



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **89810410.4**

 Anmeldetag: **01.06.89**

 Int. Cl.⁴: **C 10 M 141/06**
C 10 M 141/08
/(C10M141/06,129:76,133:12,
133:14),(C10M141/08,133:12,
133:14,135:24,135:26,135:28,
135:30),C10N30:04,C10N40:00

 Priorität: **09.06.88 CH 2196/88**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.12.89 Patentblatt 89/50

 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

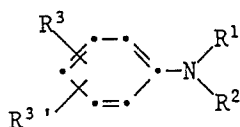
 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

 Erfinder: **Evans, Samuel, Dr.**
Route des Charbonnières 17
CH-1723 Marly (CH)

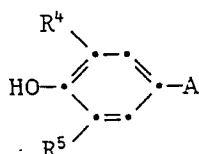
Schumacher, Rolf, Dr.
Chemin de la Combettaz 40
CH-1723 Marly (CH)

Schmierölzusammensetzung.

 Phosphitfreie Schmierölzusammensetzung enthaltend
 a) ein Mineralöl oder ein synthetisches Öl oder eine Mischung davon und
 b) eine Mischung wenigstens eines aromatischen Amines der Formel



wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^3' die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und wenigstens eines Phenols der Formel



wobei R^4 , R^5 und A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,
 und
 in der Mischung die Verbindungen in einem Mischverhältnis

von 2 bis 6 Gewichtsteilen des oder der aromatischen Amine der Formel I zu 1 Gewichtsteil des oder der Phenole der Formel II vorliegen.

Die Schmierölzusammensetzungen weisen eine hohe Alterungsbeständigkeit auf und verhindern wirksam die Schwarzschlammabildung.

EP 0 346 283 A2

Beschreibung

Schmierölzusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine phosphitfreie Schmierölzusammensetzung mit hoher Stabilität gegen oxidativen Abbau.

Es ist bekannt, Schmierstoffen, wie Mineralölen oder synthetischen und halbsynthetischen Ölen, Zusatzstoffe zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften zuzusetzen.

Von grosser Bedeutung sind Zusatzstoffe, die den oxidativen Abbau der Schmierstoffe unterbinden und eine hohe Lager- und Wirkungsstabilität gewährleisten.

Insbesondere das thermooxidative Anforderungsprofil moderner Motorenöle hat sich infolge neuer Motorenkonstruktionen im Bereich der Verbrennungskraftmaschinen mit Fremdzündung geändert. So bilden sich bei der heutigen Motorenauslegung und Betriebsweise vermehrt Stickoxide, die wiederum als "blow-by"-Gase ins Kurbelgehäuse gelangen.

Weiteres übernimmt das Schmieröl im oberen Kolbenring- und Zylinderbereich die Feinabdichtung zum Verbrennungsraum. Hier kann es zur Kontamination mit hochsiedenden Kraftstoffkomponenten kommen.

Diese vorgegebenen Bedingungen werden durch die Anwesenheit von NO_x verschärft.

Die Durchblasgase, die zunehmend höhere NO_x -Anteile aufweisen, bewirken nun eine grössere Oxidationsanfälligkeit des Schmieröles und es bilden sich "Schlammkeime", die letztlich zu unerwünschten Schlammablagerungen führen; die als "Schwarzschlamm" bekannt geworden sind.

Es ist davon auszugehen, dass es sich dabei um eine NO_x -initiierte Autooxidation des Schmieröles handelt.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Schmieröle durch Zusätze von Antioxidantien zu verbessern.

So wird in der EP-A 0 149 422 ein Antioxidans auf der Basis von Diphenylaminen beschrieben. Bei dessen Anwendung in Schmierstoffen können, zur weiteren Verbesserung der Grundeigenschaften, zusätzliche Additive wie hydroxylierte Thiophenylether, Alkyliden-Bisphenole oder Thioester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure eingesetzt werden.

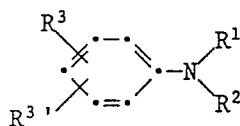
Weitere Antioxidans - Zusammensetzungen zur Verwendung mit Schmierstoffen sind aus der WO 87/05320 bekannt. Es werden bestimmte hydroxylierte Thiomethylether beschrieben, die in Mischung mit Diphenylaminen angewendet werden.

Aus der EP-A 0 049 133 ist eine Stabilisatorzusammensetzung, die u.a. auch für Schmieröle geeignet ist, bekannt, enthaltend Diphenylamine, Phosphite, Thiodipropionsäureester und gegebenenfalls ein oder mehrere polysubstituierte Phenole. Phosphite als Bestandteil eines Stabilisators, der in einem Motoren-schmieröl zur Anwendung gelangt, sind im Hinblick auf eine mögliche Desaktivierung des Katalysators durch mit dem Abgas entweichende Phosphorverbindungen, in ihrer Menge zu beschränken oder bevorzugt ganz wegzulassen.

Es wurden nun neue Schmierstoffzusammensetzungen und dabei insbesondere Schmierölzusammensetzungen gefunden, die weiter verbesserte Eigenschaften gegenüber den bisher bekannt gewordenen Produkten aufweisen, sich durch hohe Stabilität gegenüber oxidativer Degradation auszeichnen und insbesondere die negativen Wirkungen von Schwarzschlamm im fremdgezündeten Verbrennungskraftmaschinen nachhaltig zu mindern vermögen.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine phosphitfreie Schmieröl-Zusammensetzung enthaltend.

- a) ein Mineralöl oder ein synthetisches Öl oder eine Mischung davon und
b) eine Mischung enthaltend wenigstens ein aromatisches Amin der Formel

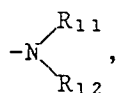


(I),

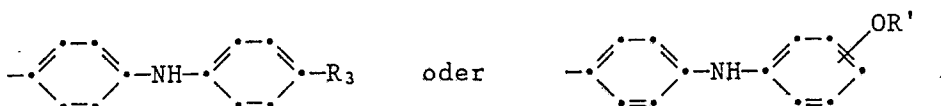
wobei

R^1 die Bedeutung von H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Allyl, Methallyl, Benzyl oder C_1 - C_{11} alkylsubstituiertem Benzyl hat,

R^2 die Bedeutung von Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl, Naphthyl, Phenyl substituiert mit -OH, mit



mit C_1 bis C_{18} -Alkoxy, mit C_7 bis C_9 -Aralkyl oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 24 C-Atomen oder von

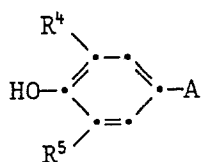


5

wobei R' = H oder Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen ist,
hat,

R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen bedeuten,
R₃ die Bedeutung von H, Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen und
R_{3'} die Bedeutung von H oder Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen hat, und wenigstens ein Phenol der Formel

10



(II),

15

wobei

R⁴ die Bedeutung von H, Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit C₁-C₄-Alkyl substituiertem Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder -CH₂-S-R¹⁰ hat,

20

R⁵ die Bedeutung von Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit C₁-C₄-Alkyl substituiertem Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder -CH₂-S-R¹⁰ hat, und

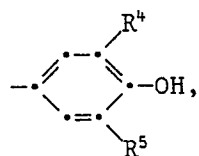
A die Bedeutung von C_qH_{2q}-S_x-Y oder C_dH_{2d}-C(=O)-OR⁷

hat, und

Y -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Phenyl, C₁-C₂₄-alkylsubstituiertes Phenyl, Benzyl, -(CH₂)_b-C(=O)-OR⁶

25

oder, wenn q = 0 ist,



30

wobei R⁴ und R⁵ jeweils die oben angegebene Bedeutung haben, ist, und

b = 1 oder 2 ist,

d = 0, 1, 2 oder 3 ist,

q = 0, 1, 2 oder 3 ist,

x = 1, 2, 3 oder 4 ist,

R⁶ = C₁-C₂₄-Alkyl bedeutet,

R⁷ =

40

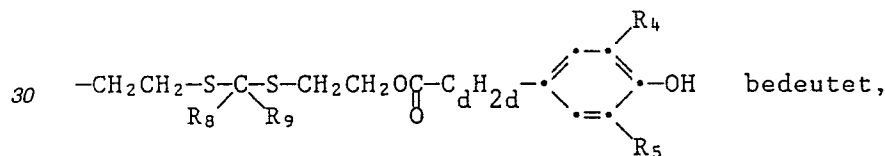
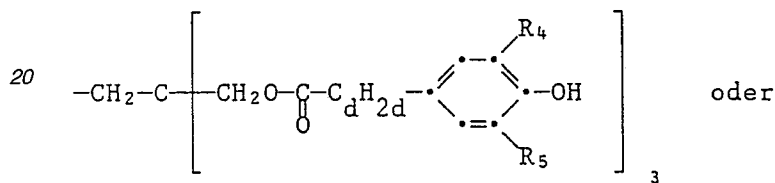
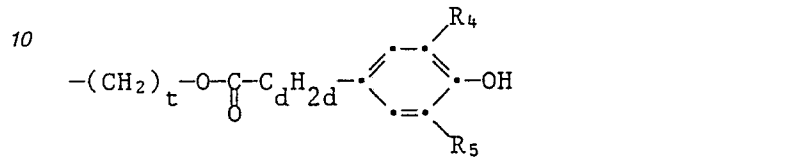
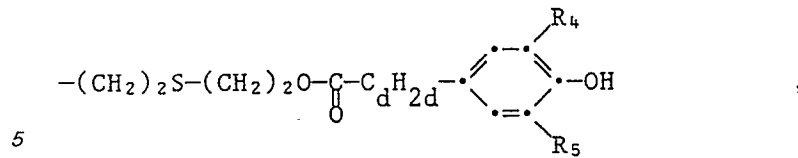
45

50

55

60

65



35 bedeutet, wobei d jeweils = 0, 1, 2 oder 3 und t = 2, 3, 4, 5 oder 6 ist, und wobei R⁴ und R⁵ jeweils die oben angegebene Bedeutung haben, und R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Phenyl, substituiert mit einer oder zwei C₁ bis C₄-Alkylgruppen und/oder -OH darstellen, oder R⁸ und R⁹ zusammen mit dem sie verknüpfenden C-Atom eine C₅-C₁₂-Cycloalkylgruppe bilden, und R¹⁰ = C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder (CH₂)_b-C(=O)-OR⁶

40 bedeutet, wobei b und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben, und

45 in der Mischung die Verbindungen in einem Mischungsverhältnis von 2 bis 6 Gewichtsteilen des oder der aromatischen Amine der Formel I zu 1 Gewichtsteil des oder der Phenole der Formel II oder von Phenolen, wovon wenigstens eines die Formel II aufweist, vorliegen.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung betrifft phosphitfreie Schmieröl-Zusammensetzungen enthaltend (a) eine Mineralöl oder ein synthetisches Öl oder eine Mischung davon und (b) eine Mischung wie oben angeführt.

50 Die Zusammensetzung betrifft erfindungsgemäss zweckmässig solche der vorbeschriebenen Art, worin das Schmieröl ein Öl für fremdgezündete Verbrennungskraftmaschinen ist.

Die Erfindung betrifft insbesondere Zusammensetzungen der vorbeschriebenen Art der API-Klassifikation SF, SG, CD und/oder CE, der CRC-Spezifikation 1-G 1 oder 1-G 2 oder der CCMC-Spezifikation G 1, G 2, G 3, D 1, D 2, D 3 und/oder PD 1.

55 Demnach stellen die Zusammensetzungen Motorenöle für Kraftfahrzeuge, und dabei im wesentlichen für Personenkraftwagenmotoren und Nutzfahrzeugmotoren, dar, die in der API-Klassifikation (American Petroleum Institute) der Klassifikation mit den Kennbuchstaben SF und CD oder SG und CD, in der CRC-Klassifikation (Coordinating Research Council) dem genormten "Caterpillar"-Test 1-G 1 oder 1-G 2 und in der CCMC-Klassifikation (Committee of Common Market Automobile Constructors) der Klasse 1 oder 2 entsprechen.

60 Bevorzugte Zusammensetzungen mit obengenannten Spezifikationen lassen sich sinngemäss aus nachfolgender Beschreibung aus den als zweckmässig oder bevorzugt bezeichneten Verbindungen der Formeln I und II herleiten.

65 Zweckmässig liegen in der Mischung die Verbindungen in einem Mischungsverhältnis von 4 bis 5 Gewichtsteilen, vorzugsweise 4,5 Gewichtsteile, des oder der aromatischen Amine der Formel I zu 1 Gewichtsteil des oder der Phenole der Formel II, oder von Phenolen, wovon wenigstens eines die Formel II

aufweist, vor.

In den erfindungsgemässen Zusammensetzungen hat in zweckmässiger Ausführungsform der Substituent R^2 in den Verbindungen der Formel I die Bedeutung von Phenyl, Naphthyl oder Phenyl, substituiert mit einer oder mehrerer Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen und bevorzugt hat R^2 die Bedeutung von Phenyl oder Phenyl, substituiert mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 4 bis 8 C-Atomen.

Bevorzugt wird in Zusammensetzungen nach der Erfindung als Substituent R^1 in Verbindungen der Formel I -H.

Zu den zweckmässigen Zusammensetzungen gehören solche, in denen R^3 in Verbindungen der Formel I die Bedeutung von H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen hat und bevorzugt werden die Verbindungen, in denen R^3 die Bedeutung von H oder Alkyl mit 4 bis 8 C-Atomen hat. In bevorzugter Form steht R^3 in p-(oder 4-)Stellung. Zweckmässig sind Zusammensetzungen, in denen $R^{3'}$ in Verbindungen der Formel I die Bedeutung von H oder Alkyl mit 4 bis 8 C-Atomen hat. In bevorzugter Form steht $R^{3'}$ in o- (oder 2-)Stellung.

Die Zusammensetzung nach vorliegender Erfindung kann mehrere aromatische Amine der Formel I enthalten, wobei zweckmässig eine Mischung von

- a) Diphenylamin,
- b) 4-Tert-butyldiphenylamin
- c) i) 4-Tert-octyldiphenylamin
- c) ii) 4,4'-Di-Tert-butyldiphenylamin
- c) iii) 2,4,4'-Tris-tert-butyldiphenylamin
- d) i) 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphenylamin
- d) ii) o,o', m,m', oder p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin
- d) iii) 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin
- e) i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin
- e) ii) 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyldiphenylamin

enthalten ist und vorzugsweise betragen die Mengenanteile der aromatischen Amine in der Mischung, bei einer Summe von 100 % für die Mischung, maximal a) 5 Gew.-% Diphenylamin, b) 8 bis 15 Gew.-% 4-Tert-butyldiphenylamin, 24 bis 32 Gew.-% von Verbindungen aus der Gruppe c), 23 - 34 Gew.-% von Verbindungen aus der Gruppe d) und 21 - 34 Gew.-% von Verbindungen aus der Gruppe e).

Die vorliegenden Zusammensetzungen enthalten neben wenigstens einer Verbindung der Formel I aus der Reihe der aromatischen Amine wenigstens eine Verbindung der Formel II aus der Reihe der Phenole.

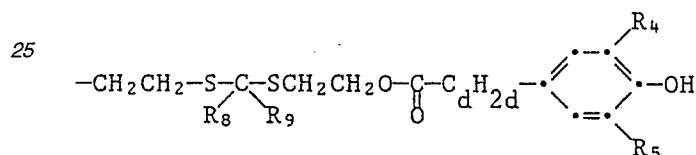
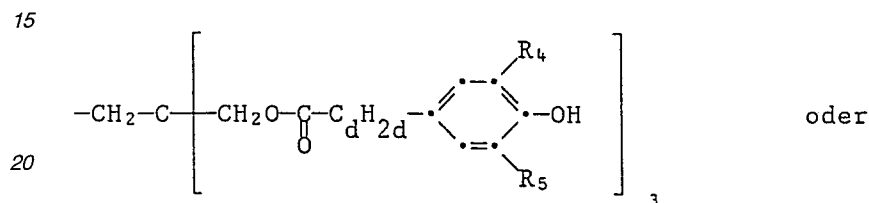
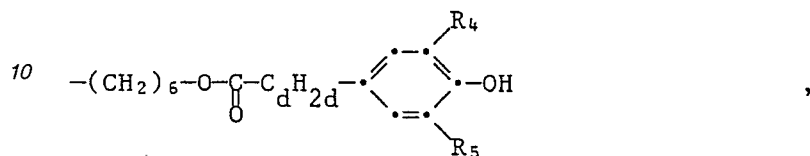
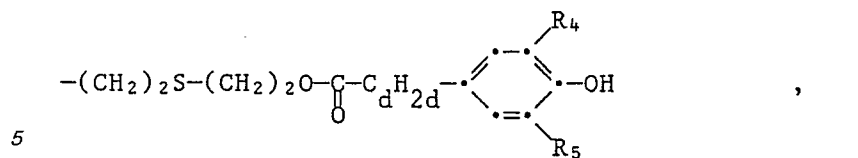
Zweckmässige Verbindungen der Formel II sind solche, worin A in der Formel II $C_qH_{2q}S_xY$ bedeutet, q = 0 oder 1 und x = 1 oder 2 ist und Y Alkyl mit 4 bis 18 C-Atomen, Phenyl, C_2 bis C_8 alkylsubstituiertes Phenyl oder $-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-OR^6$

bedeutet, wobei R^6 C_1 bis C_{18} -Alkyl ist, und vorzugsweise A die Bedeutung von CH_2-S-Y hat, wobei Y C_8-C_{12} -Alkyl oder $-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-OR^6$

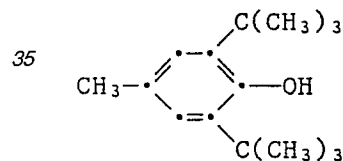
bedeutet und R^6 dabei die Bedeutung von C_8 bis C_{13} -Alkyl und insbesondere iso- C_8 bis iso- C_{13} -Alkyl hat.

In bevorzugten Verbindungen der Formel II hat A die Bedeutung von $-C_dH_{2d}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-OR^7$,

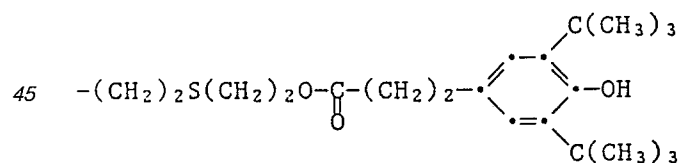
wobei d = 2 oder 3 ist und R^7



30 bedeutet, wobei d jeweils 2 oder 3 ist, R⁴ und R⁵ die obengenannte Bedeutung haben und R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander H, C₁ bis C₉-Alkyl oder Phenyl oder



40 darstellen.
R⁷ stellt vorzugsweise



dar.
50 In einer anderen zweckmässigen Ausführungsform hat A in den Verbindungen der Formel II die Bedeutung

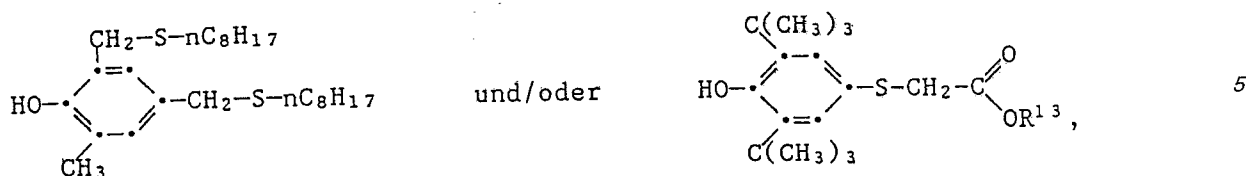


wobei x = 1 oder 2, R⁴ H oder C₁ bis C₅-Alkyl und R⁵ C₁ bis C₅-Alkyl ist und vorzugsweise R⁴ und R⁵ jeweils tert-Butyl sind.

60 Besonders zweckmässig sind Zusammensetzungen, enthaltend Verbindungen der Formel II, worin R⁴ die Bedeutung von Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen hat und vorzugsweise die Bedeutung von Alkyl mit 4-C-Atomen und insbesondere von tert-Butyl hat.

Zusammensetzungen, die einer zweckmässigen Ausführungsform entsprechen, sind solche, in denen R⁵ in Verbindungen der Formel II die Bedeutung von Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise von Alkyl mit 4-C-Atomen und insbesondere von tert-Butyl hat.

Den bevorzugten Verbindungen der Formel II sind weiters



wobei $\text{R}^{13} = \text{i-C}_8\text{H}_{17}$ bis $\text{i-C}_{13}\text{H}_{27}$ und insbesondere $\text{i-C}_8\text{H}_{17}$ oder $\text{i-C}_{13}\text{H}_{27}$, darstellt, zuzuordnen.

Bedeutet R^1 , R^2 und R' Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, wo werden damit beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, 2-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, 3-Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl, und weiteres Isoamyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, 1-Methylheptyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1-Methylundecyl und weitere verstanden. Ist Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen genannt, so wird darüberhinaus z.B. noch Eicosyl, Hemicosyl und Docosyl umfasst. Die Bedeutung von Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen für R^2 , R^4 und R^5 kann Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl sein oder darüberhinaus kann die C_5 - C_{12} -Cycloalkylgruppe gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein und beispielsweise 2- oder 4-Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl oder t-Butylcyclohexyl darstellen.

Stellt R^2 substituiertes Phenyl dar, so kann die Phenylgruppe beispielsweise mit C_1 - C_{18} -Alkoxy, oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 24 C-Atomen substituiert sein.

Beispiele für C_1 bis C_{18} -Alkoxy sind Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, 2-Ethylhexoxy oder Octoxy.

Als C_7 bis C_9 -Aralkyl kann beispielsweise Benzyl und α -Methylbenzyl genannt werden.

Phenylgruppen, die mit Alkylgruppen mit 1 bis 24 C-Atomen substituiert sind, können beispielsweise 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Octylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert-Octylphenyl, 2,4-di-Tert-butylphenyl oder 2,4-di-Tert-octylphenyl sein.

Als C_1 - C_{11} alkylsubstituiertes Benzyl können beispielhaft 2-, 3- oder 4-Methylbenzyl, Ethylbenzyl, Propylbenzyl, n-Butylbenzyl, tert-Butylbenzyl, n-Octylbenzyl, 3,5-Di-tert-octylbenzyl oder 2,4-Di-tert-butylbenzyl oder 2,4-Di-tert-octylbenzyl aufgezählt werden.

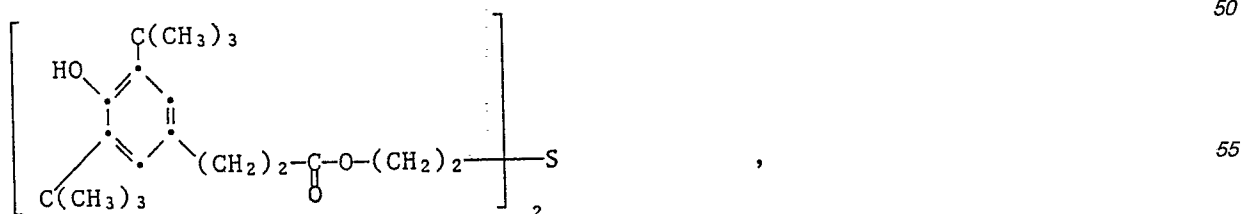
Bedeutet R^3 C_7 bis C_9 -Aralkyl, so kann beispielsweise Benzyl oder Methylbenzyl genannt werden.

Die Bedeutung von R^4 , R^5 und R^6 kann Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen sein. R^4 und R^5 kann auch Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen darstellen. Entsprechende Beispiele für derartige Alkylgruppen und Cycloalkylgruppen sind vorstehend angegeben.

Sinngemäss lassen sich Beispiele für C_1 bis C_{18} -Alkyl für Y oder R^{10} , R^{11} oder R^{12} aus der vorstehenden Aufzählung der Alkylreste entnehmen.

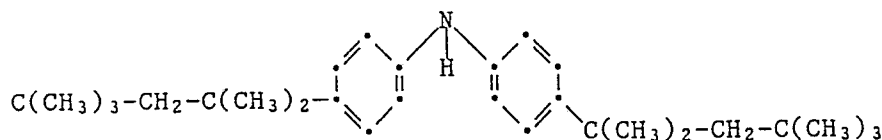
Alkylreste mit 8 bis 13 C-Atomen, wie sie für R^6 genannt werden sind den obigen Beispielen zu entnehmen, iso-Verbindungen sind 2-Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 1,1,3-Trimethylhexyl und 1-Methylundecyl. Auch für die zu R^8 und R^9 genannten Alkyl- und Cycloalkylgruppen sind entsprechend der C-Kettenlänge Beispiele aus den obenstehenden Aufzählungen zuzuordnen.

Eine bevorzugte Zusammensetzung enthält eine Mischung aus aromatischen Aminen, wobei die Gesamtmenge der Amine unter sich 100 Gew.-% ist und davon maximal a) 5 Gew.-% Diphenylamin, 8 bis 15 Gew.-% 4-tert-Butyl-diphenylamin, 24 - 32 Gew.-% Amine der Gruppe 4-Tert-octyldiphenylamin, 4,4'-Di-tert-butyldiphenylamin, 2,4,4'-Tris-tert-butyldiphenylamin, 23 bis 34 Gew.-% Amine der Gruppe 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphenylamin, o,o',m,m' oder p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin und 21 bis 34 Gew.-% 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyl-diphenylamin und/oder 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin sind, und einem Phenol der Formel

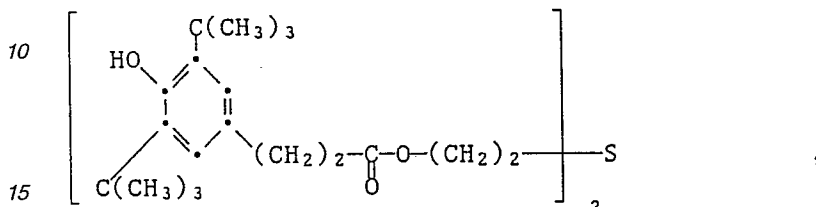


wobei das Gewichtsverhältnis Amine zu Phenol 4 bis 5 : 1 und vorzugsweise 4,5 : 1 beträgt.

Eine andere bevorzugte Zusammensetzung enthält eine Mischung aus einem aromatischen Amin der Formel

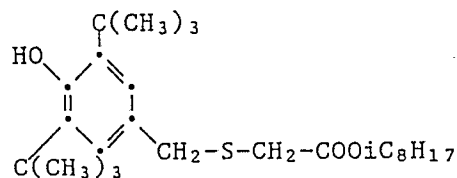


und einem Phenol der Formel

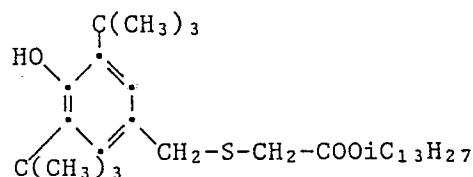


wobei das Gewichtsverhältnis Amin zu Phenol 4 bis 5 : 1 und vorzugsweise 4,5 : 1 beträgt.

Eine weitere bevorzugte Zusammensetzung enthält eine Mischung aus 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin und einem oder beiden Phenolen der Formeln

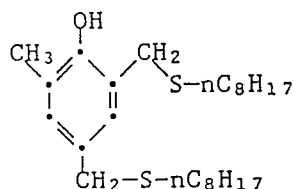


und/oder



wobei das Gewichtsverhältnis Amin zu gesamtem Phenol 4 bis 5 : 1 und vorzugsweise 4,5 : 1 beträgt.

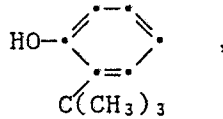
Eine auch bevorzugte Zusammensetzung, enthält eine Mischung aus aromatischen Aminen, wobei jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Amine, maximal 5 Gew.-% Diphenylamin, 8 bis 15 Gew.-% 4-tert-Butyldiphenylamin, 24 - 32 Gew.-% Amine der Gruppe 4-Tert-octyldiphenylamin, 4,4'-Di-tert-butyl-diphenylamin, 2,4,4'-Tris-tert-butyl-diphenylamin, 23-34 Gew.-% Amine der Gruppe 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphenylamin, o,o',m,m' oder p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin und 21 bis 34 Gew.-% 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyl-diphenylamin und/oder 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin enthalten sind, und einem Phenol der Formel



wobei das Gewichtsverhältnis Amin zu Phenol 4 bis 5 : 1 und vorzugsweise 4,5 : 1 beträgt.

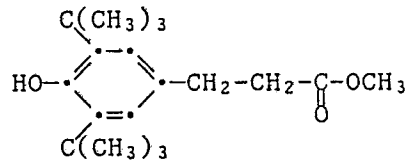
Auch als bevorzugt zu nennen ist eine Zusammensetzung, enthaltend eine Mischung aus 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin und ein Phenolgemisch seinerseits bestehend aus

30 Gew.-%



5

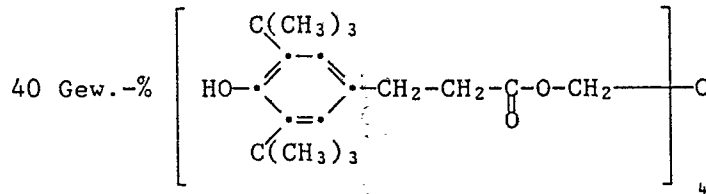
30 Gew.-%



10

und

15



20

25

wobei das Gewichtsverhältnis Amin zu Phenolen 4 bis 5 : 1 und vorzugsweise 4,5 : 1 beträgt.

Eine Gruppe der Diphenylamine, wie sie erfindungsgemäss eingesetzt werden, kann beispielsweise nach einem Verfahren, wie in der EP-A 0 149 422 beschrieben, durch Reaktion von Diphenylamin mit Diisobutylen in Gegenwart eines aktiven Tonerdekatalysators, hergestellt werden.

Die Phenole sind bekannt und können beispielsweise nach einem Verfahren gemäss der DE-A 23 64 121 oder der DE-A 23 64 126 hergestellt werden.

30

Diese letzteren Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass ein Phenol mit Methylacrylat und einem ein- oder zweiwertigen Alkohol oder einem Thioester oder einem Mono- oder Diamin oder einem Thioether in Gegenwart eines alkalischen Katalysators umgesetzt wird.

Die Mischung nach der Erfindung kann ein Amin und ein Phenol enthalten, es ist aber ebenso möglich, dass die Mischung ein oder mehrere Amine und ein oder mehrere Phenole enthält.

35

Die Amine und Phenole werden z.B., in den angegebenen Mengenverhältnissen untereinander, vorgemischt. Dieses Gemisch kann dann beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, zweckmässig von 0,1 bis 5 Gew.-% und vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das fertige Schmieröl, diesem zugemischt werden.

40

Die Phenole und Amine können auch einzeln nacheinander dem Schmieröl einzeln zugemischt werden, wobei die genannten Mischungs- und Konzentrationsverhältnisse eingehalten werden müssen.

Als Schmieröle kommen Mineralöle oder teil- oder vollsynthetische Öle zur Anwendung. Derartige Öle und artverwandte Produkte sind beispielsweise in Schewe-Kobek, "Das Schmiermittel-Taschenbuch", Hüthig Verlag Heidelberg, 4. Auflage, 1974, oder in Dieter Klamann, "Schmierstoffe und artverwandte Produkte", Verlag Chemie, Weinheim, 1982, beschrieben.

45

Das Schmieröl kann beispielsweise auf einem Mineralöl basieren. Die Mineralöle basieren insbesondere aus Kohlenwasserstoffverbindungen.

Beispiele von synthetischen Schmierstoffen umfassen Schmierstoffe auf der Basis der aliphatischen oder aromatischen Carboxylester, der polymeren Ester, der Polyalkylenoxide, der Phosphorsäureester, der Poly-d-olefine oder der Silicone, eines Diesters einer zweiwertigen Säure mit einem einwertigen Alkohol, wie z.B. Dioctylsebacat oder Dinonyladipat, eines Triesters von Trimethylolpropan mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z.B. Trimethylolpropantripelargonat, Trimethylolpropan-tricaprylat oder Gemische davon, eines Tetraesters von Pentaerythrit mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säure, wie z.B. Pentaerythrit-tetracaprylat, oder eines komplexen Esters von einwertigen und zweiwertigen Säuren mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. ein komplexer Ester von Trimethylolpropan mit Capryl- und Sebacinsäure oder von einem Gemisch davon. Besonders geeignet sind neben Mineralölen z.B. Poly- α -Olefine, Schmierstoffe auf Esterbasis, Phosphate, Glykole, Polyglykole und Polyalkylenglykole.

50

55

Die vorstehend beschriebenen Mischungen aus Phenolen und Aminen vermag die Bildung von Schwarzschlamm, die thermische Alterung und die durch NO_x initiierte Oxidation des Öles zu mindern oder zu unterdrücken.

60

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Schwarzschlamm in Schmierölen von fremdgezündeten Verbrennungskraftmaschinen, zum in Schwebe halten von Schwarzschlammteilchen im Schmieröl und zum Abbau von Schwarzschlammablagerungen am Schmierkreislaufsystem von fremdgezündeten Verbrennungskraftmaschinen, das dadurch gekennzeichnet

65

ist, dass der Schmierölkreislauf mit einer phosphitfreien Schmieröl-Zusammensetzung, wie oben beschrieben, betrieben wird.

Schliesslich betrifft die Erfindung auch die Verwendung vorstehend beschriebener Mischungen aus Phenolen und Aminen als Antioxidantien in Schmierölen.

5 Zweckmässige und bevorzugte Schmieröl-Zusammensetzungen lassen sich sinngemäss aus der obigen Beschreibung insbesondere der Verbindungen der Formel I und der Formel II und aus deren bevorzugten Verbindungen und bevorzugt genannten Mischungsverhältnisse untereinander, ableiten.

Die Schmierölzusammensetzungen enthalten erfindungsgemäss Phenole der Formel II oder Phenole, wovon wenigstens eines die Formel II aufweist. Sind Phenole, wovon wenigstens eines die Formel II aufweist, 10 gemeint, handelt es sich um ein Gemisch von zwei oder mehr Phenolen, wovon wenigstens eines der Formel II entspricht und Beispiele von einem oder mehreren weiteren Phenolen, beispielsweise nachfolgender Aufzählung, z.B. unter Punkt 1. "Alkylierte Monophenole" und/oder Punkt 7. "Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, entnommen werden können.

Die Schmierstoffe können zusätzlich andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um die 15 Grundeigenschaften von Schmierstoffen noch weiter zu verbessern. Dazu gehören weitere Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunktniedriger, Dispergiermittel, Detergentien, Verdicker, Biozide, Antischaummittel, De- und Emulgatoren, sowie Hochdruckzusätze und Reibungsverminderer.

20 Beispiele für phenolische Antioxidantien

1. Alkylierte Monophenole

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

2,6-Di-tert-butylphenol

25 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol

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

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

2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol

2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol

30 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol

2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol

2,4,6-Tri-cyclohexylphenol

2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol

o-tert-Butylphenol

35

2. Alkylierte Hydrochinone

2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol

2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon

2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon

40 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol

3. Hydroxylierte Thiodiphenylether

2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol)

2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol)

45

4. Alkyliden-Bisphenole

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

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

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

50 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol)

2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol)

2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)

2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)

2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4- oder -5-iso-butylphenol)

55 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol]

2,2'-Methylen-bis-[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol]

4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol)

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

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

60 2,6-Di-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol

1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan

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

Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien

Bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat

65

5. Benzylverbindungen

1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol
Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid
Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiol-terephthalat
1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat
1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-dioctadecylester
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester
Calcium-salz

5

10

6. Acylaminophenole

4-Hydroxy-laurinsäureanilid
4-Hydroxy-stearinsäureanilid
2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin
N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester

15

7. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit

Methanol	Tris-hydroxyethyl-iso- cyanurat
Octadecanol	Bis-hydroxyethyl-oxal- säurediamid

20

1,6-Hexandiol
Neopentylglycol
Diethylenglycol
Triethylenglycol

25

30

8. Ester der β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit

Methanol	Diethylenglycol
Octadecanol	Triethylenglycol
1,6-Hexandiol	Pentaerythrit
Neopentylglycol	Tris-hydroxyethyliso-
	cyanurat
	Di-hydroxyethyl-oxal-
	säurediamid

35

40

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

45

N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin
N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin
N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin

Beispiele für aminische Antioxidantien:

50

N,N'-Di-isopropyl-p-phenyldiamin
 N,N'-Di-sec-butyl-p-phenyldiamin
 N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenyldiamin
 N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenyldiamin
 N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenyldiamin
 N,N'-Dicyclohexyl-p-phenyldiamin
 N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenyldiamin
 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin
 N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenyldiamin
 4-n-Butylamino-phenol
 4-Butyrylamino-phenol
 4-Nonanoylamino-phenol
 4-Dodecanoylamino-phenol
 4-Octadecanoylamino-phenol
 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol

55

60

65

2,4'-Diamino-diphenylmethan
 4,4'-Diamino-diphenylmethan
 N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan
 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan
 1,2-Di-(phenylamino)-propan
 (o-Tolyl)-biguanid
 Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin
 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin
 Phenothiazin
 N-Allylphenothiazin

Beispiele für weitere Antioxidantien:

Ester der Thiodipropionsäure oder der Thiodiessigsäure, oder Salze der Dithiocarbamid- oder Dithio-phosphorsäure.

Beispiele für Metall-Desaktivatoren, z.B. für Kupfer, sind:

Triazole, Benztriazole und deren Derivate, Tolutriazole and deren Derivate, 2-Mercaptobenzthiazol, 2-Mercaptobenztriazol, 2,5-Dimercaptobenztriazol, 2,5-Dimercaptobenzthiadiazol, 5,5'-Methylenbisbenztria-zol, 4,5,6,7-Tetrahydrobenztriazol, Salicyliden-propylen-diamin, Salicylaminoguanidin und dessen Salze.

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z.B.: N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphtenat, Alkenylbernsteinsäureanhydrid, z.B. Dodecenybernsteinsäure-anhydrid, Alkenyl-bernsteinsäure-Teilester und -Teilamide, 4-Nonylphenoxyessigsäure.

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.: Aminsäure Salze von Phosphorsäurepartialestern oder Phosphon-säurepartialestern, Zinkdialkyldithiophosphate.

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

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind:

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

Beispiele für Stockpunkterniedriger sind:

Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispergiermittel/Tenside sind:

Polybutenylbernsteinsäureamide oder -imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für Verschleisschutz-Additive sind:

Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte pflanzliche Öle, Zinkdialkyldithiophosphate, Tritolylphosphat, chlorierter Paraffine, Alkyl- und Aryldi- und tri-sulfide, Triphenylphosphorothionate, Diethanolaminomethyltolyltriazol, Di(2-ethylhexyl)aminomethyltolyltriazol.

Alle Angaben in Prozenten oder Teilen, soweit nicht anders erwähnt, beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiele

1. Einem Basisöl Aral (RL 136, kommerziell erhältliches black sludge fail oil), enthaltend zusätzlich 1 % Decen, werden verschiedene Phenole und Amine zugesetzt. Die erhaltenen Zusammensetzungen werden verschiedenen Prüfverfahren ausgesetzt.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Bezeichnungen:

Amin (A)

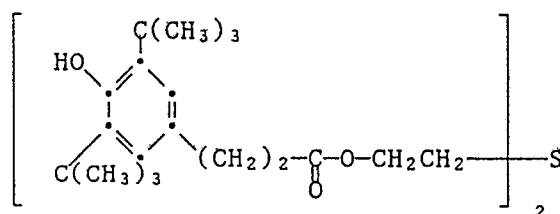
Eine Mischung von:

Diphenylamin			3 %	
4-Tert-butyldiphenylamin			14 %	
4-Tert-octyldiphenylamin	}	insgesamt	30 %	10
4,4'-Di-tert-butyldiphenylamin				
2,4,4'-Tris-tert-butyldiphenylamin				15
4-Tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin	}	insgesamt	29 %	
o,o',m,m' oder p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin				20
2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin				
4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin			18 %	
2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyldiphenylamin			6 %	25

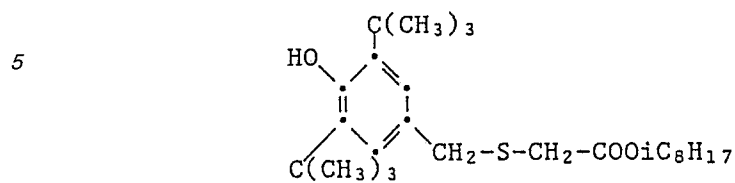
Amin (B)

4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin

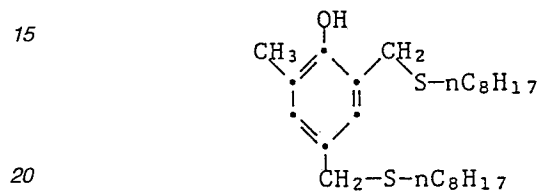
Phenol (P)



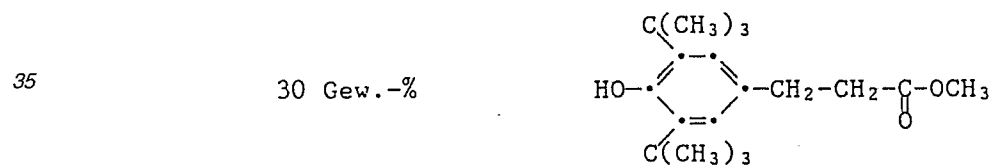
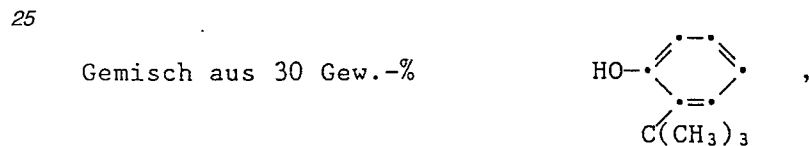
Phenol (S)



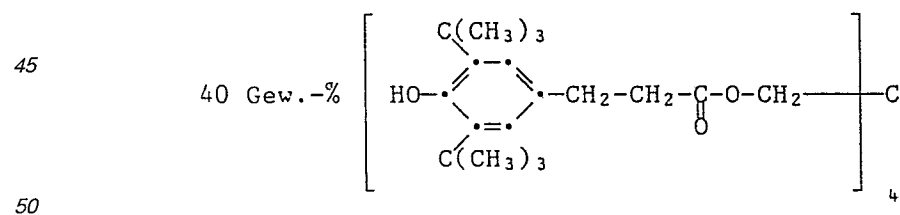
Phenol (T)



Phenol (U)

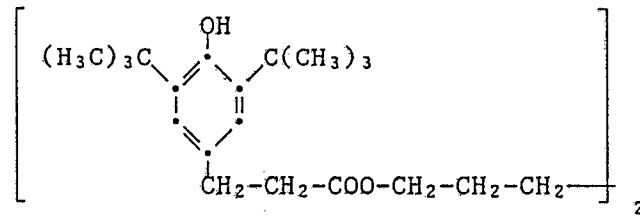


und



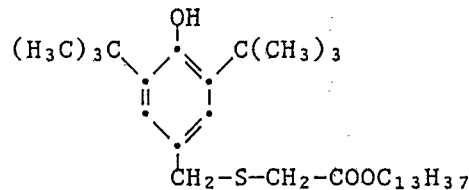
Phenol (V)



Phenol (W)

5

10

Phenol (X)

15

20

25

Formulierung (1)

Basisöl mit 0,45 Gew.-% Amin (A) und 0,10 Gew.-% Phenol (P)

Formulierung (2)

Basisöl mit 0,90 Gew.-% Amin (A) und 0,20 Gew.-% Phenol (P)

30

Formulierung (3)

Basisöl mit 0,45 Gew.-% Amin (B) und 0,10 Gew.-% Phenol (S)

Formulierung (4)

Basisöl mit 0,45 Gew.-% Amin (B) und 0,10 Gew.-% Phenol (P)

35

Formulierung (5)

Basisöl mit 0,45 Gew.-% Amin (A) und 0,10 Gew.-% Phenol (T)

40

Formulierung (6)

Basisöl mit 0,45 Gew.-% Amin (B) und 0,10 Gew.-% Phenol (U)

Formulierung (7)

Basisöl mit 0,45 Gew.-% Amin (A) und 0,10 Gew.-% Phenol (V)

45

Formulierung (8)

Basisöl mit 0,45 Gew.-% Amin (A) und 0,10 Gew.-% Phenol (W)

Formulierung (9)

Basisöl mit 0,45 Gew.-% Amin (A) und 0,10 Gew.-% Phenol (X)

50

Beispiel 2: Die thermische Alterung der Formulierungen wird in einem Druck-Differenz-Kalorimeter (Differential-Scanning Calorimetry, DSC) durchgeführt.

Das Verfahren arbeitet nach dem folgenden Prinzip: Die DSC-Zelle (Thermoanalysensystem 1090 der DuPont) besteht aus einem Heizblock aus Silber. In diesen Heizblock ist eine Konstantanplatte eingesetzt, welche die Thermoelemente (Chromel-Alumel) enthält. Auf die etwas erhöht angebrachten Thermoelemente werden Probepfännchen und Referenzpfännchen gestellt. Der Innenraum der DSC-Zelle wird mit einem dünnen Goldfilm überzogen (Korrosionsschutz). Das Referenzpfännchen bleibt leer, in das Probepfännchen werden drei Tropfen der jeweiligen Formulierung eingefüllt. Bestimmt wird die Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzpfännchen unter isothermen Bedingungen. Die Enthalpieänderung dH/dt wird jeweils in mW angegeben. Alle Messungen werden in Luft + 400 ppm NO_2 durchgeführt. Der Druck beträgt 8 bar. Als Basisöl wird jeweils Aral RL 136, ein kommerziell erhältliches "black sludge reference oil" eingesetzt. Um die Oxidationsanfälligkeit des Oeles zu verstärken werden diesem Öl 1 % 1-Decen zugefügt.

55

60

Während der thermischen Alterung nimmt die Konzentration der zugefügten Additive laufend ab. Bei einer kritischen Additivkonzentration steigt die Wärmeströmung dQ/dt an. Die Zeit, die verstreicht bis dieser

65

Anstieg erfolgt, wird als Induktionszeit (onset) bezeichnet. Die mittels DSC charakterisierten Formulierungen sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1

Induktionsperioden-Messungen

Versuchsbedingungen	Formulierung (Basisöl + Additive) (Angaben in Gew.-%)	Induk- tionszeit [DSC] [Min.]
Luft + 400 ppm NO ₂ 8 bar, 170°C	ohne Additive	43,7
"	Formulierung 1: 0,45 % Amin (A) 0,10 % Phenol (P)	84,7
"	Formulierung 2: 0,90 % Amin (A) 0,20 % Phenol (P)	121
"	Formulierung 3: 0,45 % Amin (B) 0,10 % Phenol (S)	~ 72
"	Formulierung 4: 0,45 % Amin (B) 0,10 % Phenol (P)	78
"	Formulierung 5: 0,45 % Amin (A) 0,10 % Phenol (T)	91
"	Formulierung 6: 0,45 % Amin (B) 0,10 % Phenol (U)	78
"	Formulierung 7: 0,45 % Amin (A) 0,10 % Phenol (V)	74
"	Formulierung 8: 0,45 % Amin (A) 0,10 % Phenol (W)	83
"	Formulierung 9: 0,45 % Amin (A) 0,10 % Phenol (W)	93

Beispiel 3: Die thermische Alterung der Oele wird in einer weiteren, unabhängigen Methode bestimmt. In einer DSC-Druckzelle (DuPont 770) werden, wie in Beispiel 2 beschrieben, die Formulierungen unter den Bedingungen Luft + 400 ppm NO₂, Druck 8 bar, gealtert. Die im Temperaturbereich von 120°C - 150°C gealterten Proben werden dann mittels IR-Spektroskopie untersucht. Zu diesem Zweck werden die Spektren auf gleiche Schichtdicke normiert. Zur Charakterisierung des Oxidationszustandes werden zwei Peaks bei 1730 cm⁻¹ und bei 1630 cm⁻¹ ausgewertet [1730 cm⁻¹: 6-membered lactone und 1630 cm⁻¹: nitrate ester].

Bei der Alterung der Oele entstehen eine Vielzahl von Oxidationsprodukten. Im IR-Spektrum können sich die Absorptionsbanden dieser Verbindungen überlagern.

Aus praktischen Erwägungen werden daher die beiden obengenannten Banden ausgewertet, die eine zuverlässige Bestimmung im Absorptionsmaximum erlauben.

Eine Verminderung dieser Absorptionsbanden ist ein Mass für eine geringere Oxidation.

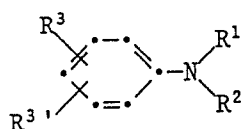
Tabelle 2

Infrarot-Spektroskopie

Versuchsbedingungen Luft + 400 ppm NO ₂ , 8 bar		Formulierung (Basisöl + Additive)	Extinktion (IR)	
Temp.	Zeit		1730 cm ⁻¹	1630 cm ⁻¹
130°C	12 h	ohne Additiv	0,312	1,376
"	"	Formulierung 1: 0,45 % Amin (A) 0,10 % Phenol (P)	0,216	1,074
150°C	12 h	ohne Additiv	0,416	1,385
"	"	Formulierung 1: 0,45 % Amin (A) 0,10 % Phenol (P)	0,377	1,467

Patentansprüche

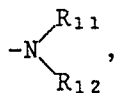
1. Phosphitfreie Schmieröl-Zusammensetzung enthaltenda) ein Mineralöl, ein synthetisches Öl oder eine Mischung davon und
b) eine Mischung enthaltend wenigstens ein aromatisches Amin der Formel



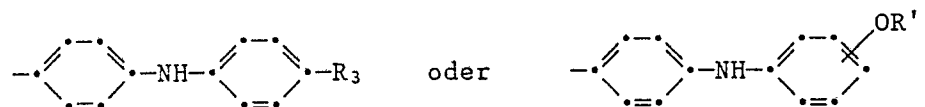
(I),

wobei

R¹ die Bedeutung von H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Allyl, Methallyl, Benzyl oder C₁-C₁₁ alkylsubstituiertem Benzyl hat,
R² die Bedeutung von Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit C₁-C₄-Alkyl substituiertem Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl, Naphthyl, Phenyl substituiert mit -OH, mit

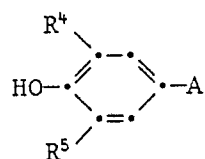


mit C₁ bis C₁₈-Alkoxy, mit C₇ bis C₉-Aralkyl oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 24 C-Atomen oder von



wobei R' = H oder Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen ist,
hat,

R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen bedeuten,
R³ die Bedeutung von H, Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen und
R^{3'} die Bedeutung von H oder Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen hat,
und wenigstens ein Phenol der Formel



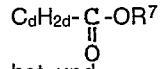
(II),

wobei

R⁴ die Bedeutung von H, Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit C₁-C₄-Alkyl substituiertem Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder CH₂-S-R¹⁰ hat,

R⁵ die Bedeutung von Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit C₁-C₄-Alkyl substituiertem Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder -CH₂-S-R¹⁰ hat, und

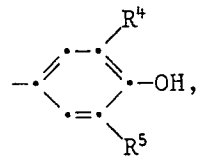
A die Bedeutung von C_qH_{2q}-S_x-Y oder



hat, und

Y -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Phenyl, C₁-C₂₄-alkylsubstituiertes Phenyl, Benzyl, $-(\text{CH}_2)_b-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{OR}^6$

oder, wenn q = 0 ist,



wobei R⁴ und R⁵ jeweils die oben angegebene Bedeutung haben, ist, und

b = 1 oder 2 ist,

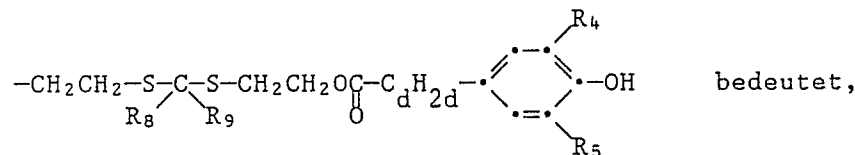
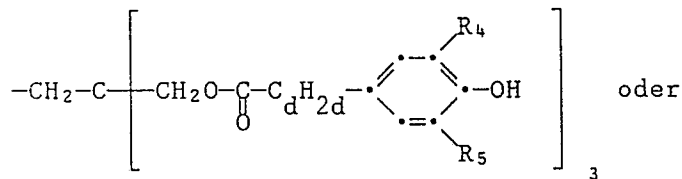
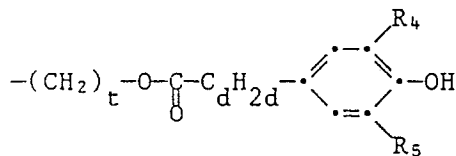
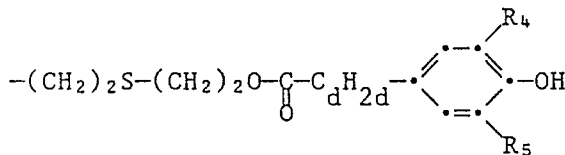
d = 0, 1, 2 oder 3 ist,

q = 0, 1, 2 oder 3 ist,

x = 1, 2, 3, oder 4 ist,

R⁶ = C₁-C₂₄-Alkyl bedeutet,

R⁷ =



bedeutet, wobei d jeweils = 0, 1, 2 oder 3 und t = 2, 3, 4, 5 oder 6 ist, und wobei R⁴ und R⁵ jeweils die oben angegebene Bedeutung haben und

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Phenyl substituiert mit einer oder zwei C₁ bis C₄-Alkylgruppen und/oder -OH darstellen, oder

R⁸ und R⁹ zusammen mit dem sie verknüpfenden C-Atom eine C₅-C₁₂-Cycloalkylgruppe bilden, und

$R^{10} = C_1-C_{18}\text{-Alkyl, Phenyl oder }-(CH_2)_b-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-OR^6$

bedeutet, wobei b und R^6 die oben angegebene Bedeutung haben, und

in der Mischung die Verbindungen in einem Mischungsverhältnis von 2 bis 6 Gewichtsteilen des oder der aromatischen Amine der Formel I zu 1 Gewichtsteil des oder der Phenole der Formel II oder von Phenolen, wovon wenigstens eines die Formel II aufweist, vorliegen.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Mischung die Verbindungen in einem Mischungsverhältnis von 4 bis 5 Gewichtsteilen des oder der aromatischen Amine der Formel I zu 1 Gewichtsteil des oder der Phenole der Formel II oder von Phenolen, wovon wenigstens eines die Formel II aufweist, vorliegen.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin R^2 in Verbindungen der Formel I Phenyl, Naphthyl oder Phenyl substituiert mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen darstellt und bevorzugt Phenyl oder Phenyl substituiert mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 4 bis 8 C-Atomen darstellt.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin R^1 in Verbindungen der Formel I die Bedeutung von H hat.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin R^3 in Verbindungen der Formel I die Bedeutung von H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen hat und bevorzugt die Bedeutung von H oder Alkyl mit 4 bis 8 C-Atomen hat und worin R^3 in p-Stellung steht.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin $R^{3'}$ in Verbindungen der Formel I die Bedeutung von H oder Alkyl mit 4 bis 8 C-Atomen hat und worin $R^{3'}$ in o-Stellung steht.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend mehrere aromatische Amine der Formel I, wobei

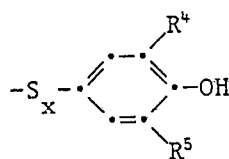
- a) Diphenylamin,
- b) 4-Tert-butylidiphenylamin
- c) i) 4-Tert-octylidiphenylamin
- c) ii) 4,4'-Di-tert-butylidiphenylamin
- c) iii) 2,4,4'-Tris-tert-butylidiphenylamin
- d) i) 4-Tert-butyl-4'-tert-octylidiphenylamin
- d) ii) o,o', m,m', oder p,p'-Di-tert-octylidiphenylamin
- d) iii) 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octylidiphenylamin
- e) i) 4,4'-Di-tert-octylidiphenylamin
- e) ii) 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butylidiphenylamin

enthalten sind und zweckmässig maximal a) 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Amine, Diphenylamin, b) 8 bis 15 Gew.-% 4-Tert-butylidiphenylamin, 24 bis 32 Gew.-% von Verbindungen aus der Gruppe c), 23 - 34 Gew.-% von Verbindungen aus der Gruppe d) und 21 - 34 Gew.-% von Verbindungen aus der Gruppe e) enthalten sind.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin A in der Verbindung der Formel II $-C_qH_{2q}-S_x-Y$ bedeutet, q = 0 oder 1 und x = 1 oder 2 ist und Y Alkyl mit 4 bis 18 C-Atomen, Phenyl, C_2 bis C_8 alkylsubstituiertes Phenyl oder $-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-OR^6$,

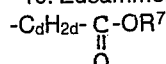
wobei R^6 C_1 bis C_{18} -Alkyl ist, bedeutet.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin A in den Verbindungen der Formel II

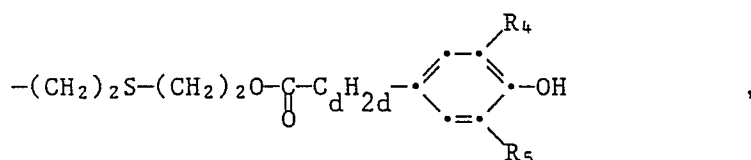


darstellt und x = 1 oder 2, R^4 H oder C_1 bis C_5 -Alkyl und R^5 C_1 bis C_5 -Alkyl sind.

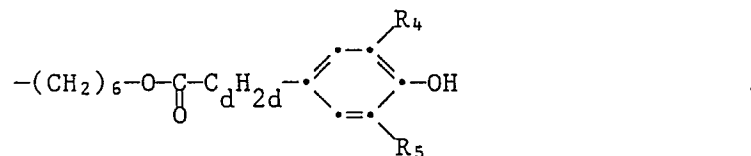
10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin A in den Verbindungen der Formel II die Bedeutung von



hat und d = 2 oder 3 ist, und R^7

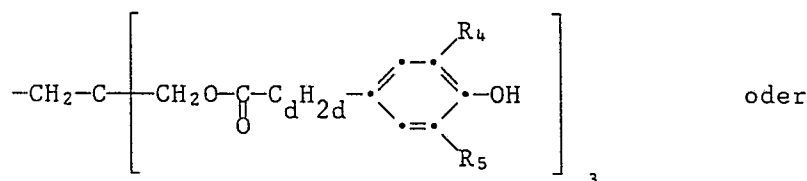


5



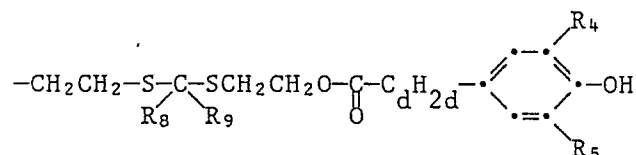
10

15



20

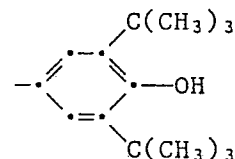
25



30

bedeutet, wobei d jeweils 2 oder 3 ist, R⁴ und R⁵ die Bedeutung gemäss Anspruch 1 haben und R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander H, C₁ bis C₉-Alkyl oder Phenyl oder

35



40

darstellen.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin R⁴ in Formel II die Bedeutung von Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin R⁵ in Formel II die Bedeutung von Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, und vorzugsweise von tert-Butyl hat.

45

13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin als Verbindungen der Formel II

50



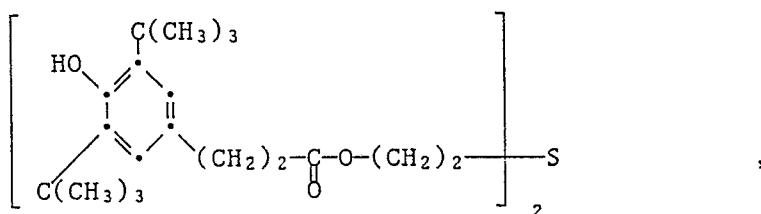
wobei R¹³ = i-C₈H₁₇ bis i-C₁₃H₂₇ darstellt, enthalten sind.

55

14. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend eine Mischung aus aromatischen Aminen, wobei jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Amine, maximal 5 Gew.-% Diphenylamin, 8 bis 15 Gew.-% 4-tert-Butyl-diphenylamin, 24 - 32 Gew.-% Amine der Gruppe 4-Tert-octyldiphenylamin, 4,4'-Di-tert-butyl-diphenylamin, 2,4,4'-Tris-tert-butyl-diphenylamin, 23-24 Gew.-% Amine der Gruppe 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphenylamin, o,o', m,m' oder p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin und 21 bis 34 Gew.-% 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyl-diphenylamin und/oder 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin enthalten sind, und einem Phenol der Formel

60

65

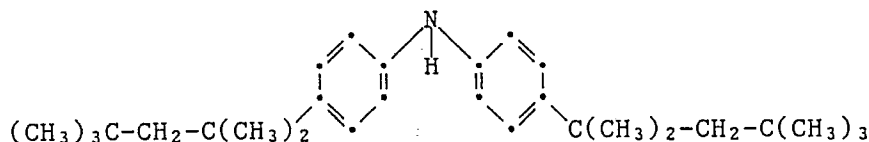


5

wobei das Gewichtsverhältnis Amin zu Phenol 4 bis 5 : 1 beträgt.

10

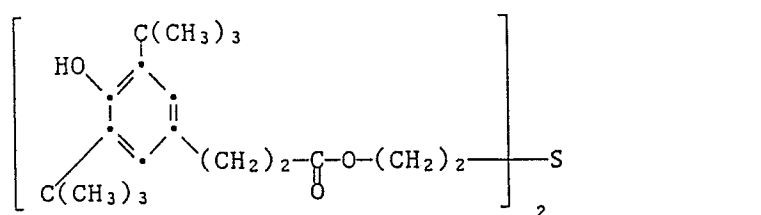
15. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend eine Mischung aus einem aromatischen Amin der Formel



15

und einem Phenol der Formel

20



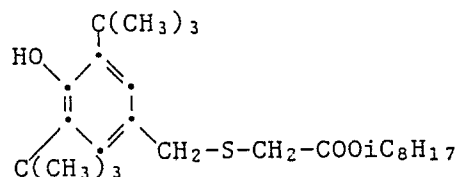
25

30

wobei das Gewichtsverhältnis Amin zu Phenol 4 bis 5 : 1 beträgt.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend eine Mischung aus 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin und einem oder beiden Phenolen der Formel

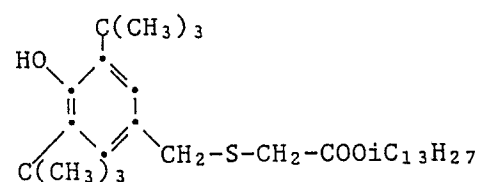
35



40

und/oder

45



50

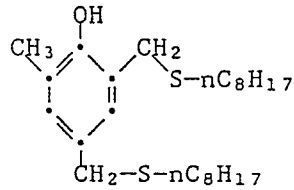
wobei das Gewichtsverhältnis Amin zu gesamtem Phenol 4 bis 5 : 1 beträgt.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend eine Mischung aus aromatischen Aminen, wobei jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Amine, maximal 5 Gew.-% Diphenylamin, 8 bis 15 Gew.-% 4-tert-Butyl-diphenylamin, 24 - 32 Gew.-% Amine der Gruppe 4-Tert-octyldiphenylamin, 4,4'-Di-tert-butyl-diphenylamin, 2,4,4'-Tris-tert-butyl-diphenylamin, 23-34 Gew.-% Amine der Gruppe 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphenylamin, o,o',m,m' oder p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin und 21 bis 34 Gew.-% 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyl-diphenylamin und/oder 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin enthalten sind, und einem Phenol der Formel

55

60

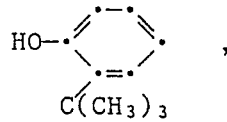
65



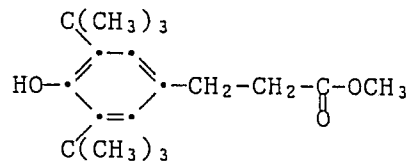
wobei das Gewichtsverhältnis Amin zu Phenol 4 bis 5 : 1 beträgt.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend eine Mischung aus 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin und ein Phenolgemisch aus

30 Gew.-%

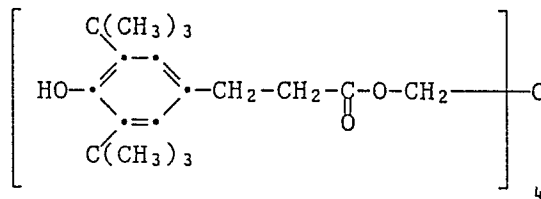


30 Gew.-%



und

40 Gew.-%



wobei das Gewichtsverhältnis Amin zu Phenolen 4 bis 5 : 1 beträgt.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Schmieröl ein Öl für fremdgezündete Verbrennungskraftmaschinen ist.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 1 der API-Klassifikation SF, SG, CD und/oder CE, der CRC-Spezifikation 1-G 1 oder 1-G 2 oder der CCMC-Spezifikation G 1, G 2, G 3, D 1, D 2, D 3 und/oder PD 1.

21. Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Schwarzschlamm in Schmierölen von fremdgezündeten Verbrennungskraftmaschinen, zum in Schwebe halten von Schwarzschlammteilchen im Schmieröl und zum Abbau von Schwarzschlammablagerungen am Schmierkreislaufsystem von fremdgezündeten Verbrennungskraftmaschinen, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmierölkreislauf mit einer phosphitfreien Schmieröl-Zusammensetzung nach Anspruch 1 betrieben wird.

22. Verwendung einer Mischung enthaltend wenigstens ein aromatisches Amin der Formel I und wenigstens ein Phenol der Formel II nach Anspruch 1 als Antioxidans in Schmierölen.