

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **87810152.6**

22 Anmeldetag: **16.03.87**

51 Int. Cl.⁴: **C 10 M 133/02**
C 10 M 141/06,
C 10 M 141/08, C 10 M 141/10
/(C10M133/02,133:08,133:12,
133:14,133:44),(C10M141/06,
129:10,133:08,133:12,133:14,
133:44),(C10M141/08,129:10,
133:12,133:14,133:44,135:24),
C10N30:10,C10N30:12

30 Priorität: **22.03.86 GB 8607157**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.09.87 Patentblatt 87/40

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

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

72 Erfinder: **O'Neil, Robert Montgomery, Dr.**
64 Chaddock Lane
Boothstown Manchester M28 4DP (GB)

54 **Schmiermittelzusammensetzungen.**

57 Schmiermittelzusammensetzungen mit ausgezeichneten korrosionsinhibierenden und antioxidativen Eigenschaften enthaltend einen überwiegenden Anteil eines mineralischen Schmieröls und einen geringen, funktionell-wirksamen Anteil einer Additivzusammensetzung aus

- A) einem Hydroxyalkylalkanolamin-Korrosionsinhibitor,
- B) einem phenolischen Antioxidans und/oder
- C) einem aminischen Antioxidans und
- D) einem Metalldeaktivator vom Azol-Typ.

Beschreibung

Schmiermittelzusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft korrosionsinhibierende Schmierölszusammensetzungen, insbesondere korrosionsinhibierende Zusammensetzungen, die ebenfalls die Oxidation der Schmiermittel verhindern, welche zur Schmierung von Metallteilen in Dampfturbinen verwendet werden.

Die zur Schmierung von Dampfturbinen verwendeten Öle unterliegen dem oxidativen Abbau bei erhöhten Temperaturen, was zur Bildung von Schlamm und zu einem Anstieg des Säuregehalts des Öls führt.

Versuche zur Lösung dieser Probleme beinhalten die Verwendung einer grossen Anzahl von Korrosionsinhibitoren und Antioxidantien, oder von Mischungen davon, als Schmiermitteladditive.

So ist aus der US-A 2,856,363 bekannt, dass Zusammensetzungen enthaltend Epoxyalkanamin-Reaktionsprodukte rostinhibierende Eigenschaften besitzen.

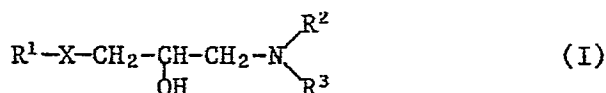
So wurden solche Korrosionsinhibitoren mit gut bekannten phenolischen und/oder aminischen Antioxidantien formuliert. Diese Formulierungen jedoch genügten wohl den korrosionsinhibierenden Anforderungen für Dampfturbinenöle gemäss dem ASTM D-665B-Test, verliehen aber dem Turbinenöl nur ungenügende antioxidative Eigenschaften gemäss dem ASTM D-943-Test.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung den Anforderungen für Turbinenöle sowohl hinsichtlich korrosionsinhibierender als auch antioxidativer Eigenschaften genügen.

Demgemäss betrifft die vorliegende Erfindung eine Schmiermittelzusammensetzung mit ausgezeichneten korrosionsinhibierenden und antioxidativen Eigenschaften enthaltend einen überwiegenden Anteil eines mineralischen Schmieröls und einen geringen Anteil einer Additivzusammensetzung aus

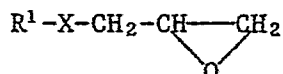
- A) einem Hydroxyalkylalkanamin-Korrosionsinhibitor,
- B) einem phenolischen Antioxidans und/oder
- C) einem anionischen Antioxidans und
- D) einem Metalldeaktivator vom Azol-Typ.

Eine bevorzugte Gruppe von Hydroxyalkylalkanamin-Komponenten (A) bilden solche der allgemeinen Formel I,



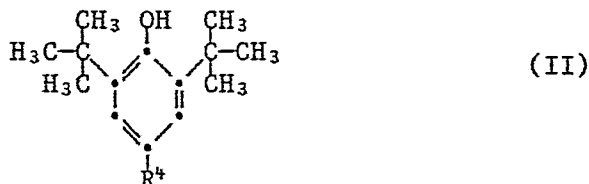
worin R^1 geradkettiges oder verzweigtes C_8 - C_{20} -Alkyl oder einen durch eine bis drei C_1 - C_{12} -Alkylgruppen substituierten Phenylrest bedeutet, $\text{X} = -\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ist, R^2 einen hydroxysubstituierten C_2 - C_4 -Alkylrest bedeutet, und R^3 Wasserstoff ist oder die Bedeutung von R^2 aufweist, oder Gemische von Verbindungen der Formel I.

Die Verbindungen der Formel I können beispielsweise durch Reaktion einer Verbindung der Formel R^1-XH , worin R^1 und X die vorstehende Bedeutung haben, mit Epichlorhydrin gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators wie z.B. einer Säure, Base oder Phasentransferkatalysators hergestellt werden, wobei eine Verbindung der Formel



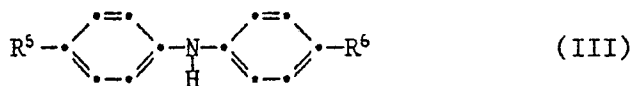
entsteht, die anschliessend mit einem Amin der Formel HNR^2R^3 mit R^2 und R^3 in der vorstehenden Bedeutung umgesetzt wird und so eine Verbindung der Formel I erhalten wird.

Die Komponente (B) ist bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel II,



worin R^4 Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{12} , bevorzugt C_1 - C_4 , Alkyl bedeutet, oder ist ein Gemisch von Verbindungen der Formel II.

Die Komponente (C) ist bevorzugt eine Verbindung der Allgemeinen Formel III



5

worin R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{12} -Alkyl, eine Styryl-, Methoxy- oder Isopropoxygruppe bedeuten, oder ist ein Gemisch von Verbindungen der Formel III.

Die Verbindungen der Formeln II und III sind bekannt und nach bekannten Verfahren herstellbar.

Antioxidans-Gemische von phenolischen und aminischen Typen oder von verschiedenen phenolischen oder verschiedenen aminischen Typen können Verwendung finden, bevorzugt jedoch werden Gemische von phenolischen und aminischen Typen. Besonders bevorzugt werden Gemische von phenolischen und alkylierten Diarylamin-Antioxidantien, wie z.B. die Produkte, die durch das in der Europäischen Patentanmeldung 149,422 beschriebene Verfahren erhalten werden, insbesondere das Produkt Di-(tert.-octyliertes)-diphenylamin.

10

15

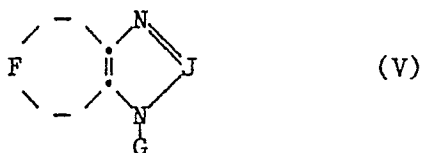
Die Komponente (D) ist bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel IV,



20

worin E Wasserstoff oder einen Rest der Formel $-CH_2NR^7R^8$ bedeutet und R^7 und R^8 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_2 - C_{18} -Alkenyl, darstellen, und welche z.B. durch Reaktion eines 1,2,4-Triazols mit Formaldehyd und einem Amin der Formel HNR^7R^8 hergestellt werden können, oder der allgemeinen Formel V,

25



30

worin J ein N-Atom oder eine CH_2 -Gruppe darstellt, F zusammen mit den C-Atomen, an die F gebunden ist, einen sechsgliedrigen aromatischen oder reduzierten Tetrahydring bildet, wobei diese Ringe gegebenenfalls alkylsubstituiert sein können, ferner worin G Wasserstoff oder einen Rest der Formel $-CH_2NR^9R^{10}$ bedeutet und R^9 und R^{10} unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_2 - C_{18} -Alkenyl darstellen, und welche z.B. durch Reaktion einer entsprechenden Azolverbindung mit Formaldehyd und einem Amin der Formel HNR^9R^{10} nach der in den Patentschriften GB 1,061,904, GB 1,466,558, GB 1,472,527 und GB 2,156,813 beschriebenen Weise hergestellt werden können.

35

40

Im weiteren kann die Komponente (D) auch das Reaktionsprodukt eines 1,2,4-Triazols mit einem Zink-bis (0,0'-dialkyldithiophosphat) sein.

Stellen R^4 , R^5 , R^6 oder die Substituenten des Phenylrests R^1 geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{12} -Alkyl dar, so handelt es sich z.B. um Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl.

45

Stellen R^7 , R^9 oder R^{10} geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl dar, so handelt es sich z.B. um Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl.

Bevorzugt bedeuten R^7 , R^8 , R^9 oder R^{10} geradkettiges oder verzweigtes C_4 - C_{12} -Alkyl.

50

Stellen R^7 , R^8 , R^9 oder R^{10} geradkettiges oder verzweigtes C_2 - C_{18} -Alkenyl dar, so handelt es sich beispielsweise um Vinyl, Allyl, n-Butenyl, Isopentenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Tridecenyl, Tetradecenyl, Pentadecenyl, Hexadecenyl, Heptadecenyl oder Oleyl.

Bevorzugt bedeuten R^7 , R^8 , R^9 oder R^{10} C_2 - C_6 -Alkenyl oder Oleyl.

Beispiele für spezifische Verbindungen, die als Komponenten für die erfindungsgemässen Schmiermittelzusammensetzungen Verwendung finden, sind:

55

Hydroxyalkylalkanolamine) der Formel I

N-(2-Hydroxydodecyl)ethanolamin

N-(2-Hydroxydodecyl)diethanolamin

60

N-(2-Hydroxytetradecyl)ethanolamin

N-(2-Hydroxytetradecyl)diethanolamin

N-(2-Hydroxyhexadecyl)ethanolamin

N-(2-Hydroxyhexadecyl)diethanolamin

N-(2-Hydroxyoctadecyl)ethanolamin

65

N-(2-Hydroxyoctadecyl)diethanolamin

1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-octyloxy-propan-2-ol

1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-isooctyloxy-propan-2-ol

1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(tert.-nonylthio)propan-2-ol

5 1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-dodecylthio-propan-2-ol

1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(tert.-dodecylthio)-propan-2-ol

1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-hydroxypropyl-3-(tert.-decanoat).

Besonders bevorzugte Verbindungen Der Formel I sind:

N-(2-Hydroxydodecyl)diethanolamin

10 1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-isooctyloxy-propan-2-ol

1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(tert.-nonylthio)propan-2-ol

1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-hydroxypropyl-3-(tert.-decanoat)

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

1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(4-tert.-butylphenoxy)-propan-2-ol

15 1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(2,4-diisopropylphenoxy)-propan-2-ol

1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(4-tert.-octylphenoxy)-propan-2-ol oder deren Gemische.

Phenolische Antioxidantien der Formel II

2,6-Di-tert.-butylphenol

20 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol

2,6-Di-tert.-butyl-4-ethylphenol

2,6-Di-tert.-butyl-4-n-butylphenol

2,6-Di-tert.-butyl-4-isobutylphenol.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel II sind:

25 2,6-Di-tert.-butylphenol

2,6-Di-tert.-4-methylphenol oder deren Gemische.

Aminische Antioxidantien der Formel III

Diphenylamin

30 Di-(tert.-octyliertes)diphenylamin

Styryl-substituiertes Diphenylamin

4-Isopropoxy-diphenylamin

Di-(4-methoxyphenyl)amin

Gemisch aus mono- und dialkylierten tert.-Butyl-/tert.-Octyldiphenylaminen

35 oder deren Gemische.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel III sind:

Di-(tert.-octyliertes)diphenylamin oder ein Gemisch aus mono- und dialkylierten tert.-Butyl-/tert.-Octyldiphenylaminen.

40 Metalldesaktivatoren vom Azol-Typ der Formeln IV und V

Benzotriazol

Tetrahydrobenzotriazol

Tolotriazol

Benzimidazol

45 1,2,4-Triazol

1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]benzotriazol

1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]tolotriazol

1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]benzimidazol

1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]1,2,4-triazol

50 Produkt der Reaktion von 1,2,4-Triazol mit Zink-bis[0,0'-di-(2-ethylhexyl)dithiophosphat].

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formeln IV und V sind:

1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]benzotriazol

1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]tolotriazol

1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]1,2,4-triazol

55 Produkt der Reaktion von 1,2,4-Triazol mit Zink-bis[0,0'-di-(2-ethylhexyl)dithiophosphat].

Die Gewichtsverhältnisse der Komponenten (A), (B), (C) und (D) in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können sich je nach Anwendungsart und erforderlichem Grad der Korrosionsinhibierung und antioxidativer Stabilisierung ändern. Im allgemeinen jedoch sind die Verhältnisse bevorzugt wie folgt.

Komponente A: 0.02-0.10 Gew.-%, bevorzugt 0.02-0.05 Gew.-%;

60 Komponente B: 0.05-0.25 Gew.-%, bevorzugt 0.05-0.15 Gew.-%;

Komponente C: 0.02-0.10 Gew.-%, bevorzugt 0.03-0.06 Gew.-%;

Komponente D: 0.02-0.10 Gew.-%, bevorzugt 0.03-0.06 Gew.-% immer bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittelzusammensetzung.

Die Komponenten (A) bis (D) können dem Schmieröl einzeln zugegeben werden. Vorzugsweise werden sie jedoch vorgemischt in Form einer Grundmischung, welche anschliessend dem Schmieröl zugesetzt wird. Die

Grundmischung wird dem Oel in einer genügenden Menge zugesetzt, damit die Anforderungen in Bezug auf den Korrosionsinhibierungsgrad und die antioxidative Stabilisierung erfüllt werden. Die Verwendung der Komponenten in der Form eines vorgemischten Konzentrats ergibt Vorteile bei der Lagerung, dem Transport und der Zugabe zum Oel.

Demgemäss betrifft die vorliegende Erfindung als weiteren Gegenstand ein korrosionsinhibierendes und antioxidatives Additivkonzentrat enthaltend die Komponenten (A), (B) und/oder (C) und (D) mit (A), (B), (C) und (D) in der vorstehenden Bedeutung. 5

Das erfindungsgemässe Additivkonzentrat kann nach Belieben mit einem geeigneten inerten Lösungsmittel, wie beispielsweise einem leichten Mineralöl, einem Kerosin oder einem aromatischen Kohlenwasserstoff verdünnt werden. Die Konzentration des Additivkonzentrats wird durch die Löslichkeit der Komponenten (A) bis (D) im Verdünnungsmittel limitiert, jedoch wird im allgemeinen in einem leichten Mineralöl eine Konzentration von 60 Gew.-% an Aktivsubstanzen leicht erreicht. 10

Die erfindungsgemässen Schmiermittelzusammensetzungen können zusätzlich zu den Komponenten (A), (B), (C) und (D) noch ein oder mehrere weitere Additive enthalten, die üblicherweise in Schmiermittelzusammensetzungen verwendet werden, um deren Grundeigenschaften weiter zu verbessern, wie z.B. Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunktniedriger, Dispergiermittel/Tenside oder Hochdruck-/Verschleisschutz-Additive. 15

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind z.B.

Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polybutene, Olefin-Copolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere. 20

Beispiele für Stockpunktniedriger sind z.B.:

Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate. 25

Beispiele für Dispergiermittel/Tenside sind z.B.:

Polybutenylbernsteinsäure-imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate. 30

Beispiele für Verschleisschutz-Additive sind z.B.:

Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte pflanzliche Oele, Zinkdialkyldithiophosphate, Tritolyl-phosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldisulfide. 35

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. 35

Beispiel 1:

N-(2-Hydroxydodecyl)diethanolamin (A1)

Diese Verbindung wird durch Umsetzung von 1,2-Epoxydodecan mit Diethanolamin nach der US Patentschrift 2,856,363 beschriebenen Weise hergestellt. 40

Beispiel 2:

1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-hydroxypropyl-3-(tert.-decanoat (A4)

10.5 Teile Diethanolamin werden tropfenweise bei 60°C zu 22.8 Teilen tert.-Nonylcarboxyglycidylether zugegeben. Die so resultierende Lösung wird während 3 Stunden gerührt. Das Rohprodukt wird destilliert und ergibt 28.1 Teile der Verbindung (A4) mit einem Sdp. von 225°C/0,13 mbar. 45

Elementaranalyse:

Gefunden : C 61.3; H 10.0; N 3.7 %

Berechnet: C 61.6; H 10.5; N 4.2 % 50

Beispiel 3:

1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-isooctyloxy-propan-2-ol (A2)

Nach der in Beispiel 2 beschriebenen Weise wird Diethanolamin mit Isooctyloxyglycidylether umgesetzt. Es wird die Verbindung A2 mit einem Sdp. von 190°C/2.34 mbar erhalten. 55

Beispiel 4:

1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(tert.-nonylthio)-propan-2-ol (A3)

Nach der in Beispiel 2 beschriebenen Weise wird Diethanolamin mit tert.-Nonylglycidyl-thioether umgesetzt. Es wird die Verbindung (A3) als gelbe, viskose Flüssigkeit mit einem Berechnungsindex von $n_D^{20} = 1.5002$ erhalten. 60

65

Beispiel 5:1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,2,4-triazol (D1)

5 Nach der in Beispiel 1 der britischen Patentschrift 2,156,813, beschriebenen Weise werden 3,5 Teile 1,2,4-Triazol und 12,05 Teile Di-2-ethylhexylamin mit 100 Teilen Methanol gemischt. Dazu werden 4,05 Teile 36%iges wässriges Formalin zugegeben. Das Gemisch wird während 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter Wasserstrahl-Vakuum entfernt. So wird die Verbindung (D1) in 100 % Ausbeute mit einem Sdp. von 189°C/0.07 mbar erhalten.

10 Beispiel 6:Produkt der Reaktion von 1,2,4-Triazol mit Zink-bis[0,0'-di(2-ethylhexyl)dithiophosphat] (D2)

15 Ein Gemisch aus 69 Teilen 1,2,4-Triazol und 771 Teilen Zink-bis-[0,0'-di-(2-ethylhexyl)dithiophosphat] wird nach und nach unter Rühren auf 95°C erhitzt. Nach 30 Minuten Rühren bei dieser Temperatur, wird das Produkt eine klare Flüssigkeit. Es wird weiter gerührt bis das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt ist. Das Endprodukt (D2) ist ein klares, gelbes Öl.

Beispiele 7 bis 17:

20 Die Additivzusammensetzungen werden durch Mischen der spezifischen Komponenten in den in Tabelle 1 angegebenen Gewichtsverhältnissen hergestellt.

Zusammensetzungen der Beispiele 7 bis 17 enthaltend die Komponenten (A) bis (D) werden als Korrosionsinhibitoren in einem Turbinen-Mineralöl mit einer Viskosität von 22 mPa s bei 40°C und 3,8 mPa s bei 100°C und einem Schwefelgehalt von 0,6 % gemäss dem ASTM D-665B-Test getestet. Die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben und geben die Konzentration der Komponenten an, die jeglichen Rostansatz auf der Testspindel verhindern. Die Zusammensetzungen werden auch auf ihre antioxidative Wirkung in einem modifizierten ASTM D-943-Test geprüft. Die Resultate geben die Schlammmenge (Oxidationsprodukte) wieder, die sich nach 500 Stunden gebildet haben. Im allgemeinen zeigt eine Ölzusammensetzung mit guten antioxidativen Eigenschaften die Bildung von weniger als 50 mg Schlamm nach der Testdauer.

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle I: Resultate der Korrosions- und Oxidations-Tests.

Komponente	Beispiel	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	Spezifischer Bestandteil	Konzentration (Gew.-%)										
A	N-(2-Hydroxydodecyl)diethanolamin (A1)	0.02										
	1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-isooctyloxy-propan-2-ol (A2)	0.05										
	1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(tert.-nonylthio)-propan-2-ol (A3)	0.02										
	1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-hydroxypropyl-3-(tert.-decanoat) (A4)			0.02	0.05	0.02	0.05	0.025	0.05			
	1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(4-nonylphenoxy)-propan-2-ol (A5)									0.05	0.025	
B/C	2,6-Di-tert.-butylphenol (B1)	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15		0.14	0.05
	2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (B2)									0.14		
	Di-(tert.-octyliertes)diphenylamin (C1)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		0.05	0.05
	4,4'-Dimethoxydiphenylamin (C2)									0.05		
F	1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,2,4-triazol (D1)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05					0.05	0.05
	Produkt der Reaktion von 1,2,4-Triazol mit Zink-bis[0,0'-di-2-ethylhexyl)dithiophosphat] (D2)						0.05					
	1-[N,N-Bis-(2-ethylhexyl)aminomethyl]-tolutriazole (D3)							0.05	0.05	0.05		

Table 1 (Continuation):

Komponente	Beispiel	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Test	ASTM D665B ASTM D943 Schlamm (mg) nach 500 Std.	Pos. 24	Pos. 74	Pos. 17	Pos. 27	Pos. 28	Pos. 31	Pos. 35	Pos. 16	Pos. 14.7	Pos. 56	Pos. 31

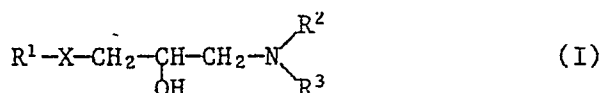
Pos. bedeutet bestandener Test (kein Rostansatz auf der Testspindel)

Patentansprüche

1. Schmiermittelzusammensetzung mit ausgezeichneten korrosionsinhibierenden und antioxidativen Eigenschaften enthaltend einen überwiegenden Anteil eines mineralischen Schmieröls und einen geringen Anteil einer Additivzusammensetzung aus

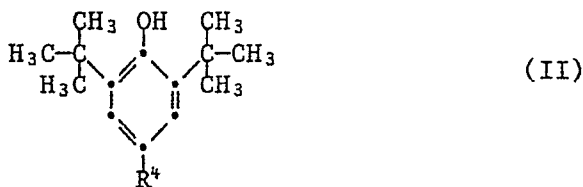
- A) einem Hydroxyalkylalkanolamin-Korrosionsinhibitor,
- B) einem phenolischen Antioxidans und/oder
- C) einem aminischen Antioxidans und
- D) einem Metalldeaktivator vom Azol-Typ.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Hydroxyalkylalkanolamin-Komponente (A) die allgemeine Formel I aufweist,



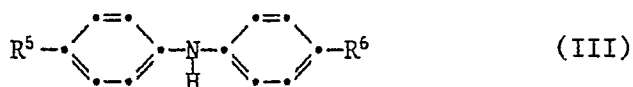
worin R¹ geradkettiges oder verzweigtes C₈-C₂₀-Alkyl oder einen durch eine bis drei C₁-C₁₂-Alkylgruppen substituierten Phenylrest bedeutet, X = -CH₂-, -O-, -S- oder -C(O)O- ist, R² einen hydroxysubstituierten C₂-C₄-Alkylrest bedeutet und R³ Wasserstoff ist oder die Bedeutung von R² aufweist, oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel I ist.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (B) eine Verbindung der allgemeinen Formel II ist,



worin R⁴ Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel II ist.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (C) eine Verbindung der allgemeinen Formel III ist,

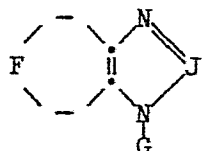


worin R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, eine Styryl-, Methoxy- oder Isopropoxygruppe bedeuten, oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel III ist.

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (D) eine Verbindung der allgemeinen Formel IV ist,



worin E Wasserstoff oder einen Rest der Formel -CH₂NR⁷R⁸ bedeutet und R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl oder C₂-C₁₈-Alkenyl darstellen, oder eine Verbindung der allgemeinen Formel V ist,



V

worin J ein N-Atom oder eine CH₂-Gruppe darstellt, F zusammen mit den C-Atomen, an die F gebunden ist, einen sechsgliedrigen unsubstituierten oder alkylsubstituierten aromatischen oder reduzierten Tetrahydropyridin bildet und G Wasserstoff oder einen Rest der Formel CH₂NR⁹R¹⁰ bedeutet und R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl oder C₂-C₁₈-Alkenyl darstellen.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (D) das Reaktionsprodukt eines 1,2,4-Triazols mit einem Zink-bis(0,0'-dialkyldithiophosphat) ist.

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Menge an Komponente (A) 0.02-0.10 Gew.-% beträgt.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Menge an Komponente (B) 0.05-0.25 Gew.-% beträgt.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Menge an Komponente (C) 0.02-0.10 Gew.-% beträgt.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Menge an Komponente (D) 0.02-0.10 Gew.-% beträgt.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, worin das Hydroxyalkylalkanolamin (A) N-(2-hydroxydodecyl)diethanolamin, 1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-isooctyloxy-propan-2-ol, 1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(tert.-nonylthio)-propan-2-ol, 1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-hydroxypropyl-3-(tert.-decanoat), 1-(N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino)-3-(4-nonylphenoxy)-propan-2-ol, 1-(N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino)-3-(4-tert.-butylphenoxy)-propan-2-ol, 1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(2,4-diisopropylphenoxy)-propan-2-ol oder 1-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(4-tert.-octylphenoxy)-propan-2-ol oder deren Gemische ist.

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 3, worin die Komponente (B) 2,6-Di-tert.-butylphenol oder 2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenol oder deren Gemische ist.

13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 4, worin die Komponente (C) Di-(tert.-octyliertes)diphenylamin oder ein Gemisch aus mono- und dialkylierten tert.-Butyl-/tert.-Octyldiphenylaminen ist.

14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, worin die Komponente (D) 1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,2,4-triazol, 1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-benzotriazol, 1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-tolutriazol oder das Reaktionsprodukt von 1,2,4-Triazol mit Zink-bis[0,0'-di-(2-ethylhexyl)dithiophosphat] ist.

15. Korrosionsinhibierendes und antioxidatives Additivkonzentrat enthaltend die Komponenten (A), (B) und/oder (C) und (D) mit (A), (B), (C) und (D) in der in Anspruch 1 definierten Bedeutung.

16. Additivkonzentrat gemäss Anspruch 15, worin die Komponenten (A) bis (D) mit einem inerten Lösungsmittel verdünnt sind.

17. Additivkonzentrat gemäss Anspruch 16, worin das inerte Lösungsmittel ein leichtes Mineralöl, ein Kerosin oder ein aromatischer Kohlenwasserstoff ist.

18. Verwendung eines Additivkonzentrats aus (A), (B), (C) und (D) zur Korrosionsinhibierung und antioxidativen Stabilisierung von mineralischen Schmierölen.