



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑰

①

Veröffentlichungsnummer: **0 072 349**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
13.05.87

⑥

Int. Cl.: **C 10 M 133/40, C 07 D 215/02**

②

Anmeldenummer: **82810325.9**

③

Anmeldetag: **04.08.82**

⑤

Tetrahydrochinoline als Antioxidantien für Schmiermittel.

⑩

Priorität: **10.08.81 CH 5130/81**

⑦

Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141,
CH-4002 Basel (CH)**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.02.83 Patentblatt 83/7

⑦

Erfinder: **Rasberger, Michael, Dr., Waltersgrabenweg 6,
4125 Riehen (CH)**
Erfinder: **Dubs, Paul, Dr., Schorenweg 40/1,
CH-4058 Basel (CH)**
Erfinder: **Evans, Samuel, Dr., Schützenrain 3,
CH-4125 Riehen (CH)**

④

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.05.87 Patentblatt 87/20

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

⑥

Entgegenhaltungen:
FR - A - 1 000 429
GB - A - 728 728
US - A - 2 846 435
US - A - 2 881 061

**Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.**

EP 0 072 349 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Hilfe von Chinolinen stabilisierte Schmiermittel.

Mineralischen und synthetischen Schmierölen, hydraulischen Flüssigkeiten und Schmierfetten werden im allgemeinen verschiedene Zusatzstoffe zur Verbesserung ihrer Gebrauchseigenschaften beigegeben. Insbesondere besteht ein Bedarf an Additiven, welche die Oxidation bzw. Alterung des Schmierstoffs wirksam inhibieren und somit die Lebensdauer des Schmierstoffs beträchtlich erhöhen.

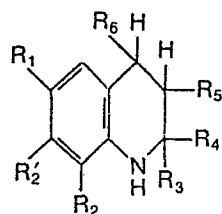
1,2-Dihydrochinoline sind z.B. aus der US-A 3 910 918 bekannt. Gemäss dieser Patentschrift können diese Verbindungen polymerisiert werden, um hochaktive Antioxidantien für polymere Kunststoffe zu erhalten. Aus der JP-A 55-026 257 ist bekannt, solche polymere Additive in Kombination mit phenolischen Antioxidantien als Schmiermittelzusätze zu verwenden. Diese Verbindungen und Gemische entsprechen jedoch nicht in jeder Hinsicht den hohen Anforderungen, welche an ein Schmiermittel-Additiv gestellt werden. Ausserdem sind in der US-A 2 030 033 Hydroxysubstituierte Tetrahydrochinoline als Treibstoffzusätze beschrieben.

Aus der FR-A-1 000 429 sind unsubstituierte und 2-methylsubstituierte 1,2,3,4-Tetrahydrochinoline als Antioxidantien für Schmiermittel bekannt.

6-Alkoxy-2,2,4-trialkyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoline werden als Antioxidantien für Gummimischungen in der US-A 2 846 435 und zusätzlich für organische Verbindungen wie Fettöle, Erdöl oder Dieselöl in der GB-A 728 728 beschrieben.

Es wurde nun gefunden, dass monomere 1,2,3,4-Tetrahydrochinoline allein und insbesondere in Kombination mit phenolischen Antioxidantien in Schmiermitteln bei befriedigendem Korrosionsverhalten eine ausgezeichnete Antioxidationswirkung entfalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft Schmiermittel enthaltend als Antioxidantien Tetrahydrochinoline, dadurch gekennzeichnet, dass als Tetrahydrochinoline Verbindungen der Formel I



(I),

worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{18} Alkyl oder Benzyl bedeuten, und

R_2' Wasserstoff oder C_1-C_{12} Alkyl bedeutet oder zusammen mit R_2 einen Butadiendiyl-Rest bildet, und

R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1-C_{18} Alkyl, Phenyl oder Benzyl sind, oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen C_5-C_{12} Spiro-Cycloalkylring bilden, und

R_5 Wasserstoff oder C_1-C_{18} Alkyl und

R_6 C_1-C_{18} Alkyl ist, oder

R_5 und R_6 zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen C_5-C_{12} cycloaliphatischen Rest bedeuten.

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 und R_6 sind als C_1-C_{18} Alkyl z.B. Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, t.-Butyl, Amyl, n-Hexyl, oder verzweigtes oder geradkettiges Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl oder Octadecyl. R_1 besitzt als Alkyl bevorzugt 1-12 C-Atome. R_2, R_3, R_4 und R_6 sind als Alkyl bevorzugt C_1-C_{12} Alkyl besonders bevorzugt C_1-C_6 Alkyl und insbesondere Methyl oder Ethyl.

R_2' als C_1-C_{12} Alkyl besitzt in seinen Grenzen die gleichen oben für R_1-R_6 angegebenen beispielhaften Bedeutungen. Bevorzugt ist R_2' als Alkyl, Methyl oder Ethyl.

Eine weitere Bevorzugung in den Bedeutungen von R_1, R_2, R_2' und R_5 ist Wasserstoff.

Bilden R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind C_5-C_{12} Cycloalkyl, so handelt es sich beispielsweise um Cyclooctyl, Cyclodecyl oder Cyclododecyl, bevorzugt Cyclopentyl oder Cycloheptyl und insbesondere Cyclohexyl.

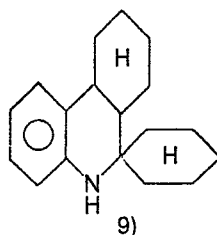
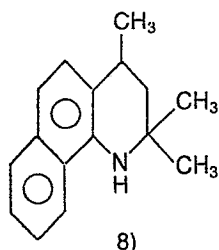
Bilden R_5 und R_6 zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an welche sie gebunden sind, einen C_5-C_{12} cycloaliphatischen Ring, so können sie die oben für R_3 und R_4 beispielhaft für Cycloalkyl angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel I, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_{12} Alkyl bedeuten, und R_2' Wasserstoff ist oder zusammen mit R_2 einen Butadiendiyl-Rest bildet, und R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1-C_{12} Alkyl sind oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen C_5-C_7 Spiro-Cycloalkylring bilden, und R_5 Wasserstoff und R_6 C_1-C_{12} Alkyl ist, oder R_5 und R_6 zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Cyclohexanrest bilden.

Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen der Formel I, worin R_1 Wasserstoff oder C_1-C_{12} Alkyl ist, R_2 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, R_2' Wasserstoff ist oder zusammen mit R_2 einen Butadiendiyl-Rest bildet und R_3 und R_4 Methyl oder Ethyl sind oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Spiro-Cyclohexylring bilden und R_5 Wasserstoff und R_6 Methyl oder Ethyl ist.

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

- 1) 2,2,4-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin
- 2) 2,2,4-Trimethyl-6-n-dodecyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin
- 3) 2-Methyl-2,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin
- 4) 2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin
- 5) 2,2,4,8-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin
- 6) 2,2,4,6-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin
- 7) 2,2,4,6,8-Pentamethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin



In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäss zu verwendenden Chinoline in Kombination mit sterisch gehinderten phenolischen Antioxidantien eingesetzt.

Als phenolische Antioxidantien eignen sich insbesondere

1. Einfache 2,6-Dialkylphenole, wie z. B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxy-methylphenol oder 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol.

2. Bisphenole, wie z. B.

2,2'-Methylenbis-(6-tert.butyl-4-methylphenol),

2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-äthylphenol),

2,2'-Methylenbis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol],

1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan,

2,2-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan,

2,2-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propan,

1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan,

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,

Äthylenglykolbis-[3,3-bis-(3'-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat],

1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-3-(n-dodecylthio)-butan oder

4,4'-Thiobis-(6-tert.butyl-3-methylphenol).

3. Hydroxybenzyl-Aromaten, wie z. B.

1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol;

2,2-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure-dioctadecylester;

1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat oder

3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-diäthylester.

4. Amide der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B.

1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyl)-hexahydro-s-triazin,

N,N'-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyl)-hexamethyldiamin.

5. Ester der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure

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

Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol,

Äthylenglykol, Thiodiäthylenglykol,

Neopentylglykol, Pentaerythrit,

Tris-hydroxyäthyl-isocyanurat.

6. Spiroverbindungen, wie z. B.

diphenolische Spiro-diacetale oder -diketale, wie z. B. in 3-, 9-Stellung mit phenolischen Resten substituiertes

2,4,8,10-Tetraoxaspiro-[5,5]-undecan, wie z. B.

3,9-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-

2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5]-undecan,

3,9-Bis-[1,1-dimethyl-2-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-äthyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5]-undecan.

Besonders bevorzugte phenolische Verbindungen sind

4,4'-Bis-(2,6-diisopropylphenol)

2,4,6-Triisopropylphenol

2,2'-Thio-bis-(4-methyl-6-tert.butyl-phenol)

4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.butyl-phenol)

1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-

2,4,6-trimethylbenzol

Pentaerythrit-tetra-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]

β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure-n-octadecylester

Thiodiäthylenglykol- β -[4-hydroxy-3,5-di-tert-butyl-phenyl]-propionat

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

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I ist z. B. aus der US-A 3 910 918 bekannt. Sollten sich darunter auch neue Verbindungen befinden, so stellen diese auch einen Gegenstand der Erfindung dar und können analog hergestellt werden. Die gegebenenfalls mitzuverwendenden phenolischen Antioxidantien sind ebenfalls bekannte Verbindungen und können gemäss bekannter Verfahren hergestellt werden.

Die Chinoline der Formel I können in Konzentrationen von 0,05–10 Gewichts-%, bezogen auf das zu stabilisierende Material, eingesetzt werden. Bevorzugte Konzentrationen sind 0,05–5 Gewichts-%, und insbesondere 0,1–2,5 Gewichts-%.

Werden gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung phenolische Antioxidantien mit verwendet, so werden diese in Konzentrationen von 0,05–5 Gewichts-%, bezogen auf das zu stabilisierende Material, eingesetzt. Bevorzugter Konzentrationsbereich ist 0,1–2 Gewichts-%.

Das Verhältnis der erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindungen der Formel I zu phenolischen Antioxidantien beträgt 10:1 bis 1:10, bevorzugt 1:5 bis 5:1 und insbesondere 1:3 bis 3:1.

Auf diese Weise ausgerüstete mineralische und synthetische Schmieröle, hydraulische Flüssigkeiten und Schmierfette zeigen ausgezeichnete Schmiereigenschaften, welche durch stark reduzierte Abnutzungserscheinungen der zu schmierenden Teile deutlich werden.

Die in Frage kommenden Schmiermittel sind dem Fachmann geläufig und z. B. im «Schmiermittel-Taschenbuch (Hüthig Verlag, Heidelberg, 1974)» beschrieben. Besonders geeignet sind z. B. Poly- α -Olefine, Schmiermittel auf Esterbasis, Phosphate, Glykole, Polyglykole und Polyalkylenglykole.

Die Schmiermittelformulierungen können zusätzlich noch andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um gewisse Gebrauchs-Eigenschaften zu verbessern, wie weitere Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunktniedriger, Dispergiermittel/Tenside und Verschleisschutz-Additive.

Beispiele für andere Antioxidantien sind:

- a) Alkylierte und nicht-alkylierte aromatische Amine und Mischungen davon, z. B.:
Dioctyldiphenylamin,
(2,2,3,3-Tetramethyl-butyl)-phenyl- α - und - β -naphthylamine,
Phenotriazin, Dioctylphenothiazin,
Phenyl- α -naphthylamin,
N,N'-Di-sec.butyl-p-phenylendiamin.
- b) Alkyl-, Aryl- oder Alkaryl-phosphite, z. B.:
Trinonylphosphit, Triphenylphosphit,
Diphenyldecylphosphit oder
Tris-(2,4-Di-tert.butylphenyl)-phosphit.
- c) Ester von Thiodipropionsäure oder Thio-diessigsäure, z. B.:
Dilaurylthiodipropionat oder Dioctylthiodiacetat.
- d) Salze von Carbamin- und Dithiophosphorsäuren, z. B.:
Antimon-diamyldithiocarbamat,
Zink-diamyldithiophosphat.

Beispiele für Metallpassivatoren sind:

- a) für Kupfer, z. B.:
Benzotriazol, Tetrahydrobenzotriazol,
2-Mercaptobenzotriazol,
2,5-Dimercapthiadiazol,
Salicyliden-propylendiamin,
Salze von Salicylaminoguanidin.
- b) für Blei, z. B.:
Sebacinsäurederivate, Chinizarin,
Propylgallat.

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

- a) Organische Säuren, Ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z. B.:
N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat,
Blei-naphthenat,
Dodecenylnbernsteinsäure-anhydrid.
- b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z. B.:
I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Aminsalze von organischen und anorganischen Säuren, z. B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate.
II. Heterocyclische Verbindungen, z. B.:
Substituierte Imidazoline und Oxazoline.
- c) Phosphorhaltige Verbindungen, z. B.:
Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern.

- d) Schwefelhaltige Verbindungen, z. B.:
Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate,
Calciumpetroleum-sulfonate.

- 5 Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind z. B.:
Polymethacrylate,
Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere,
Polybutene, Olefin-Copolymere,
10 Styrol/Acrylat-Copolymere.

Beispiele für Stockpunktniedriger sind z. B.:
Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

- 15 Beispiele für Dispergiermittel/Tenside sind z. B.:
Polybutenylbernsteinsäure-imide,
Polybutenylphosphonsäurederivate,
basische Magnesium-, Calcium-, und Barium-sulfonate und -phenolate.

- 20 Beispiele für Verschleisschutz-Additive sind z. B.:
Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte pflanzliche Öle, Zinkdialkyldithiophosphate, Tritolyl-phosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldisulfide.

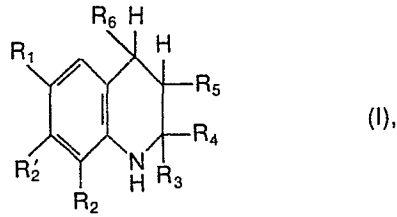
- 30 Beispiel: Öl Oxidations-Test,
Standard Version nach ASTM D 2272
(Rotary Bomb Oxidation-Test)

- 35 Folgende der oben erwähnten Chinoline wurden gemäss ASTM D 2272 in Mineralöl Vitrea 100 (ODX) Shell (Viskosität 10,6 mm²/s (100 °C) getestet. Der Versuch ist bei einem Druckabfall von 172,4 KPa (25 psi) beendet. Die in der untenstehenden Tabelle angegebenen Resultate bedeuten die Zeit in Minuten bis der angegebene Druckabfall eingetreten ist. Lange Zeiten entsprechen guter Stabilisatorwirksamkeit.

Stabilisator Nr. (0,5 Gew. %)	Minuten bis Druckabfall um 172,4 KPa
keiner	29
1	438
2	178
3	292
4	238
5	181
6	225
7	98
8	91

60 Patentansprüche

- 65 1. Schmiermittel enthaltend als Antioxidantien Tetrahydrochinoline, dadurch gekennzeichnet, dass als Tetrahydrochinoline Verbindungen der Formel I



worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} Alkyl oder Benzyl bedeuten, und

R_2' Wasserstoff oder C_1 - C_{12} Alkyl bedeutet oder zusammen mit R_2 einen Butadiendiyl-Rest bildet, und

R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} Alkyl, Phenyl oder Benzyl sind oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen C_5 - C_{12} Spiro-Cycloalkylring bilden, und

R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_{18} Alkyl und

R_6 C_1 - C_{18} Alkyl ist, oder

R_5 und R_6 zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen C_5 - C_{12} cycloaliphatischen Rest bedeuten enthalten sind.

2. Schmiermittel gemäss Anspruch 1, enthaltend Verbindungen der Formel I, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{12} Alkyl bedeutet, und R_2' Wasserstoff ist oder zusammen mit R_2 einen Butadiendiyl-Rest bildet, und R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} Alkyl sind, oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen C_5 - C_7 Spiro-Cycloalkylring bilden, und R_5 Wasserstoff und R_6 C_1 - C_{12} Alkyl ist, oder R_5 und R_6 zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Cyclohexanrest bilden.

3. Schmiermittel gemäss Anspruch 1, enthaltend Verbindungen der Formel I, worin R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_{12} Alkyl ist, R_2 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, R_2' Wasserstoff ist oder zusammen mit R_2 einen Butadiendiyl-Rest bildet und R_3 und R_4 Methyl oder Ethyl sind oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Spiro-Cyclohexylring bilden und R_5 Wasserstoff und R_6 Methyl oder Ethyl ist.

4. Schmiermittel gemäss Anspruch 1, enthaltend 2,2,4-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.

5. Schmiermittel gemäss Anspruch 1, enthaltend als weiteres Antioxidans ein sterisch gehindertes Phenol.

6. Schmiermittel gemäss Anspruch 5, enthaltend ein einfaches 2,6-Dialkylphenol.

7. Schmiermittel gemäss Anspruch 5, enthaltend ein Bisphenol.

8. Schmiermittel gemäss Anspruch 5, enthaltend einen Ester der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure.

9. Mineralisches oder synthetisches Schmieröl gemäss Anspruch 1 oder 5.

10. Hydraulische Flüssigkeit gemäss Anspruch 1 oder 5.

11. Schmierfett gemäss Anspruch 1 oder 5.

12. Verwendung von Verbindungen der Formel

I gemäss Anspruch 1 als Antioxidantien für Schmiermittel.

13. Verwendung gemäss Anspruch 12 von Verbindungen der Formel I in Kombination mit phenolischen Antioxidantien zum Stabilisieren von Schmiermitteln.

14. Verwendung gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Verbindungen der Formel I zu den phenolischen Antioxidantien 1:10 bis 10:1 beträgt.

15. Schmiermittel gemäss Anspruch 1, enthaltend ein Antioxidans ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

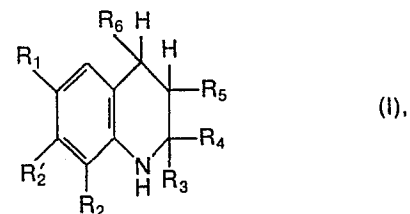
2,2,4,6-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin;

2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin

und 2-Methyl-2,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.

Claims

1. A lubricant containing, as antioxidant, a tetrahydroquinoline, in which lubricant the tetrahydroquinoline is a compound of the formula I



wherein

R_1 und R_2 are each independently of the other hydrogen, C_1 - C_{18} -alkyl or benzyl,

R_2' is hydrogen or C_1 - C_{12} -alkyl, or, together with R_2' it forms a butadienediyl group,

R_3 and R_4 are each independently of the other C_1 - C_{18} -alkyl, phenyl or benzyl, or R_3 and R_4 , together with the carbon atom to which they are bound, form a C_5 - C_{12} -spiro-cycloalkyl ring,

R_5 is hydrogen or C_1 - C_{18} -alkyl, and

R_6 is C_1 - C_{18} -alkyl, or R_5 and R_6 , together with the two carbon atoms to which they are bound, are a C_5 - C_{12} -cycloaliphatic group.

2. A lubricant according to claim 1, which contains a compound of the formula I, wherein R_1 and R_2 are each independently of the other hydrogen or C_1 - C_{12} -alkyl, R_2' is hydrogen, or, together with R_2 , it forms a butadienediyl group, R_3 and R_4 are each independently of the other C_1 - C_{12} -alkyl, or R_3 and R_4 , together with the carbon atom to which they are bound, form a C_5 - C_7 -spirocycloalkyl ring, R_5 is hydrogen and R_6 is C_1 - C_{12} -alkyl, or R_5 and R_6 together with the two carbon atoms to which they are bound, form a cyclohexane group.

3. A lubricant according to claim 1, which contains a compound of the formula I, wherein R_1 is hydrogen or C_1 - C_{12} -alkyl, R_2 is hydrogen, methyl or ethyl, R_2' is hydrogen, or, together with R_2 , it forms a butadienediyl group, R_3 and R_4 are methyl or ethyl, or R_3 and R_4 , together with the carbon atom to which they are bound, form a spiro-cyclohexyl ring, and R_5 is hydrogen and R_6 is methyl or ethyl.

4. A lubricant according to claim 1, which contains 2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline.

5. A lubricant according to claim 1, which contains a sterically hindered phenol as a further antioxidant.

6. A lubricant according to claim 5, which contains a simple 2,6-dialkylphenol.

7. A lubricant according to claim 5, which contains a bisphenol.

8. A lubricant according to claim 5, which contains an ester of β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionic acid.

9. A mineral or synthetic lubricating oil according to either of claims 1 or 5.

10. A hydraulic fluid according to either of claims 1 or 5.

11. A lubricating grease according to either of claims 1 or 5.

12. Use of a compound of the formula I according to claim 1 as an antioxidant for lubricants.

13. Use according to claim 12 of compounds of the formula I in combination with phenolic antioxidants for stabilising lubricants.

14. Use according to claim 13, wherein the ratio of the compounds of the formula I to the phenolic antioxidants is 1:10 to 10:1.

15. A lubricant according to claim 1, which contains an antioxidant selected from the group comprising:

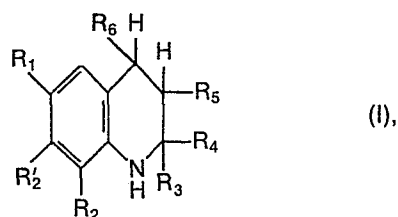
2,2,4,6-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline,

2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline and

2-methyl-2,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline.

Revendications

1. Lubrifiants contenant des tétrahydroquinoléines comme antioxydants, lubrifiants caractérisés en ce qu'ils contiennent, comme tétrahydroquinoléines, des composés répondant à la formule I:



dans laquelle:

R_1 et R_2 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène, un alkyle en C_1-C_{18} ou un benzyle,

R_2' représente l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_{12} , ou encore forme, avec R_2 , un radical butadiène-diyle,

R_3 et R_4 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un alkyle en C_1-C_{18} , un phényle ou un benzyle, ou encore R_3 et R_4 forment ensemble, et avec l'atome de carbone qui les porte, un noyau spiro-cycloalkyle en C_5-C_{12} ,

R_5 représente l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_{18} et

R_6 représente un alkyle en C_1-C_{18} , ou encore R_5 et R_6 forment ensemble, et avec les deux atomes de carbone auxquels ils sont liés, un radical cycloaliphatique en C_5-C_{12} .

2. Lubrifiants selon la revendication 1 qui contiennent des composés de formule I dans lesquels:

R_1 et R_2 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_{12} ,

R_2' représente l'hydrogène ou forme avec R_2 un radical butadiène-diyle,

R_3 et R_4 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un alkyle en C_1-C_{12} , ou forment ensemble, et avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un noyau spirocycloalkyle en C_5-C_7 ,

R_5 représente l'hydrogène et R_6 représente un alkyle en C_1-C_{12} , ou encore R_5 et R_6 forment ensemble, et avec les deux atomes de carbone auxquels ils sont liés, un radical de cyclohexane.

3. Lubrifiants selon la revendication 1 qui contiennent des composés de formule I dans lesquels:

R_1 représente l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_{12} ,

R_2 représente l'hydrogène, un méthyle ou un éthyle,

R_2' représente l'hydrogène ou forme, avec R_2 , un radical butadiène-diyle,

R_3 et R_4 représentent chacun un méthyle ou un éthyle, ou forment ensemble, et avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un noyau spiro-cyclohexyle,

R_5 représente l'hydrogène et R_6 représente un méthyle ou un éthyle.

4. Lubrifiants selon la revendication 1 qui contiennent de la triméthyl-2,2,4 tétrahydro-1,2,3,4 quinoléine.

5. Lubrifiants selon la revendication 1 qui contiennent, comme antioxydant supplémentaire, un phénol à empêchement stérique.

6. Lubrifiants selon la revendication 5 qui contiennent un dialkyl-2,6 phénol simple.

7. Lubrifiants selon la revendication 5 qui contiennent un bis-phénol.

8. Lubrifiants selon la revendication 5 qui contiennent un ester de l'acide (di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-3 propionique.

9. Huile lubrifiante minérale ou synthétique selon l'une des revendications 1 et 5.

10. Liquide hydraulique selon l'une des revendications 1 et 5.

11. Graisse lubrifiante selon l'une des revendications 1 et 5.

12. Application de composés de formule I selon la revendication 1 comme antioxydants pour lubrifiants.

13. Application selon la revendication 12 de composés de formule I, en association avec des antioxydants phénoliques, pour la stabilisation de lubrifiants.

14. Application selon la revendication 13 caractérisée en ce que le rapport des composés de formule 1 aux antioxydants phénoliques est compris entre 1:10 et 10:1.

15. Lubrifiants selon la revendication 1 qui con-

tiennent un antioxydant pris dans l'ensemble
constitué par la
tétraméthyl-2,2,4,6 tétrahydro-1,2,3,4
quinoléine,

la tétraméthyl-2,2,4,7 tétrahydro-1,2,3,4
quinoléine
et la méthyl-2 diéthyl-2,4 tétrahydro-1,2,3,4
quinoléine.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

7