

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 072 349
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **82810325.9**

(51)

Int. Cl.³: **C 10 M 1/32, C 10 M 3/26,**
C 10 M 5/20, C 07 D 215/02

(22)

Anmeldetag: **04.08.82**

(30)

Priorität: **10.08.81 CH 5130/81**

(71)

Anmelder: **CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,**
CH-4002 Basel (CH)

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **16.02.83**
Patentblatt 83/7

(72)

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)

(84)

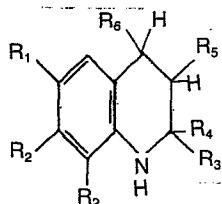
Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT NL**

(54)

Tetrahydrochinoline als Antioxidantien für Schmiermittel.

(57)

Schmiermittel können mit Hilfe von Verbindungen der Formel I



(I)

worin die Reste R_1 , R_2 , R_2' , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben antioxidativ ausgerüstet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese in Kombination mit einem herkömmlichen phenolischen Antioxidant kombiniert.

EP 0 072 349 A2

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

3-13498/-

Tetrahydrochinoline als Antioxidantien für Schmiermittel

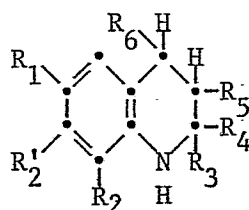
Die vorliegende Erfindung betrifft mit Hilfe von Chinolinen stabilisierte Schmiermittel.

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-PS 3.910.918 bekannt. Gemäss dieser Patentschrift können diese Verbindungen polymerisiert werden, um hochaktive Antioxidantien für polymere Kunststoffe zu erhalten. Aus der JP-OS 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-PS 2,030,033 Hydroxy-substituierte Tetrahydrochinoline als Treibstoffzusätze 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 Antioxiationswirkung entfalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft Schmiermittel enthaltend Verbindungen der Formel



(I),

worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, C_1-C_{18} Alkoxy, C_3-C_4 Alkenyloxy, Benzyloxy, 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.

Sind R_1 und R_2 C_1-C_{18} Alkoxy, so handelt es sich beispielsweise um Methoxy, Ethoxy, iso-Propyloxy, n-Propyloxy, n-Butyloxy, sec.-Butyloxy, t.-Butyloxy, geradkettiges oder verzweigtes Hexyloxy, Octyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy oder Octadecyloxy. Bevorzugt sind Methoxy und Ethoxy.

R_1 und R_2 sind als C_3-C_4 Alkenyloxy z.B. 1-Propenyloxy oder 1-Butenyloxy.

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.

Bilden R_5 und R_6 zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an welche sie gebunden sind, einen C_5-C_{12} cycloaromatischen Ring, so können sie insbesondere einen Benzol- oder Cyclooctatetraen-Ring ergeben.

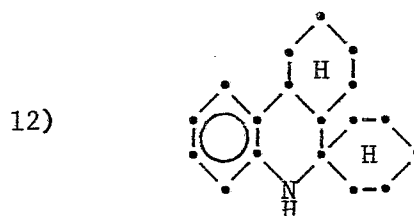
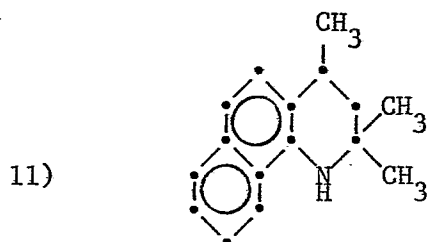
Bevorzugt werden Verbindungen der Formel I, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder C_1-C_{12} Alkyl bedeuten, und R'_2 Wasserstoff ist oder zusammen mit R_2 einen Butadiendiyl-Rest bildet, und R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1-C_{12} Alkyl sind oder R_3 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, Methoxy, Ethoxy oder C_1-C_{12} Alkyl ist, R_2 Wasserstoff, Methoxy, Ethoxy, 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-dihydrochinolin
- 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
- 8) 2,2,4-Trimethyl-8-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin
- 9) 2,2,4-Trimethyl-8-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin
- 10) 2-Methyl-2,4-diethyl-6-methoxy-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-methoxymethylphenol oder 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxyphenol.

2. Bisphenole, wie z.B.

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

Aethylenglykolbis-[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-di-octadecylester; 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, Aethylenglykol, 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-PS 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 Polyalkylen-glykole.

Die Schmiermittelformulierungen können zusätzlich noch andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um gewisse Gebrauchseigenschaften zu verbessern, wie weitere Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunkterniedriger, 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 Thiodiessigsäure, z.B.:
Dilaurylthiodipropionat oder Dioctylthiodiacetat.
- d) Salze von Carbamin- und Dithiophosphor-säuren, z.B.:
Antimon-diamyldithiocarbamat, Zink-diamyldithiophosphat.

Beispiele für Metallpassivatoren sind:

- a) für Kupfer, z.B.:
Benzotriazol, Tetrahydrobenzotriazol, 2-Mercaptobenzotriazol, 2,5-Dimercaptothiadiazol, 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, Dodecenylnaphthalen-1-sulfonat, Dodecyl-bernsteinsäure-anhydrid.
- b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:
I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Amin-Salze von organischen und anorganischen Säuren, z.B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate.

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.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind z.B.:

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

Beispiele für Stockpunktniedriger sind z.B.:

Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispergiermittel/Tenside sind z.B.:

Polybutenylbernsteinsäure-imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für Verschleisschutz-Additive sind z.B.:

Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halögen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte pflanzliche Öle, Zinkdialkyldithiophosphate, Tritolyl-phosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldisulfide.

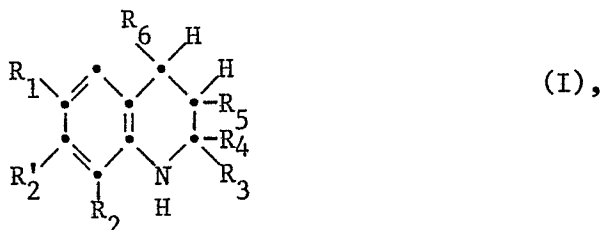
Beispiel: Öl Oxidations-Test, Standard Version nach ASTM D 2272
(Rotary Bomb Oxidation-Test)

Folgende der oben erwähnten Chinoline wurden gemäss ASTM D 2272 in Mineralöl Vitrea 100 (ODX) Shell (Viskosität $10,6 \text{ mm}^2/\text{s}$ (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	275
10	208
11	91

Patentansprüche

1. Schmiermittel enthaltend als Antioxidantien Verbindungen der Formel I



worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_3 - C_4 -Alkenyloxy, Benzyloxy, 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.

2. Schmiermittel gemäss Anspruch 1, enthaltend Verbindungen der Formel I, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder C_1 - C_{12} Alkyl bedeutet, und R'_2 Wasserstoff ist oder zusammen mit R_2 einen Butadienyl-Rest bildet, und R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_{22} 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, Methoxy, Ethoxy oder C_1-C_{12} Alkyl ist, R_2 Wasserstoff, Methoxy, Ethoxy, 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 Antioxidants 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; 2-Methyl-2,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin und 2-Methyl-2,4-diethyl-6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.