



(11) **EP 1 967 572 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
10.09.2008 Patentblatt 2008/37

(21) Anmeldenummer: **07103161.1**

(22) Anmeldetag: **27.02.2007**

(51) Int Cl.:
C10M 125/00 (2006.01) **C10M 125/02** (2006.01)
C10M 125/22 (2006.01) **C10N 30/04** (2006.01)
C10N 10/02 (2006.01) **C10N 10/04** (2006.01)
C10N 10/08 (2006.01) **C10N 10/10** (2006.01)
C10N 10/12 (2006.01) **C10N 10/16** (2006.01)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(71) Anmelder: **Setral Chemie GMBH**
82402 Seeshaupt (DE)

(72) Erfinder:
• **Hensel, Karl-Heinz**
82402 Seeshaupt (DE)

• **Von Drach, Volker**
83703 Gmund (DE)
• **Kling, Rachel**
67310 Dahlenheim (FR)

(74) Vertreter: **Reitstötter - Kinzebach**
Patentanwälte
Sternwartstrasse 4
81679 München (DE)

(54) **Schmiermittel-Additiv**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schmiermittel-Additiv, umfassend
a) 2,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmiermittel-Additivs, einer Schmierstoffkomponente, die ausgewählt ist unter Zinnsulfid (insbesondere Zinnmonosulfid (SnS), Zinndisulfid (SnS₂), Zinntrisulfid (Sn₂S₃) oder Mischsulfide davon), Zinksulfid (ZnS), Bismuttrisulfid (Bismut-III-sulfid, Bi₂S₃), aktiviertem Graphit und Gemischen davon;
b) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmiermittel-Additivs, eines Metallsulfids, das ausgewählt ist unter Molybdändisulfid, Antimontrisulfid,

Wolframdisulfid, Kupfersulfid (CuS, Cu₂S oder Mischsulfide davon), Eisensulfid (FeS, Fe₂S₃ oder Mischsulfide davon) und Gemischen davon,

wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente a) zu Komponente b) im Bereich von 2,5 : 1 bis 100 : 1 liegt.

Das Schmiermittel-Additiv bewirkt eine hohe Stabilität der Suspension der Festschmierstoffe in einem Schmiermittel ohne die Schmiermitteleigenschaften nachteilig zu beeinflussen.

EP 1 967 572 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schmiermittel-Additiv sowie die Verwendung bestimmter Metallsulfide zur Stabilisierung einer Suspension von Festschmierstoffen in einem flüssigen Schmiermittel.

[0002] Schmierölen wird üblicherweise ein Festschmierstoff-Additiv zugesetzt, um die tribologischen und Verschleißmindernden Eigenschaften des Schmiermittels, insbesondere unter Belastung (Druck und/oder Temperatur), zu verbessern. Zu diesem Zweck werden häufig Metallsulfide, wie Molybdändisulfid, Zinndisulfid, Bismuttrisulfid, Antimontrisulfid etc. verwendet. Es gibt umfangreichen Stand der Technik, welcher die Verwendung derartiger Metallsulfide beschreibt. So offenbart die CH 644890 einen Schmierstoff für die Anwendung bei Temperaturen von über 200° C, der einen Festschmierstoff aus einem Gemisch von 60 bis 90 Gew.-% Graphit und 10 bis 40 Gew.-% eines Metallsulfids, insbesondere Molybdändisulfid, enthält. Die US 5,641,731 beschreibt ein Konzentrat, das als Additiv für Motoröl geeignet ist und 0,35 bis 15,0 Gew.-% einer Öl löslichen Molybdänverbindung, 0,25 bis 25,0 Gew.-% an nicht wässrigem Polytetrafluorethylen und bis zu 90 Vol.-% eines synthetischen Öls enthält (siehe beispielsweise Anspruch 38). Die WO00/52116 beschreibt eine Schmierstoffzusammensetzung, die einen Festschmierstoff mit Schichtgitterstruktur, wie Zinndisulfid, und gegebenenfalls weitere Festschmierstoffe enthält. Die EP 244099 A beschreibt Festschmierstoff-Additive für Getriebeöle, wie Molybdändisulfid, Graphit, Wolframdisulfid, Zinnsulfid, Polytetrafluorethylen etc. enthalten. Eines der gängigsten und z.B. in Motorölen bisher am häufigsten eingesetzten Schmiermittel-Additive enthält im Wesentlichen MoS₂. Dieser Rohstoff ist in den vergangenen drei Jahren infolge des steil wachsenden Bedarfes an Molybdän und Molybdänverbindungen in der Stahlindustrie sehr knapp geworden und wird sich weiter verknappen, wobei insbesondere das rapide Wirtschaftswachstum in China die treibende Kraft ist. Demzufolge hat sich der Preis für MoS₂ von einem relativ niedrigen und konstanten Niveau seit 2003 im Mittel verdreifacht, und er wird weiter in beschleunigtem Maße steigen. Die bekannten Schmiermitteladditive enthalten im Allgemeinen einen hohen Anteil an teurem Molybdändisulfid, wodurch sich hohe Rohstoffkosten ergeben. Eine Suche nach preiswerten Alternativen ist daher unumgänglich.

[0003] Die als Festschmierstoffe verwendeten Metallsulfide liegen sowohl in den Additiven als auch in den Schmierölen in Suspension vor. Die suspendierten Metallsulfide neigen häufig dazu zu agglomerieren und sich abzusetzen, wodurch der Effekt der Metallsulfide und die Eigenschaften der Schmieröle beeinträchtigt werden. Man hat daher im Stand der Technik versucht, die Stabilität der Suspensionen durch Zusatz von Stabilisatoren (z.B. Anti-setting-Additive von Elementis oder Dispergiertmittel auf Basis von Calcium Overbased) zu verbessern. So beschreibt die EP 244099 die Verwendung eines Ethylen-Propylen-Copolymers, um die Dispersions- und Deemulgierungseigenschaften eines Getriebeöls zu verbessern. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die bekannten Dispergiertmittel im Allgemeinen nicht in der Lage sind, die Suspension in ausreichender Weise zu stabilisieren ohne gleichzeitig die Schmiermitteleigenschaften zu beeinträchtigen.

[0004] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, ein Schmiermittel-Additiv zur Verfügung zu stellen, das in der Lage ist, Suspensionen von Festschmierstoffen auf Sulfidbasis zu stabilisieren ohne die Eigenschaften der Schmierstoffe zu beeinträchtigen.

[0005] Eine weitere Aufgabe liegt darin, ein kostengünstiges Schmiermittel-Additiv zur Verfügung zu stellen.

[0006] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgaben gelöst werden, wenn man den Festschmierstoffen auf Basis von Metallsulfiden ein weiteres, von diesen Metallsulfiden verschiedenes Metallsulfid in geringer Menge zusetzt.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Schmiermittel-Additiv, umfassend in einem Trägeröl

a) 2,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmiermittel-Additivs, einer Schmierstoffkomponente, die ausgewählt ist unter Zinnsulfid (insbesondere Zinnmonosulfid (SnS), Zinndisulfid (SnS₂), Zinntrisulfid (Sn₂S₃) oder Mischsulfide davon), Molybdändisulfid (MoS₂), Zinksulfid (ZnS), Antimontrisulfid (Antimon-III-sulfid, Sb₂S₃), Bismuttrisulfid (Bismut-III-sulfid, Bi₂S₃) und Wolframdisulfid (WS₂), aktiviertem Graphit und Gemischen davon,

b) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmiermittel-Additivs, eines Metallsulfids, das ausgewählt ist unter Zinnsulfid (insbesondere Zinnmonosulfid, Zinndisulfid, Zinntrisulfid oder Mischsulfide davon), Molybdändisulfid, Zinksulfid, Antimontrisulfid, Bismuttrisulfid, Wolframdisulfid, Kupfersulfid (CuS, Cu₂S oder Mischsulfide davon), Eisensulfid (FeS, Fe₂S₃ oder Mischsulfide davon) und Gemischen davon, wobei das Metallsulfid von dem als Schmierstoffkomponente a) enthaltenen Metallsulfid verschieden ist,

wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente a) zu Komponente b) im Bereich von 2,5 : 1 bis 100 : 1 liegt.

[0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiter ein Schmiermittel-Additiv, umfassend in einem Trägeröl

a) 2,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmiermittel-Additivs, einer Schmierstoffkomponente, die ausgewählt ist unter Zinnsulfid (insbesondere Zinnmonosulfid (SnS), Zinndisulfid (SnS₂), Zinntrisulfid (Sn₂S₃) oder Mischsulfide davon), Zinksulfid (ZnS), Bismuttrisulfid (Bismut-III-sulfid, Bi₂S₃), aktiviertem Graphit und Gemi-

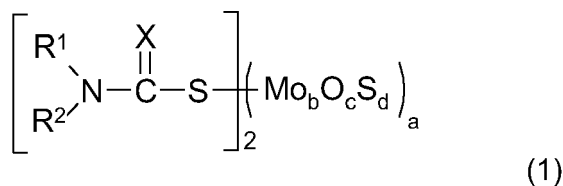
schen davon;

b) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmiermittel-Additivs, eines Metallsulfids, das ausgewählt ist unter Molybdändisulfid, Antimontrisulfid (Sb_2S_3), Wolframsulfid, Kupfersulfid (CuS , Cu_2S oder Mischsulfide davon), Eisensulfid (FeS , Fe_2S_3 oder Mischsulfide davon) und Gemischen davon,

wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente a) zu Komponente b) im Bereich von 2,5 : 1 bis 100 : 1 liegt.

[0009] In der vorliegenden Anmeldung ist unter "aktiviertem Graphit" ein Gemisch aus Graphit und einer Metallverbindung, ausgewählt unter Calciumfluorid, Lithiumfluorid, Natriumaluminiumfluorid (Kryolith), Kaliumaluminiumfluorid, Kaliumtetrafluoroborat (KBF_4), Calciumsulfat, Strontiumsulfat, Bariumsulfat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Magnesiumcalciumcarbonat (Dolomit), Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Eisen-(II)-Eisen-(111)-Oxid (Magnetit) und Gemischen davon zu verstehen. Aktivierter Graphit wird hergestellt durch Vermischen und/oder Vermahlen von Graphit mit der erwähnten Verbindung, zweckmäßigerweise in einer Kugelmühle. Vorzugsweise liegt die Teilchengröße des Graphits und der Metallverbindung im Bereich von 100 nm bis 25 μm . Gemäß einer Ausführungsform enthält aktivierter Graphit mit 10 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% Graphit und 20 - 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% der Metallverbindung,

[0010] Die Schmierstoffkomponente a) kann zusätzlich einen oder mehrere weitere Schmierstoffe enthalten. Dabei kann es sich um einen in dem Trägeröl unlöslichen Festschmierstoff handeln, beispielsweise Graphit, Polytetrafluorethylen oder Bornitrid oder Gemische davon. Es kann sich jedoch auch um organische Molybdänverbindungen und die sulfurisierten Derivate davon, wie sie in der US 5,641,731 beschrieben sind, handeln. Typische Vertreter derartiger Verbindungen sind Molybdändithiophosphate und Molybdändithiocarbamate. Die Molybdändithiocarbamate sind vorzugsweise solche der Formel (1)

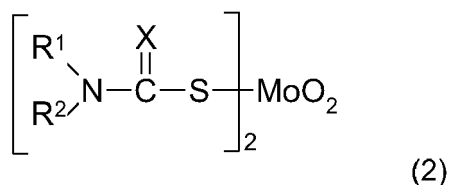


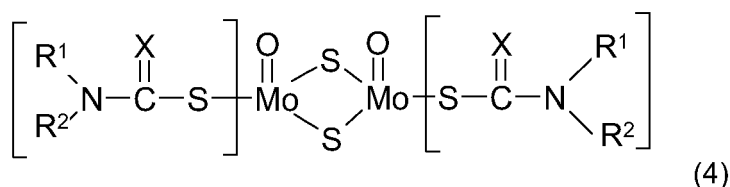
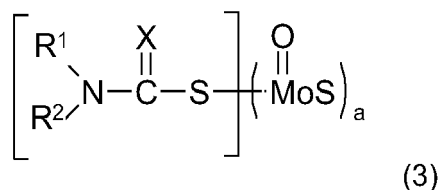
worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander für H oder einen Kohlenwasserstoffrest stehen, wobei wenigstens einer der Reste einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, X für O oder S steht, b wenigstens 2 bedeutet und a in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Molybdäns wenigstens 1 bedeutet, c in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Molybdäns wenigstens 1 bedeutet und d in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Molybdäns für 0 oder wenigstens 1 steht.

[0011] Im Allgemeinen liegen a und b im Bereich von 1 bis 5, c im Bereich von 1 bis 6 und d beträgt im Allgemeinen 0 oder liegt im Bereich von 2 bis 10. Besonders bevorzugt stehen a für 1 oder 2, b für 1 oder 2, c für 1 oder 2 und d für 0 oder 2.

[0012] Die Kohlenwasserstoffreste umfassen insbesondere 3 bis 26 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatome. Es kann sich um aliphatische Reste, wie Alkyl- oder Alkenylgruppen, alicyclische Reste, wie Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppen, aromatische Reste, wie Phenyl- oder Naphthylgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, handeln. Geeignete Substituenten für die aliphatischen Reste sind Halogen, insbesondere Chlor oder Fluor, Amino, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Mercapto, C_1 - C_{12} -Alkylmercapto etc. Geeignete Substituenten für alicyclische Reste sind die eben genannten Substituenten sowie Phenyl. Geeignete Substituenten für aromatische Reste sind insbesondere Alkylreste mit vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0013] Vorzugsweise verwendet man Molybdändithiocarbamate der Formeln:





worin a für wenigstens 2 steht und R¹, R² und X die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

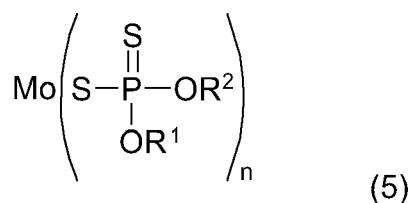
[0014] Vorzugsweise stehen R² für Wasserstoff und X für S.

[0015] Das Molybdän liegt vorzugsweise mit der Oxidationsstufe +5 oder +6 vor. Beispiele für Molybdändithiocarbamate sind Molybdändi-n-butylthiocarbamat, das im Handel unter der Bezeichnung Molyvan A von Vanderbilt erhältlich ist, und Molybdänditridecyldithiocarbamat, das im Handel unter der Bezeichnung Molyvan 807 von Vanderbilt erhältlich ist.

[0016] Molybdändithiocarbamate und ihre Herstellung sind beispielsweise in der US 4,846,983 beschrieben, auf die in vollem Umfang Bezug genommen wird.

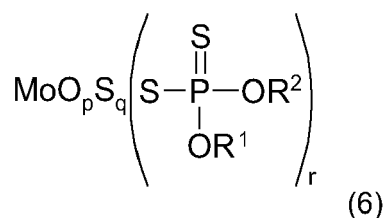
[0017] Bevorzugte Molybdändithiophosphate entsprechen den Formeln

a)



worin n für 3, 4, 5 oder R¹ und R² unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H, C1-C20-Alkyl und Cycloalkyl oder Alkylcycloalkyl mit jeweils 3 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie Aryl, Alkylaryl oder Cycloalkylaryl mit jeweils 6 bis 25 Kohlenstoffatomen.

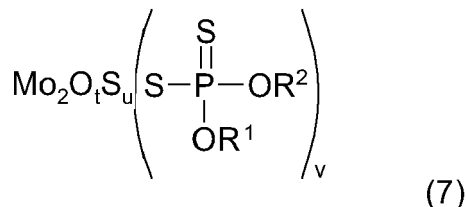
b)



worin p für 0, 1 oder 2 steht;
für 0, 1 oder 2 steht;
(p+q) = 1 oder 2;

r für 1, 2, 3 oder 4 steht, wenn $(p+q) = 1$ und r für 1 oder 2 steht, wenn $(p+q) = 2$; und R^1 und R^2 die oben unter a) genannten Bedeutungen besitzen;

c)



worin $t = 0, 1, 2, 3, 4$;

$u = 0, 1, 2, 3, 4$; $(t+u) = 1, 2, 3, 4$;

$v = 4, 6, 8, 10$, wenn $(t+u) = 1$;

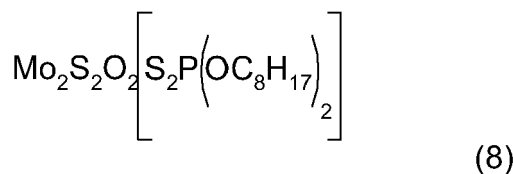
$v = 2, 4, 6, 8$ wenn $(t+u) = 2$;

$v = 2, 4, 6$, wenn $(t+u) = 3$;

$v = 2, 4$, wenn $(t+u) = 4$; und

R^1 und R^2 die oben unter a) genannten Bedeutungen besitzen.

[0018] Molybdändi(2-ethylhexyl)phosphorthioat und das sulfurisierte Derivat davon der Formel



[0019] (Molyvan L von Vanderbilt oder Additin RC 3580 der Rheinchemie) sind besonders bevorzugt.

[0020] Molybdändithiophosphate und ihre Herstellung sind beispielsweise in der US 5,055,174 beschrieben, auf die in vollem Umfang Bezug genommen wird.

[0021] Wenn die Schmierstoffkomponente a) einen zusätzlichen Festschmierstoff enthält, ist dieser im Allgemeinen in einem Anteil von 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 65 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-%, 20 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmierstoffkomponente enthalten. Die öllöslichen Schmierstoffe sind im Allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1-5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmierstoffkomponente, enthalten.

[0022] Vorzugsweise enthält das Schmiermittel-Additiv 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% der Schmierstoffkomponente a).

[0023] Vorzugsweise verwendet man als Komponente b) Molybdändisulfid oder Kupfersulfid und insbesondere Molybdändisulfid.

[0024] Das Gewichtsverhältnis von Komponente a) zu Komponente b) liegt im Allgemeinen im Bereich von 2,5 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise 3 : 1 bis 50 : 1, insbesondere 4 : 1 bis 30 : 1 und besonders bevorzugt 4 : 1 bis 15 : 1.

[0025] Sowohl die Komponente a) als auch die Komponente b) werden zweckmäßigerweise in feinteiliger Form eingesetzt. Vorzugsweise liegt die Teilchengröße der Komponente a) im Bereich von 100 nm bis 25 μm , insbesondere 100 nm bis 10 μm (bestimmt mittels Laserbeugung mit einem Gerät der Firma Malvern: Mastersizer S " Particle Size distribution by laser diffraction"). Die Teilchengröße der Komponente b) liegt vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 1 μm (bestimmt mittels Laserbeugung, wie oben erwähnt). Dabei wird die Teilchengröße der Komponenten a) und b) so gewählt, dass die Teilchengröße der Komponente b) gleich oder bevorzugt geringer ist als diejenige der Komponente a). Der Unterschied in der Teilchengröße beträgt vorzugsweise mindestens den Faktor 10, insbesondere mindestens den Faktor 20 und besonders bevorzugt mindestens den Faktor 40.

[0026] Gemäß einer Ausführungsform umfasst die Komponente a) Graphit als weiteren Festschmierstoff. Besonders bevorzugt umfasst die Komponente a) ein Gemisch aus Zinndisulfid, Bismut-III-sulfid und Graphit. Insbesondere bevor-

zugt umfasst die Komponente a) 30 bis 60 Gew.-% Graphit, 15 bis 35 Gew.-% Zinndisulfid und 15 bis 40 Gew.-% Bismut-III-sulfid, wobei die Gewichtsanteile jeweils auf das Gesamtgewicht dieser Komponenten bezogen sind und sich auf 100 % ergänzen.

[0027] Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfasst die Komponente a) aktivierten Graphit und eine organische Molybdänverbindung. Besonders bevorzugt umfasst die Komponente a) 92 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 94 bis 99,5 Gew.-% aktivierten Graphit und 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-% der organischen Molybdänverbindung.

[0028] Das erfindungsgemäße Schmiermittel-Additiv kann gegebenenfalls weitere übliche Komponenten enthalten. Beispiele für derartige Komponenten sind Bindemittel bzw. Verdickungsmittel, wie sie unten im Zusammenhang mit den Schmiermitteln, denen die Schmiermitteladditive zugesetzt werden, angegeben sind, oder Füllstoffe, wie Oxide, Hydroxide, Carbonate, Sulfate, Thiosulfate, Phosphate, Silikate und Halogenide von Metallverbindungen. Beispiele für derartige Füllstoffe sind Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Calciumhydroxid, Calciumphosphat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Zeolithe, und Calciumfluorid. Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Schmiermitteladditive auch organische Füllstoffe enthalten, insbesondere Polymere, wie PTFE-, Polyethylen- oder Aramidpulver (z. B. Twaron® 5011 von Teijin Twaron) sowie Cellulosefasern (z.B. Arbocel® von Rettenmaier oder Setralit® NfU/346/1 von ECCO).

[0029] Als Trägeröl für die erfindungsgemäßen Schmiermittel-Additive sind alle üblicherweise für Schmiermittel eingesetzten Öle brauchbar (Beispiele hierfür sind unten im Zusammenhang mit den Schmiermitteln, denen die Schmiermittel-Additive zugesetzt werden, angegeben). Zweckmäßigerweise verwendet man solche Trägeröle, deren Viskosität bei 40° C 100 bis 1500 cSt (100 bis 1500 mm²/s). Vorzugsweise verwendet man als Trägeröl paraffinische oder naphthenische Trägeröle, wie T110 der Firma Nynas, SN 100 der Firma Shell oder NS 500 von Total.

[0030] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schmiermittel-Additive erfolgt in üblicher Weise durch Vermischen der Komponenten unter Verwendung üblicher, dem Fachmann bekannter Vorrichtungen, beispielsweise einer Dispergiervorrichtung, wie der Ultra-Turrax oder eine Mahlanlage der Firma Lehmann.

[0031] Die erfindungsgemäßen Schmiermittel-Additive werden flüssigen bis pastösen Schmiermitteln zugesetzt, um die tribologischen und Verschleiß mindernden Eigenschaften des Schmiermittels, insbesondere unter Belastung (Druck und/oder Temperatur) zu verbessern. Derartige Schmiermittel sind dem Fachmann bekannt und z. B. beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Band A 15, 429-443, 1990. Beispiele für derartige Flüssigkeiten sind

- Mineralöle,
- synthetische Öle, z. B. synthetische Kohlenwasserstoffe, wie Polyolefinöle, chlorierte Kohlenwasserstoffe oder durch Hydrocracking erhaltene Kohlenwasserstofföle (Isoparaffine), Polyetheröle, Esteröle, Phosphorsäureester, Silikonöle etc.,
- Pflanzenöle, wie Rapsöl, Leinöl oder HOS ("High-Oleic-Sunflower", ein veredeltes Sonnenblumenöl).
- alkylierte cyclische Kohlenwasserstoffe, wie polyalkyliertes Cyclopentan, oder Alkylbenzole,
- Polyglycole.

[0032] Brauchbare Polyolefinöle sind insbesondere Polymerisate von C₈-C₁₂- α -Olefinen.

[0033] Zu Polyetherölen zählen aliphatische Polyetheröle, wie Poly(alkylenglykole), z. B. Polyethylenglykol, Poly(propylen-glykol) und Copolymere davon sowie die Mono- und Diether, Mono- oder Diester und gewünschte Ether-Ester davon. Es kommen wasserlösliche und wasserunlösliche Typen in Betracht. Zu aliphatischen Polyetherölen zählen auch Perfluoropolyalkylether. Bevorzugte Polyetheröle sind Polyphenylether und alkylierte Polyphenylether.

[0034] Bei den Esterölen handelt es sich insbesondere um die folgenden Estertypen:

- a) Ester geradkettiger oder verzweigter Dicarbonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten primären Alkoholen;
- b) Ester geradkettiger oder verzweigter Monocarbonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Polyolen, wie Diolen, Triolen oder Poly(alkylenglykolen);
- c) Ester aromatischer Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten primären Alkoholen (z.B. Tetraoctylpyromelliat).

[0035] Von besonderer Bedeutung sind die obigen Ester a) und die sogenannten komplexen Ester aus Dicarbonsäuren und Glykolen oder Polyglykolen, die Endgruppen aus Monocarbonsäuren oder Monoalkoholen aufweisen. Verzweigte primäre Alkohole sind insbesondere die durch Oxosynthese oder Aldolkondensation erhaltenen Alkohole, wie 2-Ethylhexanol und die C₇-, C₈- und C₉-Oxoalkohole. Als Dicarbonsäure sind insbesondere Sebacin-, Azelain- und Adipinsäure bevorzugt. Als Poly(alkylenglykol) ist Poly(ethylenglykol) mit einem Molekulargewicht von 100 bis 600 bevorzugt.

[0036] Bei den Estern der Neopentylpolyole handelt es sich insbesondere um Ester von Neopentylglykol, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythritol und den ethoxylierten und/oder propoxylierten Produkten davon.

[0037] Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Mineralöle, Esteröle und die Polyetheröle.

[0038] Beispiele für erfindungsgemäße flüssige Schmiermittel sind Motoröle, Getriebeöle, Turbinenöle, Hydraulikflüssigkeiten, Pumpenöle, Wärmeübertragungsmittel, Isolieröle, Bohröle, Schneidöle, Kompressorenöle, Kettenöle, Glasmaschinenöle, Trennöle, Waffenoöle, Zylinderöle, Gleitlacke auf Lösemittel- oder Wasserbasis (vor der Verdampfung der Trägerflüssigkeit), Kühlschmierstoffe etc.

[0039] Halbfeste erfindungsgemäße Schmierstoffzusammensetzungen basieren im Allgemeinen auf mineralischen oder synthetischen Ölen (wie oben angegeben) in Verbindung mit geeigneten Verdickungsmitteln. Beispiele für halbfeste erfindungsgemäße Schmierstoffzusammensetzung sind Fette, Pasten, Wagenfette, Wälz- und Gleitlagerfette etc.

[0040] Beispiele für geeignete Verdickungsmittel sind

- rein organische Verdicker, wie Polyharnstoffe und Polyurethane,
- organische Polymere, die oben bereits unter Füllstoffe genannt wurden, wie PTFE oder Polyethylen oder Aramidpulver (z.B. Twaron® von Teijin Twaron),
- Cellulosefasern aus nachwachsenden Rohstoffen (ebenfalls oben bereits unter Füllstoffe genannt: z.B. Arbocel® von Rettenmaier oder Setralit® NfU346/1 von ECCO),
- amorphes oder hydrophobisiertes Siliciumdioxid,
- Schichtsilikate, wie Bentonite, Attapulgit u.s., die hydrophobiert sein können,
- Metallsalze, -oxide, -hydroxide, -sulfide und verwandte Verbindungen, insbesondere Metallsalze von Fettsäuren, wie Stearinsäure oder 12-Hydroxystearinsäure. Die Metallsalze der Fettsäuren können im Gemisch mit Salzen kurzkettiger Carbonsäuren, wie Essigsäure, Benzoesäure oder Azelainsäure, verwendet werden. Brauchbare Kationen sind z. B. Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, TiO^{2+} ,
- organische Füllstoffe, insbesondere Polymere, wie PTFE oder Polyethylen oder Aramidpulver (z.B. Twaron® 5011 von Teijin Twaron) sowie Cellulosefasern (z.B. Arbocel® von Rettenmaier oder Setralit® NfU346/1 von ECCO).

[0041] Das erfindungsgemäße Schmiermitteladditiv wird den Schmiermitteln im Allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schmiermittels, zugesetzt. Die Zugabe des Schmiermittel-Additivs kann auch so erfolgen, dass die Komponenten a) oder b) getrennt zu dem Schmiermittel gegeben werden.

[0042] Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Schmiermittel-Additive eine Verbesserung der Suspensionsstabilität der in den Schmiermitteln suspendierten Festschmierstoffe bewirkt, so dass die tribologischen und Verschleiß mindernden Eigenschaften der Schmiermittel nicht beeinträchtigt werden. Außerdem hat sich gezeigt, dass auch die Schmiermittel-Additive selbst eine stabile Suspension bilden, so dass die Gefahr einer ungleichmäßigen Dosierung oder des Einbringens von Agglomeraten in die Schmiermittel verringert ist. Schließlich hat sich gezeigt, dass sich erfindungsgemäß kostengünstige Schmiermittel-Additive formulieren lassen, insbesondere solche mit einem geringen Molybdändisulfidanteil.

[0043] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu begrenzen.

BEISPIEL 1:

[0044] Es wurde ein Schmiermitteladditiv A folgender Zusammensetzung hergestellt:

Komponente a)	
Graphit (Naturgraphit, Reinheit 99,5 %, d50 = 4-6 µm, Typ UF2, Kropfmühl oder LSG6, Timrex)	3,75 g
Zinndisulfid (Stannic Sulfide, Goldschmidt)	3,75 g
Bismut-III-Sulfid (Austro tec - BIS 84, Chemetall)	3,75 g
Calciumfluorid (synthetisch, Solvay)	3,75 g
Verdicker (Bentonit, Typ Bentone 34, Elementis)	0,85 g
Trägeröl (T 110, Nynas)	84,15 g
	100 g

[0045] Zur Herstellung wurde zunächst ein Gel aus Verdicker und Trägeröl durch Vermischen mit einem Ultra-Turrax zubereitet. Anschließend wurden die übrigen Komponenten zugegeben und das Gemisch wurde in einer Porzellan-Kugelmühle (Laboranlage, Fa. Retsch) 24 Stunden vermahlen.

[0046] Weiter wurden ein Schmiermittel-Additiv B (erfindungsgemäß), das zusätzlich 1,5 g Molybdändisulfid (Komponente b) als 30 %ige MoS_2 -Feststoff Suspension der Firma Acheson: SLA 1286) enthielt, und ein Schmiermittel-Additiv C (erfindungsgemäß), das zusätzlich 3,0 g Molybdändisulfid (Komponente b) als 30 %ige MoS_2 -Feststoff Suspension der Firma Acheson: SLA 1286) enthielt, hergestellt, indem 95 g der Komponente a) mit 5 g der MoS_2 -Suspension

EP 1 967 572 A1

bzw. 90 g der Komponente a) mit 10 g der MoS₂-Suspension vermischt wurden.

[0047] Die Schmiermittel-Additive A, B und C wurden dann jeweils zwei handelsüblichen Motorölen der Firma Meguin zugesetzt und das Absetzverhalten der so erhaltenen Schmiermittel wurde untersucht. Hierzu wurden jeweils 0,35 g des Schmiermittel-Additivs und 49,65 g Motoröl zunächst mit einem Spatel und anschließend 15 Minuten mit einem Magnetrührer vermischt. Das Gemisch wurde in einen 50 ml Messzylinder gegeben, und nach 14, 21 sowie nach 35 Tagen wurde das Absetzverhalten anhand des Volumens des überstehenden klaren Ölteils bestimmt. Je höher also der Ölteil in ml ist, umso schlechter ist das Absetzverhalten. Das Maximum, bei komplettem Absetzen des Feststoffanteils der Suspension, beträgt 49,5 ml. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1: Absetzverhalten

Schmiermittel-Additive	nach 14 Tagen (ml)		nach 21 Tagen (ml)		nach 35 Tagen (ml)	
	Meguin 5809 B	Meguin 5810 B	Meguin 5809 B	Meguin 5810 B	Meguin 5809 B	Meguin 5810 B
A	6	14	20	20	49,5	35
B (Erfindung)	5	2	9	4	34	11
C (Erfindung)	2	1,5	4	3	10	9

[0048] Es ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Schmiermittel-Additive B und C eine deutliche Verbesserung des Absetzverhaltens der Feststoffe bewirken, d. h. die Stabilität der Suspension wird verbessert.

BEISPIEL 2:

[0049] Es wurde ein Schmiermitteladditiv D folgender Zusammensetzung nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt:

Komponente a):

Graphit (Naturgraphit, Reinheit 99,5 %, d ₅₀ = 4-6 µm, Typ UF2 oder Timrex LSG6)	7,20 g
Bariumsulfat (synthetisch, Typ Micro, Sachtleben)	7,65 g
Molybdänoxisulfidithiocarbamat (bzw. Molybdändibutylidithiocarbamat; Molyvan A, Vanderbilt)	0,15 g
Verdicker (Bentonit, Typ Bentone 34, Elementis)	0,85 g
Trägeröl (T 110, Nynas)	84,15 g

[0050] Weiter wurden ein Schmiermittel-Additiv E (erfindungsgemäß), das zusätzlich 1,5 g Molybdädisulfid (Komponente b) als 30 %ige MoS₂-Feststoff Suspension der Firma Acheson: SLA 1286) enthielt, und ein Schmiermittel-Additiv F (erfindungsgemäß), das zusätzlich 3,0 g Molybdädisulfid (Komponente b) als 30 %ige MoS₂-Feststoff Suspension der Firma Acheson: SLA 1286) enthielt, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

[0051] Die Schmiermittel-Additive D, E und F wurden dann jeweils zwei handelsüblichen Motorölen der Firma Meguin zugesetzt und das Absetzverhalten der so erhaltenen Schmiermittel nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2: Absetzverhalten

Schmiermittel-Additive	nach 14 Tagen (ml)		nach 21 Tagen (ml)		nach 35 Tagen (ml)	
	Meguin 5809 B	Meguin 5810 B	Meguin 5809 B	Meguin 5810 B	Meguin 5809 B	Meguin 5810 B
D	22	6	31	6,5	49,5	8
E (Erfindung)	8	3	14	4	28	7
F (Erfindung)	3	2	6,5	3	13	6

[0052] Es ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Schmiermittel-Additive E und F eine deutliche Verbesserung des Absetzverhaltens der Feststoffe bewirken, d. h. die Stabilität der Suspension wird verbessert.

BEISPIEL 3:

[0053] Es wurden Schmiermitteladditive G, H und I mit der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 2 angegeben und nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt, mit dem Unterschied, dass anstelle von Bentonit Attapulgit (Attapel® 40, Engelhard) als Verdicker eingesetzt wurde.

[0054] Die Schmiermittel-Additive G, H und I wurden dann jeweils zwei handelsüblichen Motorölen der Firma Meguin zugesetzt, und das Absetzverhalten der so erhaltenen Schmiermittel wurde nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

TABELLE 3: Absetzverhalten (ml)

Schmiermittel-Additive	nach 14 Tagen		nach 21 Tagen		nach 35 Tagen (ml)	
	Meguin 5809 B	Meguin 5810 B	Meguin 5809 B	Meguin 5810 B	Meguin 5809 B	Meguin 5810 B
G	3,5	3,5	6	6	8	14
H (Erfindung)	1,5	1	3	3	6	8
I (Erfindung)	1	1	2,5	2,5	2,5	6

[0055] Es ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Schmiermittel-Additive H und I eine deutliche Verbesserung des Absetzverhaltens der Feststoffe bewirken, d.h. die Stabilität der Suspension wird verbessert.

BEISPIEL 4:

[0056] Es wurde das Verschleißverhalten des Motoröls Meguin 5810 B mit und ohne Zusatz eines Schmiermittel-Additivs unter Belastung untersucht. Als Prüfgerät wurde ein Reibverschleiß-Tester eingesetzt, der auf dem Prinzip der Reicher-Testmaschine beruht. Dabei taucht ein rotierender Zylinder in das Schmiermittel, das eine Temperatur von 20 °C aufweist. Der Ring wird dann stufenweise durch Anpressen der Mantelfläche eines feststehenden kleineren Zylinders, der so angeordnet ist, dass seine Längsachse senkrecht zur Längsachse des größeren Zylinders steht, belastet, und die Verschleißkalotte des feststehenden Ringes wird in Abhängigkeit der Belastung in mm² gemessen. Das Verschleißverhalten wurde unter Druckbelastung in Schritten von 500 N bis maximal 2500 N (1500 U/min, 6 min) bestimmt. Als Schmiermittel wurde das Motoröl 5810 B allein sowie mit Zusatz der Schmiermittel-Additive B, C, F und I bestimmt. Zum Vergleich wurde auch das Verschleißverhalten von Meguin 5810 B mit Zusatz von 0,35 % Molybdändisulfid-Suspension (30 %ige MoS₂-Feststoff Suspension der Firma Acheson: SLA 1286) bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

TABELLE 4: Verschleiß [mm²]

Belastung [N]	Meguin 5810B	Meguin 5810 B + Schmiermittel-Additiv				Meguin 5810 B + MoS ₂
		B	C	F	I	
500	5,1	2,9	1,5	3,6	3,8	2,1
1000	12,1	7,2	7,4	9,4	7,2	6,5
1500	17,6	12,8	11,9	15,6	12,8	11,6
2000	23,1	18,1	16,5	21,1	16,5	16,9
2500	25,2	23,1	21,8	23,7	20,7	20,2
Feststoff-Gehalt	0%	0,12%	0,12%	0,12%	0,14%	0,11%
MoS ₂ -Gehalt	0%	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,11%

[0057] Es ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Schmiermittel-Additive B, C, F und I das Verschleißverhalten des Motoröls nicht nachteilig beeinflussen. Bei allen Belastungsstufen ist sogar eine Verbesserung des Verschleißverhaltens zu beobachten. Obwohl bei gleichem Feststoffgehalt der Molybdändisulfidanteil des erfindungsgemäßen Additivs um den Faktor 5 bis 10 geringer ist als bei alleiniger Verwendung von MoS₂ (letzte Spalte), ist das Verschleißverhalten vergleichbar. Da die anderen Additiv-Komponenten kostengünstiger sind als Molybdändisulfid, ist auch die Aufgabe,

eine wirtschaftliche Alternative zu einem reinen MoS₂-Additiv zu finden, gelöst.

Patentansprüche

1. Schmiermittel-Additiv, umfassend in einem Trägeröl

a) 2,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmiermittel-Additivs, einer Schmierstoffkomponente, die ausgewählt ist unter Zinnsulfid (Zinnmonosulfid (SnS), Zinndisulfid (SnS₂), Zinntrisulfid (Sn₂S₃) oder Mischsulfide davon), Zinksulfid (ZnS), Bismuttrisulfid (Bismut-III-sulfid, Bi₂S₃), aktiviertem Graphit und Gemischen davon;

b) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmiermittel-Additivs, eines Metallsulfids, das ausgewählt ist unter Molybdändisulfid, Antimontrisulfid, Wolframdisulfid, Kupfersulfid (CuS, Cu₂S oder Mischsulfide davon), Eisensulfid (FeS, Fe₂S₃ oder Mischsulfide davon) und Gemischen davon,

wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente a) zu Komponente b) im Bereich von 2,5 : 1 bis 100 : 1 liegt.

2. Schmiermittel-Additiv nach Anspruch 1, wobei die Komponente a) zusätzlich Graphit, Polytetrafluorethylen oder Bornitrid oder Gemische davon enthält.

3. Schmiermittel-Additiv nach Anspruch 1 oder 2, umfassend 10 bis 20 Gew.-% der Komponente a).

4. Schmiermittel-Additiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 0,1 bis 3 Gew.-% der Komponente b).

5. Schmiermittel-Additiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente b) ausgewählt ist unter Zinndisulfid, Bismut-III-sulfid und aktiviertem Graphit.

6. Schmiermittel-Additiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Teilchengröße der Komponente a) im Bereich von 100 nm bis 25 µm liegt.

7. Schmiermittel-Additiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Teilchengröße der Komponente b) im Bereich von 10 nm bis 1 µm liegt.

8. Schmiermittel-Additiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente a) zu Komponente b) im Bereich von 6 : 1 bis 30 : 1 liegt.

9. Schmiermittel-Additiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente a) ein Gemisch aus Zinndisulfid, Bismut-III-sulfid und Graphit umfasst.

10. Schmiermittel-Additiv nach Anspruch 9, wobei die Komponente a) 30 bis 60 Gew.-% Graphit, 15 bis 35 Gew.-% Zinndisulfid und 25 bis 40 Gew.-% Bismut-III-sulfid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Komponenten, umfasst.

11. Schmiermittel-Additiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente b) Molybdändisulfid umfasst.

12. Verwendung eines Metallsulfids, das ausgewählt ist unter einem Zinnsulfid, Molybdändisulfid, Zinksulfid, Antimon-III-sulfid, Bismut-III-sulfid, Wolframdisulfid, Kupfersulfid und Eisensulfid, zur Stabilisierung einer Suspension von Festschmierstoffen in einem flüssigen Schmiermittel.

13. Schmiermittel, enthaltend 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmiermittels, des Schmiermittel-Additivs nach einem der Ansprüche 1 bis 11.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 10 3161

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	GB 1 296 904 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY) 22. November 1972 (1972-11-22) * Seite 2, Spalte 1, Zeilen 9-14; Beispiele 1,2; Tabellen 2,3 * * Seite 2, Spalte 2, Zeilen 69-75,94-103 *	1,3,4,8,13	INV. C10M125/00 C10M125/02 C10M125/22
A	US 4 203 854 A (SILVERSTEIN JOSEPH J [US]) 20. Mai 1980 (1980-05-20) * Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 5; Ansprüche 1-19 *	1-13	ADD. C10N30/04 C10N10/02 C10N10/04 C10N10/08 C10N10/10 C10N10/12 C10N10/16
Y	GB 1 147 649 A (MOLYKOTE PRODUKTIONSGMBH) 2. April 1969 (1969-04-02) * Spalte 2, Zeilen 45-50; Ansprüche 1,4 *	1-13	
A	GB 1 205 333 A (ACHESON IND INC [US]) 16. September 1970 (1970-09-16) * Seite 1, Spalte 1, Zeilen 12-39; Anspruch 1 *	1-13	
X	WO 99/42544 A (VEDATECH LTD [GB]; CHEREDNICHENKO PETRO GEORGIYOV [UA]; BUKIN VICTOR Y) 26. August 1999 (1999-08-26) * Anspruch 3; Beispiel 6 *	1,3,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C10M
A	DE 10 25 085 B (ALPHA MOLYKOTE CORP) 27. Februar 1958 (1958-02-27) * Seite 2, Spalte 1, Zeile 46 - Zeile 44; Ansprüche 1-6; Beispiele 1-3 *	1-13	
Y	WO 00/52116 A (SETRAL CHEMIE GMBH [DE]; VON DRACH VOLKER [DE]; HENSEL KARL HEINZ [DE]) 8. September 2000 (2000-09-08) * Seite 6, Zeilen 33-38; Ansprüche 1-7; Beispiele 1-3 *	1-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 6. August 2007	Prüfer Klier, Erich
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

3
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 07 10 3161

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-08-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1296904	A	22-11-1972	BE 767690 A1	26-11-1971
			CA 923486 A1	27-03-1973
			DE 2125285 A1	09-12-1971
			FR 2093645 A5	28-01-1972
			NL 7107226 A	30-11-1971

US 4203854	A	20-05-1980	KEINE	

GB 1147649	A	02-04-1969	NL 132927 C	
			NL 6514473 A	10-05-1966

GB 1205333	A	16-09-1970	BE 711437 A	01-07-1968
			DE 1644854 A1	30-07-1970
			ES 353412 A1	01-10-1969
			FR 1566428 A	09-05-1969
			NL 6803737 A	11-11-1968
			SE 354480 B	12-03-1973
			US 3384580 A	21-05-1968
			US 3384581 A	21-05-1968

WO 9942544	A	26-08-1999	AU 2536799 A	06-09-1999

DE 1025085	B	27-02-1958	KEINE	

WO 0052116	A	08-09-2000	CA 2365256 A1	08-09-2000
			DE 19909352 A1	05-10-2000
			EP 1159379 A1	05-12-2001
			JP 2002538265 A	12-11-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- CH 644890 [0002]
- US 5641731 A [0002] [0010]
- WO 0052116 A [0002]
- EP 244099 A [0002] [0003]
- US 4846983 A [0016]
- US 5055174 A [0020]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
1990, vol. A 15, 429-443 [0031]