte Olefine und pflanzliche Öle, Zinkdialkyldithiophosphate, Tritolylphosphat, Tricresylphosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldi- und tri-sulfide, Aminsalze von Mono- und Dialkylphosphaten, Aminsalze der Methylphosphonsäure, Diethanolaminomethyltolyltriazol, Di(2-ethylhexyl)aminomethyltolyltriazol, Derivate des 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazols, 3-[(Bis-isopropoxy-phosphinothioyl)thio]-propionsäure-ethylester, Triphenylthiophosphat (Triphenylphosphorothioat), Tris(alkylphenyl)phosphorothioate und deren Gemische, (z.B. Tris(isononylphenyl)phosphorothioat), Diphenyl-monononylphenyl-phosphorothioat, Isobutylphenyl-diphenyl-phosphorothioat, Dodecylaminsalz des 3-Hydroxy-1,3-thiaphosphetan-3-oxids, Trithiophosphorsäure-5,5,5-tris[isooctylacetat (2)], Derivate von 2-Mercaptobenzthiazol wie 1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-2-mercapto-1H-1,3-benzthiazol, Ethoxycarbonyl-5-octyldithiocarbamat.

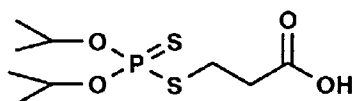
Die Verbindungen der Formel I und ihre Herstellung sind an sich bekannt. Sie dienen in erster Linie als Zwischenprodukte für diverse Produkte und Anwendungen, wie z.B. in V.V. Ovchinnikov, et al., Org. React (Tartu) 15(2) (1978), 194-203 (engl.) [A 90: 120801s] sowie in L.A. Belova, et al, Zh. Obshch. Khim 51 (9) (1981) 1982-88 (russ.) [CA 96: 103597 m], beschrieben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt beispielsweise nach dem folgenden Schema: CA 90: 120801s] sowie in L.A. Belova, et al, Zh. Obshch. Khim 51 (9) (1981) 1982-88 (russ.) [CA 96: 103597 m], beschrieben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt beispielsweise nach dem folgenden Schema:



Diese Synthese von β -dithiophosphorylierter Propionsäure durch Addition von Dithiophosphorsäure an Acryl- oder Methacrylsäure ist bekannt und beispielsweise in US 5,362,419 (Bsp. 1-11) beschrieben. Die folgenden Beispiele 1-3 dokumentieren die Synthese einiger in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwandten β -dithiophosphorylierten Propionsäuren. Teile- und Prozentangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht.



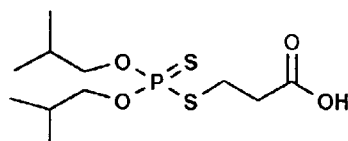
[MG 286.34]

Beispiel 1

Zu 21,4 g (0.1 mol) O,O-Diisopropyldithiophosphorsäure in 50 ml Toluol werden innerhalb von 20 min. bei 80°C 7,2 g (0.1 mol) Acrylsäure zugetropft. Es wird 5 h bei 80°C weitergerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel fraktioniert: Man erhält 11,8 g gelbes, flüssiges Hauptprodukt (41 % d. Th.).

Analyse:	37,99 % C (berechnet 37,75) 22,17 % S (berechnet 22,39)	6,76 % H (berechnet 6,69) 10,80 % P (berechnet 10,82);
----------	--	---

^{31}P -NMR (relativ zu H_3PO_4): 91,84 ppm.



[MG 314.4]

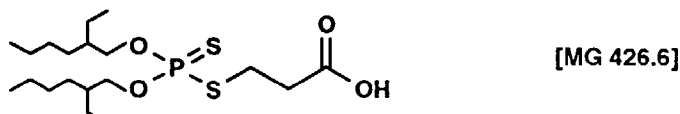
Beispiel 2

Zu 252,4 g (0.1 mol) O,O-Diisobutyldithiophosphorsäure werden bei 70°C innerhalb von 1 h 81,4 g (1.1 mol) Acrylsäure zugetropft, und es wird 4 h bei 70°C weitergerührt. Das Rohprodukt wird in 500 ml Natriumhydroxid 2N gelöst und mit zweimal 300 ml Siedegrenzbenzin (Sdp. 80-110°C) gewaschen. Dann wird mit konz. Salzsäure auf pH 1 angesäuert und mit ca. 150 ml Siedegrenzbenzin extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer eingedampft: Es ergeben sich 287,6 g klares, mittelviskoses, hellgelbes Öl (91 % d. Th.).

Analyse:	42,02 % C (berechnet 42,62) 20,29 % S (berechnet 20,40)	7,29 % H (berechnet 7,37), 10,2 % P (berechnet 9,85);
----------	--	--

n_D^{20} : 1.5006;

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 -Lösung, relativ zu Tetramethylsilan):
 1.02 ppm (d, 12H), 2.05 ppm (hept, 2H), 2.86 ppm (t, 2H), 3.17 ppm (d x t, 2H), 3.89 ppm (d x hept, 4H).



10 Beispiel 3

Zu 35,5 g (0.1 mol) O,O-Di(2-ethylhexyl)dithiophosphorsäure in 50 ml Toluol werden bei 75°C innerhalb von 15 min. 7,21 g (1.1 mol) Acrylsäure zugetropft. Es wird 5 h bei 75°C weitergerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Bsp. 1, und man erhält 21,8 g gelbliches Öl (51 % d. Th.).

15

Analyse:	53,86 % C (berechnet 53,62)	9,23 % H (berechnet 9,0),
	15,77 % S (berechnet 15,07)	7,3 % P (berechnet 7,26)

20 Die Vorteile der Zusammensetzungen liegen im guten Verschleißschutz und besonders den sehr guten Lasttrage-Eigenschaften - speziell für Hydraulik- und Getriebeöle, wobei überraschenderweise relativ geringe Mengen an β -dithiophosphorylierten Propionsäuren ausreichen. Dadurch können eventuelle negative Begleiteffekte wie Korrosivität gegenüber Cu und Unverträglichkeit mit etwa vorhandenen Ca-Verbindungen (Fällungsreaktionen) minimiert werden. Ferner ist ein zusätzliches Korrosionsschutzpotential vorhanden.

25 Für Hydraulik- und Getriebeöle sind sowohl ein sehr guter Verschleißschutz (antiwear, AW) als auch ein sehr gutes Lasttragevermögen (extreme pressure, EP) gefordert.

Ausgezeichnete Werte im FZG-Test (Fehlerlaststufe > 12) sind mit den üblichen Verschleißschutzadditiven bei niedrigen Einsatzkonzentrationen (geringer als 0.2%) nur schwer zu erreichen. Überraschenderweise erzielt man jedoch mit relativ geringen Konzentrationen an Verbindungen der Formel I (bereits 0.005-0.05%) sehr gute bis ausgezeichnete FZG-Werte (vgl. Tabelle 1, achte und zehnte Spalte).

30 Beispiel 4:

35 Folgende nachstehende Formulierungen wurden im FZG-Getriebetest (Beschreibung in DIN 51.354, A/8.3./90) getestet (Tabelle 1). In diesem Test wird das Lasttragevermögen von Schmiermitteln für die Anwendung als Getriebeöle beurteilt. Im Tauchschmierungsverfahren laufen in dem zu prüfenden Schmieröl definierte Zahnräder bei konstanter Drehzahl und festgelegter Anfangsöltemperatur. Die Belastung der Zahnräder wird stufenweise gesteigert. Ab Kraftstufe 4 wird nach jeder Kraftstufe die Veränderung der Zahnflanken durch Beschreibung und gegebenenfalls durch Photo, Rauheitsmessung oder Kontrastabdruck festgehalten. Die Grenzlaststufe liegt eine Stufe unter der sog. Fehlerlaststufe, bei der die Flanken mindestens zweier Zahnräder eindeutige Schäden (Risse oder ähnliches) aufweisen.

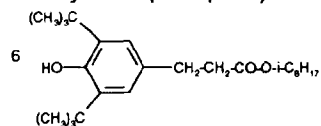
	Typ A Zahnräder, 8.3 m/sec, 90°C									
	Zusätze (Teile)									
Grundöl ¹	100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Grundformulierung		0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
AW 1 ²			0.5							
AW 2 ³						0.5				
AW 3 ⁴							0.56	0.56		
AW 4 ⁵									0.4	0.4
Bsp. 2				0.005	0.05			0.02		0.02
FZG- Grenzlaststufe	7	7	8	10	12	11	8	>12	8	12

Grundformulierung: IrganoxTM L 135⁶: 0.3%; IrganoxTM L 57⁷: 0.1%; HitecTM 536⁸: 0.07%; IrgamelTM 39⁹: 0.04 %.

¹Grundöl: ISO VG 46 ex Texaco; ²AW 1: IrgalubeTM TPPT (Triphenylthionophosphate)

³AW 2: IrgalubeTM 63 {3-[(Bis-isopropoxy-phosphinothioyl)-thio]-propionsäure-ethylester}

⁴AW 3: flüssiges Gemisch von Tri[(alk)aryl]thionophosphaten, im wesentlichen bestehend aus Tri(nonylphenyl)thionophosphat (wie in EP368803 beschrieben); ⁴AW 4: Bis(O,O-Dialkyldithiophosphat)



⁷Gemisch von Diphenylamin-Verbindungen, kommerziell erhältlich als IrganoxTM L-57, vgl. US-5,073,278, Sp. 2, Z. 50

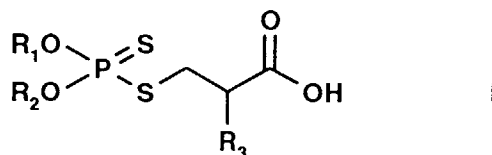
⁸HitecTM 536, $\text{H}_{23}\text{C}_{12}\text{-CH}(\text{COOH})\text{-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$

⁹1-[Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-4-methylbenzotriazol

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend

- A) einen Schmier- oder Kraftstoff, eine Metallbearbeitungs- oder eine Hydraulikflüssigkeit;
 B) mindestens eine Verbindung der Formel



worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_3 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkylmethyl, C_9 - C_{10} -Bicycloalkylmethyl, C_9 - C_{10} -Tricycloalkylmethyl, Phenyl, C_7 - C_{24} Alkylphenyl oder zusammen $(\text{CH}_2)_2$ bedeuten, und R_3 Wasserstoff oder Methyl ist, und gegebenenfalls

C) weitere übliche Öladditive.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend 0,005 bis zu 0,01 Gew.% einer Verbindung der Formel I.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend 0,005 - 0,05 % Gew.% einer Verbindung der Formel I.

4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 worin Komponente A) ein Industrieöl oder ein Fett ist.

5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin Komponente A) ein Grundöl aus der Gruppe der mineralischen, pflanzlichen oder synthetischen Öle ist.

6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_3 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl oder C_7 - C_{18} -Alkylphenyl sind.

7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin R_1 und R_2 i-Propyl, i-Butyl oder 2-Ethyl-hexyl, und R_3 Wasserstoff sind.

8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, die zusätzlich C) weitere Öladditive aus den Gruppen der Antioxidantien, Metall-Desaktivatoren, Rost-Inhibitoren, Dispergatoren, Detergentien, Antischaummittel, Festschmierstoffe, Viskositätsindexverbesserer, Stockpunktniedriger und Verschleißschutzadditive enthält.

9. Verfahren zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, Hydraulik- oder Metallbearbeitungsflüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß diesen mindestens eine Verbindung der Formel I, wie in Anspruch 1 beschrieben, zugesetzt wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9 zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Hydraulikflüssigkeiten oder Getriebeölen.

11. Zinkfreie Zusammensetzung gemäß Anspruch 1.

12. Im wesentlichen aschefreie Zusammensetzung gemäß Anspruch 1.

13. Verwendung der in Anspruch 1 beschriebenen Komponente B) als Zusatzstoff für Schmierstoffe, Hydraulik- oder Metallbearbeitungsflüssigkeiten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 81 0446

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 2 645 657 A (H.W.RUDEL) 14.Juli 1953 * Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 5 *	1,3-13	C10M137/10 C10L1/26 //C10N30:06, C10N40:04, C10N40:08, C10N40:25, C10N40:20
Y	* Spalte 1, Zeile 31 - Spalte 2, Zeile 8 *		
	* Spalte 3, Zeile 28 - Zeile 35 *		
Y	* Spalte 6, Zeile 54 - Zeile 64 *	2	

A	EP 0 098 809 A (CIBA-GEIGY AG) * Seite 1, Absatz 1 *	1,3-13	
Y	* Seite 7, Absatz 3 *	2	

A	GB 1 347 845 A (CIBA-GEIGY LTD) * Seite 1, Zeile 13 - Zeile 55 *	1,3-13	
Y	* Seite 2, Zeile 45 - Zeile 51 *	2	

A	EP 0 125 209 A (CIBA-GEIGY AG) * Seite 1, Absatz 5 - Seite 2 *	1-13	

A,D	US 4 333 841 A (A.SCHMIDT) * Spalte 1, Zeile 31 - Spalte 3, Zeile 2 *	1-13	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		22.Oktober 1997	Rotsaert, L
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)