



(11)

EP 0 903 399 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
14.02.2007 Patentblatt 2007/07

(51) Int Cl.:
C10M 141/10 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **98810894.0**

(22) Anmeldetag: **09.09.1998**

(54) **Schmierstoffzusammensetzungen mit Thiophosphorsäureestern und
Dithiophosphorsäureestern**

Lubricant compositions containing thiophosphoric and dithiophosphoric acid esters

Compositions lubrifiantes contenant des esters d'acide thiophosphorique et dithiophosphorique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT SE

(30) Priorität: **18.09.1997 CH 220297**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.03.1999 Patentblatt 1999/12

(73) Patentinhaber: **Ciba Specialty Chemicals Holding
Inc.**
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:
• **Fletschinger, Michael**
79189 Bad Krozingen-Biengen (DE)

- **Rohrbach, Peter**
4410 Liestal (CH)
- **Hamblin, Peter Collen**
4112 Flüh (CH)
- **Clark, Dudley**
4226 Breitenbach (CH)
- **Ribeaud, Marc**
2800 Délemont (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
GB-A- 1 043 488 **GB-A- 1 506 196**
GB-A- 2 178 446 **US-A- 4 431 552**
US-A- 5 531 911

EP 0 903 399 B1

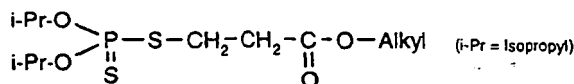
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft verbesserte Zusammensetzungen mit Thiophosphorsäureestern und Dithiophosphorsäureestern oder Phosphorsäurethioestern sowie die Verwendung dieser Schmierstoffzusammensetzungen zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, wie Fetten, Metallbearbeitungs-, Getriebe- oder Hydraulikflüssigkeiten.

[0002] Den genannten Schmierstoffen werden Additive zugesetzt, welche anspruchsvolle Aufgaben, wie hohes Lasttragvermögen, Verschleiss- und Korrosionsschutz sowie Antioxidationswirkung, erfüllen müssen. Hierfür eignen sich Zinkdialkyldithiophosphate, die man aber aus Gründen des Umweltschutzes durch metallfreie Verbindungen zu ersetzen anstrebt. Insbesondere in der Landwirtschaft oder generell bei mobilen Hydraulikanlagen, bei denen durch Undichtigkeiten die Gefahr einer Boden- oder Gewässerkontamination mit Zinkverbindungen besteht, wird die Verwendung von metallfreien Hydraulikflüssigkeiten gefordert. Es besteht daher ein Bedürfnis an metallfreien und aschefreien Additiven. Geeignete Hydraulikflüssigkeiten müssen auch die Spezifikationen der führenden Hydraulikmaschinenhersteller, z.B. Denison HFO (Denison Hydraulics) oder Vickers M-2980-S (Vickers) erfüllen und mit Wasser kompatibel sein. Weiterhin sollten sie gemäss den Spezifikationen der DIN 51524 und Denison HFO eine Fehlerlaststufe (FLS) im FZG-Test von mindestens 10 erreichen.

[0003] Als Öladditive für Flüssigkeiten sind Dithiophosphorsäureester des Typs:



bekannt, welche unter dem Handelsnamen Irgalube®63 (Warenzeichen der Ciba Spezialitätenchemie) kommerziell erhältlich sind.

[0004] In der *U.S. Patentschrift Nr. 5 531 911* sind zinkfreie Hydraulikflüssigkeiten beschrieben, die phosphor- und schwefelhaltige Additivkomponenten enthalten. Eine Komponente ist ein Thiophosphorsäureester vom Typ Triphenylthiophosphat (IRGALUBE TPPT). Diese wird mit Dithiophosphorsäureestern vom Typ IRGALUBE 63 und fakultativen Öladditivkomponenten, z.B. Ammoniumsulfonaten, kombiniert.

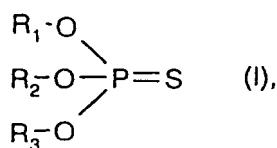
[0005] Solche Formulierungen sind wegen ihrer mangelnden Kompatibilität mit Wasser nachteilig. Die Kontamination eines Hydrauliköls mit Wasser ist insbesondere bei mobilen Hydraulikanlagen häufig. Wegen der Verwendung von phosphor- und schwefelhaltigen Additiven erfolgt ein hydrolytischer Abbau unter Bildung von korrodierenden Zersetzungsprodukten, welche die in den Hydraulikanlagen verwendeten Metalle, z.B. Stahl und Kupferlegierungen, angreifen und Schäden an den Hydraulikpumpen verursachen können. Es können ausserdem auch Agglomerationen dieser Zersetzungsprodukte die Filter von Bypass-Filtrationsanlagen blockieren. Da die Lebensdauer von Hydraulikanlagen sich durch Feinstfilterung bedeutend verlängern lässt, sind die Filtermaschengrössen moderner Bypass-Filtrationsanlagen von früher 30 µm auf derzeit 6 µm herabgesetzt worden. Daher sind nur solche Hydrauliköle zu verwenden, die bei Kontamination mit Wasser nur geringste Mengen von hydrolytischen Zersetzungsprodukten bilden.

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Zusammensetzungen mit verbesserter Kompatibilität mit Wasser herzustellen, welche eine wesentlich geringere Neigung zur Bildung von unerwünschten Hydrolyseprodukten aufweisen.

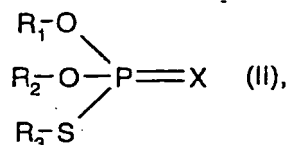
[0007] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass Zusammensetzungen mit Thiophosphorsäureestern kombiniert mit Dithiophosphorsäureestern oder Phosphorsäurethioestern durch Zusatz einer weiteren Additivkomponente aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide bei Kontamination mit Wasser eine wesentlich geringere Neigung zur Bildung von korrodierenden Hydrolyseprodukten und sehr gute Filtrationseigenschaften aufweisen. Durch Zusatz von weiteren Öladditiven, z. B. Ammoniumphosphatestern, lässt sich das Lasttragvermögen steigern und FZG Fehlerlaststufen ≥ 10 erreichen.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend:

- a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität;
- b) mindestens einen Thiophosphorsäureester der Formel:



worin R_1 , R_2 und R_3 C_3 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste darstellen; und
 c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester oder Phosphorsäurethioester der Formel:

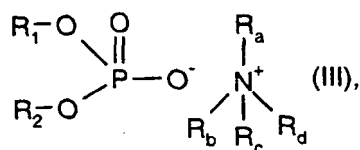


worin X Sauerstoff oder Schwefel und R_1 , R_2 und R_3 unsubstituierte oder substituierte C_3 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste darstellen; und

d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe umfassend Polyolpartialester, Alkanolamine, Etheramine, primäre oder sekundäre Amine mit C_1 - C_{20} -Alkylresten, primären oder sekundären Amine mit C_2 - C_{20} -Alkylresten, die durch Hydroxy substituiert oder Sauerstoff unterbrochen sind, Polyoxyalkylendiamine, Polyoxyalkylenpolyamine, primäre oder sekundäre Amine mit C_5 - C_6 -Cycloalkylresten und Epoxide.

[0009] Eine bevorzugte Ausführungsform betrifft Zusammensetzungen enthaltend:

- a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität, welches man für Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten verwendet;
- b) mindestens einen Thiophosphorsäureester der Formel I, worin R_1 , R_2 und R_3 C_3 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste darstellen;
- c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel und R_1 , R_2 und R_3 unsubstituierte C_3 - C_{10} -Kohlenwasserstoffreste oder worin R_1 und R_2 unsubstituierte C_3 - C_{10} -Kohlenwasserstoffreste und R_3 einen substituierten C_3 - C_{10} -Kohlenwasserstoffrest darstellen;
- d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide;
- e) ein Ammoniumphosphatester der Formel:



worin R_1 und R_2 C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste und R_a , R_b , R_c und R_d unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste darstellen; und
 f) übliche Öladditive.

[0010] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft Zusammensetzungen, worin der Phosphorgehalt der Thiophosphorsäureester-Komponente b), kombiniert mit der Dithiophosphorsäureester- oder Phosphorsäurethioester-Komponente c), bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c), weniger als 400 ppm beträgt.

[0011] Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft Zusammensetzungen, worin der Phosphorgehalt der Thiophosphorsäureester-Komponente b), kombiniert mit der Dithiophosphorsäureester- oder Phosphorsäurethioester-Komponente c) und der Ammoniumphosphatesterkomponente e), bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, weniger als 400 ppm beträgt.

[0012] Die Zusammensetzungen sind als multifunktionale Verschleisschutz-Additive - mit zusätzlicher antioxydativer Wirkung - für Schmierstoffe, wie Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- oder Hydraulikflüssigkeiten besonders geeignet. Sie sind weitgehend metall- und aschefrei und erfüllen die genannten Spezifikationen. Überraschenderweise ergeben Mischungen der Komponenten b) und c) im Grundöl a) bei Phosphorkonzentrationen kleiner als 400 ppm Phosphor sehr gute Antiverschleisseigenschaften, d.h. sehr gute VKA (Test im Vierkugelapparat) und SRV (Schwing-Reib-Verschleiss)-Werte. Diese Mischungen haben bei Zusatz der Additivkomponente aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide (Komponente d)) bei Kontamination mit Wasser sehr gute Filtrationseigenschaften. Durch Zusatz von weiteren Öladditiven (Komponenten e) lassen sich FZG Fehlerlaststufen ≥ 10 erreichen. Solche Mischungen erfüllen die Hydraulikmaschinenspezifikationen führender Hersteller, insbesondere Denison HFO.

[0013] Die im Rahmen der Beschreibung der vorliegenden Erfindung verwendeten Begriffe und Definitionen haben vorzugsweise die folgenden Bedeutungen:

Komponente a)

[0014] Ein Grundöl mit schmierender Viskosität ist für die Herstellung von Fetten, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten verwendbar.

[0015] Geeignete Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten basieren beispielsweise auf mineralischen oder synthetischen Ölen oder Mischungen davon. Die Schmierstoffe sind dem Fachmann geläufig und in der einschlägigen Fachliteratur, wie beispielsweise in *Chemistry and Technology of Lubricants*; Mortier, R.M. and Orszulik, S.T (Editors); 1992 Blackie and Son Ltd. for GB, VCH-Publishers N. Y. for U.S., ISBN 0-216-92921-0, siehe Seiten 208 ff und 269 ff; in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition 1969*, J. Wiley & Sons, New York, Vol. 13, Seite 533 ff. (*Hydraulic Fluids*); *Performance Testing of Hydraulic Fluids*; R. Tourret and E.P. Wright, Hyden & Son Ltd. GB, on behalf of The Institute of Petroleum London, ISBN 0 85501 317 6; *Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., Fifth Completely Revised Edition*, Verlag Chemie, DE-Weinheim, VCH-Publishers for U.S., Vol. A 15, Seite 423 ff (*lubricants*), Vol. A 13, Seite 165 ff (*hydraulic fluids*) beschrieben.

[0016] Die Schmierstoffe sind insbesondere Öle und Fette, beispielsweise basierend auf Mineralöl oder pflanzlichen und tierischen Ölen, Fetten, Talg und Wachs oder deren Gemische. Pflanzliche und tierische Öle, Fette, Talg und Wachs sind beispielsweise Palmkernöl, Palmöl, Olivenöl, Rüböl, Rapsöl, Leinöl, Sojabohnenöl, Baumwollöl, Sonnenblumenöl, Kokosnussöl, Maisöl, Rizinusöl, Baumnussöl und Mischungen davon, Fischöle, sowie deren chemisch modifizierte, z.B. epoxidierte und sulfoxidierte, oder gentechnisch hergestellte Formen, beispielsweise gentechnisch hergestelltes Sojabohnenöl.

[0017] Beispiele von synthetischen Schmierstoffen umfassen Schmierstoffe auf der Basis von aliphatischen oder aromatischen Carboxylestern, polymeren Ester, Polyalkylenoxide, Phosphorsäureester, Poly- α -olefine oder Silicone, des 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, Glycole, Polyglycole und Polyalkylenglycole, sowie deren Mischungen mit Wasser.

[0018] Die genannten Schmierstoffe oder Mischungen davon können auch mit einem organischen. oder anorganischen. Verdicker versetzt sein (Grundfett). 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.

Komponente b) - Thiophosphorsäureester:

[0019] R_1 , R_2 und R_3 mit der Bedeutung C_3 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest sind vorzugsweise C_3 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl- C_1 - C_4 -alkyl, Phenyl, C_7 - C_{20} -Alkylphenyl, C_7 - C_{20} -Alkoxyphenyl, Naphthyl und C_7 - C_9 -Phenylalkyl.

[0020] C_3 - C_{20} -Alkyl umfasst verzweigte oder unverzweigte Alkylreste. Beispiele hierfür sind n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Heptyl, 3-Heptyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, n-Nonyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, 1-Methylundecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl oder n-Octadecyl. Ein besonders bevorzugter Rest für R_1 , R_2 und R_3 ist Isopropyl. Die Bedeutungen von R_1 , R_2 und R_3 können gleich oder verschieden sein. Thiophosphorsäureester der Formel I sind bekannt, z.B. *U.S. Patentschrift 5,531,911*.

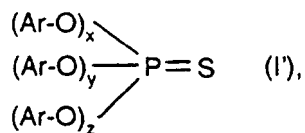
[0021] C_5 - C_{12} -Cycloalkyl sind z.B. Cyclopentyl oder -hexyl. C_5 - C_{12} -Cycloalkyl- C_1 - C_4 -alkyl ist z.B. Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, Cyclohexylmethyl oder 2-Cyclohexylethyl.

[0022] C_7 - C_{20} -Alkylphenyl ist Phenyl, das z.B. durch ein bis drei der weiter vorn beschriebenen C_1 - C_4 -Alkylreste oder ein bis zwei C_1 - C_6 -Alkylreste oder einen C_1 - C_{12} -Alkylreste substituiert ist.

[0023] C_7 - C_{20} -Alkoxyphenyl ist Phenyl, das z.B. durch ein bis drei C_1 - C_4 -Alkoxyreste, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, oder ein bis zwei C_1 - C_6 -Alkoxyreste oder einen C_1 - C_{12} -Alkoxyreste substituiert ist, die den weiter vorn genannten Alkylresten analog sind.

[0024] C_7 - C_9 -Phenylalkyl ist z.B. Benzyl, 1-Phenyl-1-ethyl oder 2-Phenyl-1-ethyl.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Komponente b) aus einer Mischung von Thiophosphorsäureestern der Formel:



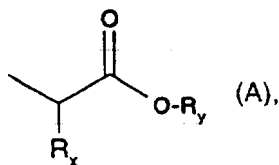
worin x 0 bis 2, y 3 - ($x + z$), z 0 bis 3 - ($x + y$) und $x + y + z = 3$ ist, und Ar Phenyl, C₇-C₁₈-Alkylphenyl, C₇-C₁₈-Alkoxyphenyl, Naphthyl und C₇-C₉-Phenylalkyl mit den weiter vorn angegebenen Bedeutungen darstellen. Die Herstellung dieser Thiophosphorsäureester ist in EP-A-368 803 beschrieben. Als Thiophosphorsäureester der Formel sind Triarylthiophosphatgemische vom Typ IRGALUBE 211 mit den Inhaltsstoffen wie n-Decylphenyl-n-nonylphenyl-phenylthiophosphat, o-tert.-Butylphenyl-o-isopropylphenyl-phenylthiophosphat oder n-Hexylphenyl-phenylthiophosphat-Gemische bevorzugt.

[0026] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Komponente b) aus einem Thiophosphorsäureester vom Typ Triphenylthiophosphat (IRGALUBE TPPT).

Komponente c) - Dithiophosphorsäureester oder Phosphorsäurethioester:

[0027] In einer Verbindung (II) ist X bevorzugt Schwefel. R₁, R₂ und R₃ mit der Bedeutung unsubstituierter C₃-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest haben die weiter vorn unter der Komponente b) - Thiophosphorsäureester -, angegebenen Bedeutungen, insbesondere C₃-C₂₀-Alkyl.

[0028] In einer bevorzugten Verbindung (II) sind R₁ und R₂ unsubstituierte C₃-C₁₀-Kohlenwasserstoffreste und R₃ stellt einen substituierten C₃-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest dar. Ein substituiertes C₃-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest R₃ ist vorzugsweise durch Carboxy oder verestertes Carboxy substituiertes C₂-C₄-Alkyl, z.B. der Teilformel:



worin R_x und R_y Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten, oder das entsprechende Carboxylatsalz. Bevorzugte Bedeutungen von A sind 2-Carboxyethyl-1-yl oder 2-C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-1-yl, z.B. Methoxycarbonyl-1-yl oder Ethoxycarbonyl-1-yl, oder Carboxylatsalze davon.

[0029] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verwendet man als Komponente b) einen Dithiophosphorsäureester vom Typ IRGALUBE 63, welcher die weiter vorn angegebene Strukturformel hat, gegebenenfalls im Gemisch mit einem weiteren Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin R₁ und R₂ Isopropyl, Isobutyl oder 2-Ethylhexyl bedeuten, und R₃ die Bedeutung der Teilformel A hat, worin R_x und R_y Wasserstoff bedeuten, und 2-Carboxy-1-ethyl bedeutet.

[0030] Dithiophosphorsäureester und Phosphorsäurethioester sind bekannt. Ihre Herstellung ist z.B. in den U.S. Patentschriften 4,333,841; 4,544,492 und 3,784,588 sowie in der Britischen Patentschrift 1 569 730 beschrieben.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Phosphorgehalt der Komponenten b) und c), bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c), weniger als 400 ppm. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt der Phosphorgehalt der Komponenten b) und c) bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c) 150 - 390 ppm, insbesondere 160 - 370 ppm. Das Gewichtsverhältnis der Komponenten b) und c) untereinander kann in Bereichen von ca. 10 : 90 bis 95 : 5 Gewichtsprozent variieren.

Komponente d) - Polyolpartialester, Amine und Epoxide

[0032] Durch Zusatz einer weiteren Additivkomponente aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide erhalten die Zusammensetzungen bei Kontamination eine bessere Kompatibilität mit Wasser. Geeignete Öladditive sind Polyolpartialester, z. B. aus der Gruppe der Mono- und Diglyceride, monoacetylierten oder diacetylierten Monoglyceride, Polyglycerinfettsäureester, Sorbitanfettsäureester und Partialfettsäureester des Polyoxyethylensorbitans. Diese Öladditive setzt man in einer Konzentration von ca. 0,01 - 2,0 % hinzu.

[0033] Geeignete Mono- und Diglyceride sind vom Glycerin durch Veresterung von ein oder zwei Hydroxygruppen mit ein oder zwei Säureresten von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren und gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen abgeleitet.

[0034] Der Säurerest einer gesättigten Carbonsäure mit gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen, welcher den Polyglyceringrundkörper verestert, ist vorzugsweise geradkettig mit 12, 14, 16 und 18 C-Atomen, z.B. n-Dodecanoyl, n-Tetradecanoyl, n-Hexadecanoyl oder n-Octadecanoyl.

[0035] Der Säurerest einer ungesättigten Carbonsäure mit gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen, welcher den Glyceringrundkörper verestert, ist vorzugsweise geradkettig mit 12, 14, 16 und 18 C-Atomen und weist 1 Doppelbindung auf, z.B. 9-cis-Dodecenoyl, 9-cis-Tetradecenoyl, 9-cis-Hexadecenoyl oder 9-cis-Octadecenoyl.

[0036] Für die genannten Säurereste sind ausserdem folgende Bezeichnungen gebräuchlich: 9-cis-Dodecenoyl (Lauraleoyl), 9-cis-Tetradecenoyl (Myristoleoyl), 9-cis-Hexadecenoyl (Palmitoleoyl), 6-cis-Octadecenoyl (Petroseloyl), 6-trans-Octadecenoyl (Petroselaidoyl), 9-cis-Octadecenoyl (Oleoyl), 9-trans-Octadecenoyl (Elaidoyl), 11-cis-Octadecenoyl (Vaccenoyl), 9-cis-Icosenoyl (Gadoleoyl), n-Dodecanoyl (Lauroyl), n-Tetradecanoyl (Myristoyl), n-Hexadecanoyl (Palmitoyl), n-Octadecanoyl (Stearoyl), n-Icosenoyl (Arachidoyl).

[0037] Besonders geeignete Mono- und Diglyceride sind unter den Bezeichnungen Loxiol® G 10 und G 16 (Henkel), Nutrisoft® 100 (Grünau), Kessco GMO (Akzo) oder Edenor®GMO, GDO (Henkel) kommerziell erhältlich.

[0038] Ein geeignetes monoacetyliertes oder diacetyliertes Monoglycerid ist ein Monoglycerid, das zusätzlich zum Acylrest einer Fettsäure noch vorzugsweise einen oder auch zwei Acetylreste aufweist. Der Acylrest leitet sich vorzugsweise von einer der genannten ungesättigten Fettsäuren mit mehr als zehn und einer geraden Anzahl an C-Atomen ab. Bevorzugt ist ein Monoglycerid, welches aus einem Gemisch von monoacetylierten oder diacetylierten Monoglyceriden unter Anwendung der üblichen Trennmethoden, z.B. fraktionierte Destillation, erhältlich ist.

[0039] Besonders bevorzugt sind acetylierte Monoglyceride, welche kommerziell unter dem Warenzeichen MYVACET (Eastman) erhältlich sind. Acetylierte Monoglyceride der MYVACET-Reihe finden als Schmiermittel, Weichmacher, nicht-ionische Emulgatoren und Lösungsvermittler technische Verwendung. Besonders bevorzugt sind die kommerziell unter der Bezeichnung MYVACET 5-07, 7-00, 7-07, 9-08, 9-40 und 9-45 K erhältlichen Produkte.

[0040] Ein geeigneter Polyglycerinfettsäureester besteht aus einem im wesentlichen reinen oder einem Gemisch verschiedener Polyglycerinfettsäureester, worin der Polyglyceringrundkörper vorzugsweise bis einschliesslich 10 Glycerineinheiten enthält, welche mit 1-10 Säureresten der genannten gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren und gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen verestert sind.

[0041] Geeignete Polyglycerinfettsäureester mit einheitlich definierter Struktur sind beispielsweise (in engl. Bezeichnung) diglycerol monocaprates, diglycerol monolaurates, diglycerol diisostearates, diglycerol monoisostearates, diglycerol tetrastearates (polyglycerol 2-tetrastearates), triglycerol monooleates (polyglyceryl 3-monooleates), triglycerol monolaurates, triglycerol monostearates (polyglycerol 3-stearates), triglycerol monoisosterates, hexaglycerol dioleates (polyglycerol 6-dioleates), hexaglycerol distearates (polyglycerol 6-distearates), decaglycerol dioleates (polyglycerol 10-dioleates), decaglycerol tetraoleates (polyglycerol 10-tetraoleates), decaglycerol decaoleates (polyglycerol 10-decaoleates), decaglycerol decastearates (polyglycerol 10-decastearates). In Klammern ist die CTFA-Nomenklatur angegeben. Diese Produkte sind kommerziell unter den Wortzeichen Caprol® (Warenzeichen der Fa. Karlshamns USA Inc., Columbus Ohio) erhältlich. Exakte Produktbezeichnungen: CAPROL 2G4S, 3GO, 3GS, 6G2O, 6G2S, 10G2O, 10G4O, 10G10O, 10G10S. Weitere Produkte sind unter den Bezeichnungen DGLC-MC, DGLC-ML, DGLC-DISOS, DGLC-MISOS, TGLC-ML und TGLC-MISOS bei der Fa. Solvay Alkali GmbH, D-3002 Hannover erhältlich.

[0042] Gemische verschiedener Polyglycerinfettsäureester sind unter Bezeichnungen wie decaglycerol mono-, dioleate, polyglycerol ester of mixed fatty acids, Polyglycerolester der Fettsäuren, polyglycerol caprates, cocoates, laurates, lanolinate, isostearate oder rizinolate definiert und kommerziell unter den Wortzeichen Triodan® und Homodan® (Warenzeichen der Fa. Grindsted Products, Grindsted Dänemark), exakte Produktbezeichnungen: TRIODAN 20, 55, R90 und HOMODAN MO, Radiamuls® (Warenzeichen der Fa. Petrofina (FINA), Bruxelles Belgien), exakte Produktbezeichnung RADIAMULS Poly 2253, der Bezeichnung CAPROL PGE860 oder ET, oder den Wortzeichen Plurol® (Warenzeichen Gattefossé Etablissements, Saint-Priest, Frankreich), exakte Produktbezeichnung PLUROL Stearique WL1009 oder PLUROL Oleique WL1173, erhältlich. Weitere Produkte sind unter den Bezeichnungen PGLC-C1010S, PGLC-C0810, PGLC-C1010/S, PGLC-LT2010, PGLC-LAN0510/S, PGLC-CT2010/90, PGLC-ISOSTUE, PGLC-RUE, PGLC-ISOS0410 bei der Fa. Solvay Alkali GmbH, D-3002 Hannover erhältlich.

[0043] Ein geeigneter Sorbitanfettsäureester besteht vorzugsweise aus einem im wesentlichen reinen oder einem Gemisch verschiedener Sorbitanfettsäureester, worin der Sorbitangrundkörper mit 1-3 Säureresten einer der genannten gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen Carbonsäuren und gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen verestert ist.

[0044] Geeignete Sorbitanfettsäureester sind insbesondere Sorbitan-Monolaurat, -Monopalmitat, -Monostearat, -Tristearat, -Monooleat, -Sesquioleat und -Trioleat. Diese Produkte sind kommerziell unter den Wortzeichen Span® (Warenzeichen der Fa. Atlas, Wilmington USA), exakte Produktbezeichnungen: SPAN 20, 40, 60, 65, 80 und 85, Arlace® (Warenzeichen der Fa. Atlas), exakte Produktbezeichnungen: ARLACEL 20, 40, 60, 80, 83, 85 und C, Crill (Warenzeichen der Fa. Croda Chemicals Ltd., Cowick Hall, Snaith Goole GB), exakte Produktbezeichnungen: CRILL 1, 3 und 4, Dehymuls® (Warenzeichen der Fa. Henkel, Düsseldorf DE), exakte Produktbezeichnungen: DEHYMULS SML, SMO, SMS, SSO, Famodan® (Warenzeichen der Fa. Grindsted Products, Grindsted Dänemark), exakte Produktbezeichnungen: FAMODAN MS und TS, Capmul® (Warenzeichen der Fa. Karlshamns USA Inc., Columbus Ohio), exakte Produktbe-

zeichnungen: CAPMULS und O, Radiasurf® (Warenzeichen der Fa. Petrofina (FINA), Bruxelles Belgien), exakte Produktbezeichnungen: RADIASURF7125, 7135, 7145 und 7155, erhältlich.

[0045] Der genannte Partialfettsäureester des Polyoxyethylensorbitans besteht vorzugsweise aus einem im wesentlichen reinen oder dem Gemisch verschiedener Ester des Sorbitans, worin die Struktur der Fettsäuregruppen und die Länge der Polyoxyethylenketten variieren. Das Sorbitan ist vorzugsweise durch drei Polyoxyethylenketten veräthert und durch eine Fettsäuregruppe verestert. Das Sorbitan kann aber auch nur durch ein oder zwei Polyoxyethylenketten veräthert und entsprechend durch zwei oder drei Fettsäuregruppen verestert sein. Insgesamt ist der Sorbitangrundkörper durch mindestens zwei und maximal vier hydrophile Gruppen substituiert, wobei unter dem Begriff hydrophile Gruppe die Polyoxyethylenketten und Fettsäuregruppen zusammengefasst werden.

[0046] Die Polyoxyethylenkette ist geradkettig und weist vorzugsweise 4-10, insbesondere 4-8, Ethylenoxideinheiten auf. Die Estergruppen am Sorbitangrundkörper sind von einer gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen Carbonsäure mit gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen abgeleitet. Die von dieser Carbonsäure abgeleitete Estergruppe ist vorzugsweise geradkettig mit 12, 14, 16 und 18 C-Atomen, z.B. n-Dodecanoyl, n-Tetradecanoyl, n-Hexadecanoyl oder n-Octadecanoyl. Die von einer ungesättigten Carbonsäure mit gerader Anzahl von 8-20 C-Atomen abgeleitete Estergruppe ist vorzugsweise geradkettig mit 12, 14, 16 und 18 C-Atomen, z.B. Oleoyl.

[0047] Geeignete Partialfettsäureester des Polyoxyethylensorbitans sind unter dem Wortzeichen Tween® der Fa.ICI kommerziell erhältlich und den chemischen Bezeichnungen Polyoxyethylen-(20 oder 4)-sorbitanmonolaurat (TWEEN 20 und 21), Polyoxyethylen-(20)-sorbitanmonopalmitat oder -monostearat (TWEEN 40 und 60), Polyoxyethylen-(4 oder 20)-sorbitanmonostearat oder -tristearat (TWEEN 61 und 65), Polyoxyethylen-(20 oder 5)-sorbitanmonooleat (TWEEN 80 oder 81) oder Polyoxyethylen-(20)-sorbitantriöleat (TWEEN 85) bekannt.

[0048] Geeignete Amine sind z.B. primäre oder sekundäre Amine mit den weiter vorn beschriebenen C₁-C₂₀-Alkylresten, insbesondere C₂-C₂₀-Alkyl, die z.B. durch Hydroxy substituiert (Alkanolamine) oder durch Sauerstoff (Etheramine) unterbrochen sein können, oder Polyoxyalkylendiamine oder Polyoxyalkylenpolyamine, ferner primäre oder sekundäre Amine mit C₅-C₆-Cycloalkylresten, z.B. Cyclopentyl- oder Cyclohexylresten.

[0049] Geeignete Alkanolamine sind z.B. Ethanolamin, Isopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, 3-Amino-1-propanol, 2-Amino-1-butanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol oder 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol.

[0050] Geeignete Alkanolamine sind z.B. unter den Wortzeichen Ethomeen und Propomeen (Armak Chemical Div. of Akzona, Inc., Chicago USA) kommerziell erhältlich, z.B. die Produkte ETHOMEEN C/15, C/20, C/25, O/12, S/15, S/20, T/12, T/15 oder T/25 oder die entsprechenden Produkte der PROPOMEEN-Reihe.

[0051] Geeignete Etheramine sind primäre Etheramine, welche unter den Wortzeichen Surfam (Mars Chemical Co., Atlanta USA) kommerziell erhältlich sind, z.B. die Produkte SURFAM P14B (Decyloxypropylamin) oder P16A oder P17B (Tridecyloxypropylamin).

[0052] Geeignete Polyoxyalkylendiamine sind z. B. alkoxylierte Diamine vom Typ Ethoduomeen® (Armak), z.B. die Produkte T/13 und T/20. Geeignete Polyoxyalkylenpolyamine sind z.B. unter dem Wortzeichen JEFFAMINE (Jefferson Chemical Co.) kommerziell erhältlich, z.B. die Produkte D-230, D-400, D-1000, D-2000 oder T-403.

[0053] Geeignete Epoxide sind z.B. C₄-C₂₀-Epoxyalkane, z.B. Epoxybutan, oder Ester von C₁₀-C₂₀-Fettsäuren und zwar Ester epoxydierter Fettsäuren mit einwertigen Alkoholen oder mehrwertigen Alkoholen, z.B. Glyceride. Bevorzugt sind epoxydierter Ester von Fettsäuren mit einwertigen Alkoholen, z.B. geradkettige und verzweigte C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy, Aryl- oder C₅-C₈-Cycloalkylester von C₁₀-C₂₀-Fettsäuren, z.B. Cyclopentyl- oder Cyclohexyl-, n-Butyl-, n-Hexyl-, Benzyl-, Methoxyethyl-, n-Octyl-, Phenyl- oder tert.-Butylphenylepoxystearat oder -oleat sowie epoxydierter Sojaöl oder Leinöl oder epoxydierter natürliche Öle und Fette, die für einen hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren bekannt sind.

Komponente e) - Ammoniumphosphatester:

[0054] In einem Ammoniumphosphatester der Formel III stellen R₁ und R₂ C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste und R_a, R_b, R_c und R_d unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste dar. R₁ und R₂ sowie R_a, R_b, R_c und R_d mit der Bedeutung C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest sind vorzugsweise C₁-C₇-Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl oder n-Heptyl.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten R und R₂ C₁-C₂₀ Alkyl, einer der Reste R_a, R_b, R_c und R_d Wasserstoff und die anderen Reste C₁-C₂₀ Alkyl.

[0056] Der Ammoniumphosphatester wird in einer niedrigen Konzentration von ca. 200 bis 500 ppm zugesetzt. Durch diesen Zusatz erhält das Hydrauliköl ein besonders gutes Lasttragvermögen (FZG Fehlerlaststufen ≥ 10). In den bevorzugten Ausführungsform beträgt der Gesamtphosphorgehalt der Komponenten b), c) und e), bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, weniger als 400 ppm.

Komponente f) - Öladditive:

[0057] Die genannten Schmierstoffzusammensetzungen, z.B. Fette, Getriebe-, Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten, können zusätzlich weitere Additive enthalten, die zugegeben werden, um ihre Grundeigenschaften noch weiter zu verbessern. Dazu gehören: Antioxidantien, Metalldeaktivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunktniedriger, Dispergiermittel, Detergentien, Hochdruck-Zusätze und Antiverschleissadditive. 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 für weitere Zusatzstoffe:

Beispiele für phenolische Antioxidantien:**[0058]**

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-isobutylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(a-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxy methylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie z.B. 2,6-Di-nonyl-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-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Tocopherole, z.B. α -, β -, γ - oder δ - 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-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.

1.9. Hydroxybenzyl-Aromaten, z.B. 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

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

1.12. Ester der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure 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-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.13. Ester der beta-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure 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-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.14. Ester der beta-(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, 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-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.15. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, 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-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.16. Amide der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

1.17. Ascorbinsäure (Vitamin C).

1.18. Aminische Antioxidantien, wie z.B. N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, 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, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, 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-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4-methoxyphenyl)-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-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-Octyl-phenothiazinen, 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)-hexamethylendiamin, 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:

[0059] Aliphatische oder aromatische Phosphite, Ester der Thiodipropionsäure oder 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 Metalldesaktivatoren, z.B. für Kupfer:

[0060]

a) Benzotriazole und deren Derivate, z.B. 2-Mercaptobenzotriazol, 2,5-Dimercaptobenzotriazol, 4- oder 5-Alkylbenzotriazole (z.B. Tolutriazol) und deren Derivate, 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol, 5,5'-Methylen-bis-benzotriazol; Mannich-Basen von Benzotriazol oder Tolutriazol wie 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-tolutriazol und 1-[Di(2-ethyl-

hexyl)aminomethyl)]-benzotriazol; Alkoxyalkylbenzotriazole wie 1-(Nonyloxymethyl)-benzotriazol, 1-(1-Butoxyethyl)-benzotriazol 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'-Methylen-bis(2-undecyl-5-methylimidazol), Bis[(N-methyl)-imidazol-2-yl]carbinol-octylether.

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

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

Beispiele für Rost-Inhibitoren:

[0061]

a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze, Aminsäuren 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 Aminsäuren, ferner N-Oleoyl-sarcosin, 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. 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, z.B. 2-Heptadecenyl-1-(2-hydroxyethyl)-imidazolin

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

[0062] Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer: Polyacrylate, Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidone, Polybutene, Olefin-Copolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere, Polyether.

[0063] Beispiele für Stockpunktniedriger: Poly(meth)acrylate, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Alkylpolystyrole, Fumaratcopolymere, alkylierte Naphthalinderivate.

[0064] Beispiele für Dispergiermittel/Tenside: Polybutenylbernsteinsäureamide oder -imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für Hochdruck- und Verschleisschutz-Additive:

[0065] Schwefel- und halogenhaltige Verbindungen wie z.B. chlorierte Paraffine, sulfurierte Olefine oder pflanzliche Öle (Soja-, Rapsöl), Alkyl- oder Aryl-di- oder -trisulfide, Benzotriazole oder deren Derivate wie bis(2-Ethylhexyl)aminomethyl tolutriazole, Dithiocarbamate wie Methylen-bis-dibutylidithiocarbamat, Derivate des 2-Mercaptobenzothiazols wie 1-[N,N-bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-2-mercapto-1 H-1,3-benzothiazol, Derivate des 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazols wie 2,5-bis(tert.nonyldithio)-1,3,4-thiadiazol.

[0066] Beispiele für Reibwertverminderer, z.B. Öl aus Schmalz, Ölsäure, Talg, Rapsöl, geschwefelte Fette, Amine. Weitere Beispiele sind in EP 565487 genannt.

[0067] Beispiele für besondere Additive zur Anwendung in Wasser/Öl-Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten sind:

Emulgatoren: Petroleumsulfonate, Amine wie polyoxyethylierte Fettamine, nichtionische oberflächenaktive Substanzen; Puffer: Alkanolamine; Biocide: Triazine, Thiazolinone, Tris-Nitromethan, Morpholin, Natriumpyridenethiol; Verarbeitungsgeschwindigkeitsverbesserer: Calcium- und Bariumsulfonate;

[0068] Die genannten Komponenten können den Schmierstoffen auf an sich bekannte Weise beigemischt werden. Es ist auch möglich, ein Konzentrat oder ein sogenanntes Additivpaket herzustellen, das nach Massgabe des Verbrauchs

auf Einsatzkonzentrationen für den entsprechenden Schmierstoff verdünnt werden kann.

[0069] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend

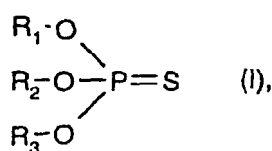
- a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität, welches man für Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten verwendet;
- b) mindestens einen Thiophosphorsäureester aus der Gruppe der Thiophosphorsäureester der Formel I, worin R_1 , R_2 und R_3 Phenyl bedeuten, oder Gemische von Thiophosphorsäureestern der Formel I', worin x 0 bis 2,7, y 3 - ($x + z$), z 0 bis 3 - ($x + y$) und $x + y + z = 3$ ist, und Ar Phenyl oder C_7 - C_{18} -Alkylphenyl darstellen;
- c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel, R_1 und R_2 C_3 - C_{10} -Alkyl und R_3 2-Carboxyeth-1-yl oder 2- C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl-1-yl bedeuten, oder Salze davon;
- d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass der Phosphorgehalt der Thiophosphorsäureester-Komponente b), kombiniert mit der Dithiophosphorsäureester- oder Phosphorsäurethioester-Komponente c), bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c) weniger als 400 ppm beträgt.

[0070] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend

- a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität, welches man für Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten verwendet;
- b) mindestens einen Thiophosphorsäureester aus der Gruppe der Thiophosphorsäureester der Formel I, worin R_1 , R_2 und R_3 Phenyl bedeuten, oder Gemische von Thiophosphorsäureestern der Formel I', worin x 0 bis 2,7, y 3 - ($x + z$), z 0 bis 3 - ($x + y$) und $x + y + z = 3$ ist, und Ar Phenyl oder C_7 - C_{18} -Alkylphenyl darstellen;
- c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel, R_1 und R_2 C_3 - C_{10} -Alkyl und R_3 2-Carboxyeth-1-yl oder 2- C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl-1-yl bedeuten, oder Salze davon,
- d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide; und
- e) mindestens ein Ammoniumphosphatester der Formel III, worin R_1 und R_2 C_1 - C_{20} -Alkyl, einer der Reste R_a , R_b , R_c und R_d Wasserstoff und die anderen Reste C_1 - C_{20} -Alkyl darstellen; und
- f) übliche Öladditive, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass der Phosphorgehalt der Komponenten b), c) und e), bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, weniger als 400 ppm beträgt.

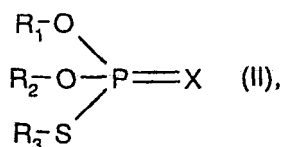
[0071] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Konzentrat verwendbar für die Herstellung der Zusammensetzung enthaltend

- b) mindestens einen Thiophosphorsäureester der Formel:



worin R_1 , R_2 und R_3 C_3 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste darstellen; und

- c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester oder Phosphorsäurethioester der Formel:



worin X Sauerstoff oder Schwefel und R_1 , R_2 und R_3 unsubstituierte oder substituierte C_3 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste darstellen; und

- d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe umfassend Polyolpartialester, Alkanolamine, Etheramine, primäre oder sekundäre Amine mit C_1 - C_{20} -Alkylresten, primäre oder sekundäre Amine mit C_2 - C_{20} -Alkylresten, die durch Hydroxy substituiert oder Sauerstoff unterbrochen sind, Polyoxyalkylendiamine, Polyoxyalkylenpolyamine, primäre oder sekundäre Amine mit C_5 - C_6 -Cycloalkylresten und Epoxide.

EP 0 903 399 B1

1% Wasser 10 Tage bei 100°C gealtert (geschlossenes Gefäss), wobei jeden Tag das Gefäss 1 Min. stark geschüttelt wird. Nach 10 Tagen werden 3 x 300 ml der gealterten Flüssigkeit entsprechend den Bedingungen des Standard AFNOR Filtrationstests E-48-691 oder E-48 690 an 0,8 µm Filter mit Druck (1 bar) filtriert. Das Ergebnis dieses Tests wird als Filtrationsindex FI angegeben und stellt den Durchschnitt aus 3 Einzelmessungen dar. $FI = \frac{T_{300} - T_{200}}{2(T_{100} - T_{50})}$; T_{300} = Zeit in Sekunden, wenn 300 ml den Filter passiert haben; T_{200} = Zeit in Sekunden, wenn 200 ml den Filter passiert haben, und so weiter. Werte < 2 gelten als "Pass", Werte > 2 als "fail" (gemäß Spezifikation: Denison HF 0). Weiterhin werden die restlichen 600 ml der gealterten und mit 1% Wasser kontaminierten Flüssigkeit einem Rosttest (Doppelversuch je 300 ml) nach dem Standard ASTM D 665 B unterzogen. Hierbei wird ein rostfrei geschliffener Stahlbolzen für 24h bei 60° in der Mischung aus 300 ml (schon mit 1% dest. Wasser kontaminierten) Testöl und 30 ml Seewasser gehalten, die mit einem Rührer stark umgewälzt wird. Nach Herausnehmen des Stahlbolzen wird visuell der Korrosionsgrad beurteilt. Bewertung 0 = keine Korrosion, Bewertung 3 = starke Korrosion.

4. FZG-Getriebetest (Beschreibung in DIN 51.354, A/8.3/90, IP 334/79). Im Tauchschmiervorgang laufen in der zu prüfenden Flüssigkeit definierte Zahnräder bei konstanter Drehzahl und festgelegter Anfangstemperatur. Die Belastung der Zahnräder wird stufenweise gesteigert. Ab Kraftstufe 4 wird nach jeder Kraftstufe die Veränderung der Zahnflanken durch Beschreibung und gegebenenfalls Photo, Rauheitsmessung oder Kontaktabdruck festgehalten. Die Grenzlasterstufe liegt eine Stufe unter der sogenannten Fehlerlasterstufe (kurz: FLS), bei der mindestens zwei Flanken des Prüfzahnrades eindeutige Schäden (Risse oder ähnliches) aufweisen.

Tabelle																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Stand d.T.I	Stand. d.T.II
Komponente b) ₁ ¹		0,50	0,35									0,10	0,10			0,25	0,25
Komponente b) ₂ ²				0,56	0,37				0,15	0,15	0,15			0,15	0,050		
Komponente c) ₁ ³						0,225	0,36		0,25	0,225	0,225	0,27	0,27	0,23	0,12	0,30	0,30
Komponente c) ₂ ⁴								0,4									
Komponente d) ₁ ⁵										0,025	0,025	0,03	0,03	0,025	0,013		
Komponente d) ₂ ⁶											0,08	0,08		0,08	0,04		
Komponente d) ₃ ⁷													0,025				
Komponente e) ⁸												0,03	0,03	0,03	0,035		
Ammoniumsultonat ⁹ (Nasul®TA)																	0,05
Phosphorgehalt ¹⁰ von b) und c) bezogen auf die Zusammensetz ung mit den Komponenten a),b) und c) (ppm)	0	455	319	437	289	232	371	376	373	349	349	369	369	354	163	537	537
VKA (DIN 51 530, IP 239) -- Wear scar diameter 60 min, 400 N, 40°C, 1400 U/min [mm]	0,62	0,9	0,9	0,43	0,59	0,43	-	0,42	-	0,42	0,40	0,41	-	0,38	0,44	0,41	-
SRV - Kugel/Platte System (300 N, 2 h, 100°C, 50 Hz) - Kalottenverschleiss Platte																	

EP 0 903 399 B1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Stand d.T.I	Stand. d.T.II
-max. Profiltiefe [µm]	8,0	12,0	-	7,0	-	8,7	0,9	1,4	-	0,9	-	0,7	-	0,8	0,9	0,5	-
Spezieller Wasserkompatibilitätstest Öl+1% dest. H ₂ O gelagert bei 100°C/10 Tage, danach: - AFNOR- Druck-Filtration an 0.8 µm Filter FI - Stahl- Korrosionstest ASTM D 665 B	1,1 0	1,2 0	- -	1,3 0	- -	1,4 1	1,5 2	1,6 2	1,3 1	1,2 0,5	1,1 0	1,1 0	1,2 0	1,1 0	1,2 0	1,35 3	Lsg. trübe bei RT 1,3 ¹¹ 2
FZG/FLS (DIN 51 354.17/8.3/90)	7	-		7	-	8	8	8	-	8	-	12	-	12	11	10	-

¹ Komponente b)₁: Irgalube® TPPT (Triphenylthionophosphat)

² Komponente b)₂: flüssiges Gemisch von Tri[(alkyl)aryl]thionophosphaten wie in EP 368803 beschrieben

³ Komponente c)₁: Irgalube® 63 {3-[(Bis-isopropoxy-phosphinothioyl)-thio]-propionsäure-ethylester}

⁴ Komponente c)₂: Bis(O,O-Dialkyldithiophosphat)

⁵ Komponente d)₁: Epoxidiertes-Isooctylstearat (z.B.: Edenol® B33 ex Henkel)

⁶ Komponente d)₂: Glycerin-monooleat (z.B.: Kessco* GMO ex Akzo)

⁷ Komponente d)₃: Oleylamin (z.B.: Armeen* O, OD ex Akzo)

⁸ Komponente e): Irgalube* 349 (Ammoniumphosphatester)

⁹ Diethyltrentaammoniumdinonylnaphtylsultonat (NA-SUL® DTA ex KING)

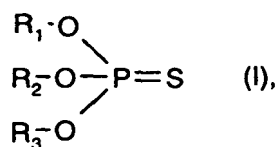
¹⁰ kalkuliert auf Basis der Summenformel

¹¹Grober Niederschlag auf Filterpapier

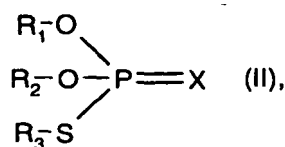
Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend:

- a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität;
b) mindestens einen Thiophosphorsäureester der Formel:



- worin R_1 , R_2 und R_3 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffreste darstellen; und
c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester oder Phosphorsäurethioester der Formel:



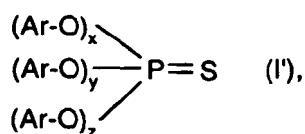
- worin X Sauerstoff oder Schwefel und R_1 , R_2 und R_3 unsubstituierte oder substituierte $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffreste darstellen; und

- d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe umfassend Polyolpartialester, Alkanolamine, Etheramine, primäre oder sekundäre Amine mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylresten, primären oder sekundären Aminen mit $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkylresten, die durch Hydroxy substituiert oder Sauerstoff unterbrochen sind, Polyoxyalkylendiamine, Polyoxyalkylenpolyamine, primäre oder sekundäre Amine mit $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkylresten und Epoxide.

2. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Phosphorgehalt der Thiophosphorsäureester-Komponente b), kombiniert mit der Dithiophosphorsäureester- oder Phosphorsäurethioester-Komponente c), bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c), weniger als 400 ppm beträgt.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 enthaltend b) mindestens einen Thiophosphorsäureester der Formel I, worin R_1 , R_2 und R_3 Substituenten aus der Gruppe $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Bicycloalkyl, Phenyl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -Alkylphenyl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -Alkoxyphenyl, Naphthyl und $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Phenylalkyl bedeuten.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 enthaltend b) eine Mischung von Thiophosphorsäureestern der Formel:



- worin x 0 bis 2, y 3 - ($x + z$), z 0 bis 3 - ($x + y$) und $x + y + z = 3$ ist, und Ar Phenyl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -Alkylphenyl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -Alkoxyphenyl, Naphthyl und $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Phenylalkyl bedeuten.

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 enthaltend c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel, R_1 und R_2 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Alkyl und R_3 durch Carboxy oder verestertes Carboxy substituiertes $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkyl bedeuten, oder Salze davon.

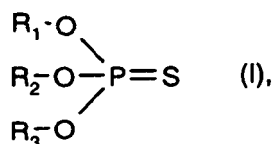
6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 enthaltend c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel, R_1 und R_2 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Alkyl und R_3 2-Carboxyeth-1-yl oder 2- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy-carbonyl-eth-1-yl bedeuten, oder Salze davon.

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 enthaltend

- a) ein Grundöl mit schmierender Viskosität, welches man für Fette, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten verwendet;
- b) mindestens einen Thiophosphorsäureester aus der Gruppe der Thiophosphorsäureester der Formel I, worin R_1 , R_2 und R_3 Phenyl bedeuten, oder Gemische von Thiophosphorsäureestern der Formel I', worin x 0 bis 2, y 3 - ($x + z$), z 0 bis 3 - ($x + y$) und $x + y + z = 3$ ist, und Ar Phenyl oder C_7 - C_{18} -Alkylphenyl darstellen;
- c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester der Formel II, worin X Schwefel, R_1 und R_2 C_3 - C_{10} -Alkyl und R_3 2-Carboxyeth-1-yl oder 2- C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl-1-yl bedeuten, oder Salze davon, d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe der Polyolpartialester, Amine und Epoxide, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Phosphorgehalt der Thiophosphorsäureester-Komponente b) kombiniert mit der Dithiophosphorsäureester- oder Phosphorsäurethioester-Komponente c) bezogen auf die Zusammensetzung mit den Komponenten a), b) und c) weniger als 400 ppm beträgt.

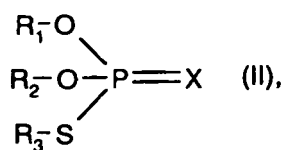
8. Konzentrat enthaltend

- b) mindestens einen Thiophosphorsäureester der Formel:



worin R_1 , R_2 und R_3 C_3 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste darstellen; und

c) mindestens einen Dithiophosphorsäureester oder Phosphorsäurethioester der Formel:



worin X Sauerstoff oder Schwefel und R_1 , R_2 und R_3 unsubstituierte oder substituierte C_3 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste darstellen; und

d) mindestens ein Öladditiv aus der Gruppe umfassend Polyolpartialester, Alkanolamine, Etheramine, primäre oder sekundäre Amine mit C_1 - C_{20} -Alkylresten, primäre oder sekundäre Amine mit C_2 - C_{20} -Alkylresten, die durch Hydroxy substituiert oder Sauerstoff unterbrochen sind, Polyoxyalkylendiamine, Polyoxyalkylenpolyamine, primäre oder sekundäre Amine mit C_5 - C_6 -Cycloalkylresten und Epoxide.

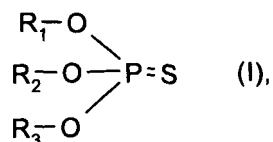
9. Verfahren zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man diesen mindestens eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 zusetzt.

10. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen.

Claims

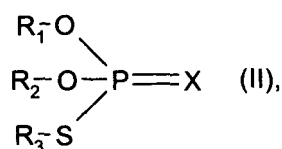
1. A composition comprising:

- a) a base oil of lubricating viscosity;
- b) at least one thiophosphoric acid ester of formula:



wherein R_1 , R_2 and R_3 are $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ hydrocarbon radicals;

c) at least one dithiophosphoric acid ester or phosphoric acid thioester of formula:



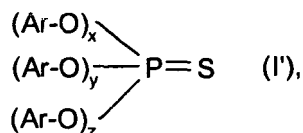
wherein X is oxygen or sulfur and R_1 , R_2 and R_3 are unsubstituted or substituted $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ hydrocarbon radicals; and

d) at least one oil additive from the group of the polyol partial esters, alkanolamines, ether amines, primary or secondary amines with $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkyl radicals, primary or secondary amines with $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ alkyl radicals substituted by hydroxy or interrupted by oxygen, polyoxyalkylenediamines, polyoxyalkylenepolyamines, primary or secondary amines with $\text{C}_5\text{-C}_6$ cycloalkyl radicals and epoxides.

2. A composition according to claim 1, wherein the phosphorus content of the thiophosphoric acid ester component b) combined with the dithiophosphoric acid ester or phosphoric acid thioester component c), based on the composition comprising components a), b) and c), is less than 400 ppm.

3. A composition according to claim 1 comprising b) at least one thiophosphoric acid ester of formula I wherein R_1 , R_2 and R_3 are substituents from the group $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ bicycloalkyl, phenyl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ alkylphenyl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ alkoxyphenyl, naphthyl and $\text{C}_7\text{-C}_9$ phenylalkyl.

4. A composition according to claim 1 comprising b) a mixture of thiophosphoric acid esters of formula:



wherein x is from 0 to 2.7, y is $3 - (x + z)$, z is from 0 to $3 - (x + y)$ and $x + y + z = 3$, and Ar is phenyl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ alkylphenyl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ alkoxyphenyl, naphthyl or $\text{C}_7\text{-C}_9$ phenylalkyl.

5. A composition according to claim 1 comprising c) at least one dithiophosphoric acid ester of formula II wherein X is sulfur, R_1 and R_2 are $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ alkyl and R_3 is $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkyl substituted by carboxy or esterified carboxy, or a salt thereof.

6. A composition according to claim 1 comprising c) at least one dithiophosphoric acid ester of formula II wherein X is sulfur, R_1 and R_2 are $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ alkyl and R_3 is 2-carboxyeth-1-yl or 2- $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxycarbonyleth-1-yl, or a salt thereof.

7. A composition according to claim 1 comprising

a) a base oil of lubricating viscosity used for greases, for metal-working fluids, for gear fluids or for hydraulic fluids;

b) at least one thiophosphoric acid ester from the group of the thiophosphoric acid esters of formula I wherein R_1 , R_2 and R_3 are phenyl, or mixtures of thiophosphoric acid esters of formula I' wherein x is from 0 to 2.7, y is $3 - (x + z)$, z is from 0 to $3 - (x + y)$ and $x + y + z = 3$, and Ar is phenyl or $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ alkylphenyl;

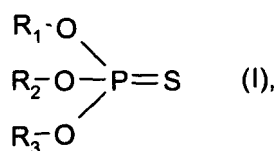
c) at least one dithiophosphoric acid ester of formula II wherein X is sulfur, R_1 and R_2 are $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ alkyl and R_3 is 2-carboxyeth-1-yl or 2- $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxycarbonyleth-1-yl, or a salt thereof,

d) at least one oil additive from the group of the polyol partial esters, amines and epoxides, **characterized in**

that the phosphorus content of the thiophosphoric acid ester component b) combined with the dithiophosphoric acid ester or phosphoric acid thioester component c), based on the composition comprising components a), b) and c), is less than 400 ppm.

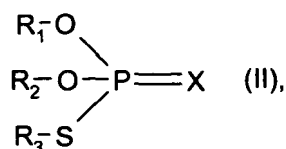
8. A concentrate comprising

b) at least one thiophosphoric acid ester of formula:



wherein R_1 , R_2 and R_3 are C_3 - C_{20} hydrocarbon radicals; and

c) at least one dithiophosphoric acid ester or phosphoric acid thioester of formula:



wherein X is oxygen or sulfur and R_1 , R_2 and R_3 are unsubstituted or substituted C_3 - C_{20} hydrocarbon radicals; and

d) at least one oil additive from the group of polyol partial esters, alkanolamines, ether amines, primary or secondary amines with C_1 - C_{20} alkyl radicals, primary or secondary amines with C_2 - C_{20} alkyl radicals substituted by hydroxy or interrupted by oxygen, polyoxyalkylenediamines, polyoxyalkylenepolyamines, primary or secondary amines with C_5 - C_6 cycloalkyl radicals and epoxides.

9. A method of improving the performance properties of a lubricant, which comprises adding to the lubricant at least one composition according to claim 1.

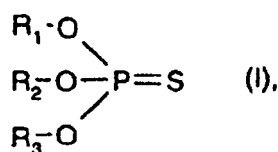
10. The use of a composition according to claim 1 in improving the performance properties of lubricants.

Revendications

1. Compositions contenant

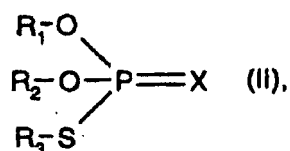
a) une huile de base ayant une viscosité à effet lubrifiant ;

b) au moins un ester de l'acide thiophosphorique de Formule :



où R_1 , R_2 et R_3 représentent des résidus hydrocarbonés en C_3 à C_{20} ; et

c) au moins un ester de l'acide dithiophosphorique ou un thioester de l'acide phosphorique de Formule



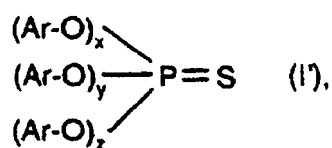
dans laquelle X est un atome d'oxygène ou de soufre, et R₁, R₂ et R₃ représentent des résidus hydrocarbonés substitués ou non substitués en C₃ à C₂₀; et

d) au moins un additif pour huiles, choisi dans le groupe constitué par les esters partiels des polyols, les alcanolamines, les étheramines, les amines primaires ou secondaires avec des radicaux alkyle en C₁ à C₂₀, les amines primaires ou secondaires avec des radicaux alkyle en C₂ à C₂₀, qui sont substitués par des substituants hydroxy ou interrompus par des atomes d'oxygène, les polyoxyalkylènediamines, les polyoxyalkylène-polyamines, les amines primaires ou secondaires avec des radicaux cycloalkyle en C₅-C₆, et les époxydes.

2. Compositions selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** la teneur en phosphore du composant b) ester de l'acide thiophosphorique, combiné au composant c) ester de l'acide dithiophosphorique ou thioester de l'acide phosphorique, est inférieure à 400 ppm, par rapport à la composition comportant les composants a), b) et c).

3. Composition selon la revendication 1, contenant b) au moins un ester de l'acide thiophosphorique de Formule I dans laquelle R₁, R₂ et R₃ sont des substituants du groupe constitué par les radicaux alkyle en C₃ à C₂₀, cycloalkyle en C₅ à C₁₂, bicycloalkyle en C₇ à C₁₂, phényle, alkylphényle en C₇ à C₁₈, alcoxyphényle en C₇ à C₁₈, naphtyle et phénylalkyle en C₇ à C₉.

4. Composition selon la revendication 1, contenant b) un mélange d'esters de l'acide thiophosphorique de Formule



dans laquelle x vaut 0 à 2, 7, y vaut 3 - (x+z), z vaut 0 à 3 - (x+y) et x + y + z = 3, et Ar est un radical phényle, alkylphényle en C₇ à C₁₈, alcoxyphényle en C₇ à C₁₈, naphtyle et phénylalkyle en C₇ à C₉.

5. Composition selon la revendication 1, contenant c) au moins un ester de l'acide dithiophosphorique de Formule II dans laquelle X est le soufre, R₁ et R₂ sont des radicaux alkyle en C₃ à C₁₀, et R₃ est un radical alkyle en C₂ à C₄ à substitution carboxy ou carboxy estérifié, ou leurs sels.

6. Composition selon la revendication 1, contenant c) au moins un ester de l'acide dithiophosphorique de Formule II dans laquelle X est le soufre, R₁ et R₂ sont des radicaux alkyle en C₃ à C₁₀, et R₃ est le groupe 2-carboxyéth-1-yle ou un groupe 2-(alcoxy en C₁ à C₄)-carbonyléth-1-yle, ou leurs sels.

7. Composition selon la revendication 1, contenant :

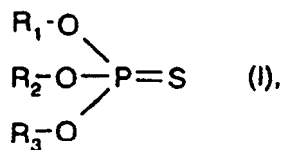
a) une huile de base ayant une viscosité à effet lubrifiant, que l'on utilise pour des graisses, des liquides d'usinage des métaux, des liquides pour boîte de vitesses et des fluides hydrauliques ;

b) au moins un ester de l'acide thiophosphorique du groupe comprenant les esters de l'acide thiophosphorique de Formule I dans laquelle R₁, R₂ et R₃ sont des groupes phényle, ou les mélanges d'esters de l'acide thiophosphorique de Formule I' dans laquelle x vaut 0 à 2, 7, y vaut 3 - (x+z), z vaut 0 à 3 - (x+y) et x + y + z = 3, et Ar est un groupe phényle ou alkylphényle en C₇ à C₁₈;

c) au moins un ester de l'acide dithiophosphorique de Formule II dans laquelle X est le soufre, R₁ et R₂ sont des radicaux alkyle en C₃ à C₁₀ et R₃ est un groupe 2-carboxyéth-1-yle ou 2-(alcoxy en C₁ à C₄)-carbonyléth-1-yle ou leurs sels, d) au moins un additif pour huiles du groupe comprenant les esters partiels des polyols, les amines et les époxydes, **caractérisée en ce que** la teneur en phosphore du composant b) ester de l'acide thiophosphorique combiné au composant c) ester de l'acide dithiophosphorique ou thioester de l'acide phosphorique est inférieure à 400 ppm par rapport à la composition comportant les composants a), b) et c).

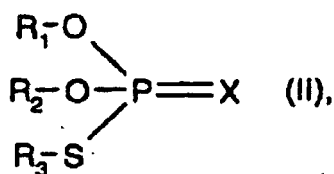
8. Concentré contenant

b) au moins un ester de l'acide thiophosphorique de Formule :



où R_1 , R_2 et R_3 représentent des résidus hydrocarbonés en C_3 à C_{20} ; et

c) au moins un ester de l'acide dithiophosphorique ou un thioester de l'acide phosphorique de Formule



dans laquelle X est un atome d'oxygène ou de soufre, et R_1 , R_2 et R_3 représentent des résidus hydrocarbonés substitués ou non substitués en C_3 à C_{20} ; et

d) au moins un additif pour huiles, choisi dans le groupe constitué par les esters partiels des polyols, les alcanolamines, les étheramines, les amines primaires ou secondaires avec des radicaux alkyle en C_1 à C_{20} , les amines primaires ou secondaires avec des radicaux alkyle en C_2 à C_{20} , qui sont substitués par des substituants hydroxy ou interrompus par des atomes d'oxygène, les polyoxyalkylènediamines, les polyoxyalkylène-polyamines, les amines primaires ou secondaires avec des radicaux cycloalkyle en C_5 - C_6 , et les époxydes.

9. Procédé pour améliorer les propriétés à l'utilisation des lubrifiants, **caractérisé en ce qu'on** ajoute à ces derniers au moins une composition selon la revendication 1.

10. Utilisation d'une composition selon la revendication 1 pour améliorer les propriétés à l'utilisation des lubrifiants.