

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89112951.2**

51 Int. Cl.⁵: **C10M 133/02 , C10M 141/08**

22 Anmeldetag: **14.07.89**

C10M 141/10 , //(C10M133/02, 133:12,133:14,133:40), (C10M141/08,129:10,133:12, 133:14,133:40,135:22,135:26, 135:36),(C10M141/10,129:10, 133:12,133:14,133:40,135:22, 135:26,135:36)

30 Priorität: **18.07.88 CH 2737/88**

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.90 Patentblatt 90/10

72 Erfinder: **Schumacher, Rolf, Dr.**
Chemin de la Combettaz 40
CH-1723 Marly(CH)
Erfinder: **Evans, Samuel, Dr.**
Route des Charbonnières 17
CH-1723 Marly(CH)
Erfinder: **Dubs, Paul, Dr.**
Route du Confin 14
CH-1723 Marly(CH)

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

74 Vertreter: **Zumstein, Fritz, Dr. et al**
Bräuhausstrasse 4
D-8000 München 2(DE)

54 **Schmierstoffzusammensetzung.**

57 Ein Schmierstoff auf Basis eines mineralischen oder synthetischen Oeles wird gegen oxidativen Abbau stabilisiert durch Zusatz eines Gemisches aus mindestens einem bestimmten aromatischen Amin der Formel I oder II und mindestens einem sterisch gehindertem Amin. Der Schmierstoff kann weitere Antioxidantien oder sonstige Zusätze enthalten. Bevorzugt handelt es sich um Motorenöle.

EP 0 356 677 A1

Schmierstoffzusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft Schmierstoffzusammensetzungen, die gegen oxidativen Abbau stabilisiert sind. Die Stabilisierung erfolgt durch Zusatz von mindestens zwei spezifischen Zusatzstoffen.

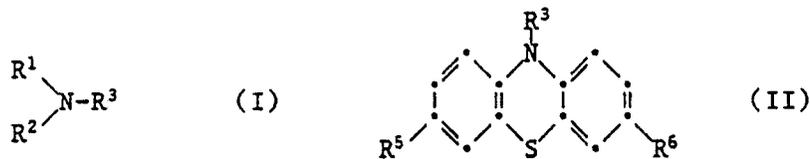
Es ist bekannt und üblich, zu Schmierstoffen auf Basis von Mineralölen oder synthetischen Ölen Zusatzstoffe zur Verbesserung ihrer Gebrauchseigenschaften zuzusetzen. Von besonderer Bedeutung sind Zusatzstoffe gegen oxidativen Abbau der Schmierstoffe, sogenannte Antioxidantien. Der oxidative Abbau von Schmierstoffen spielt vor allem bei Motorenölen eine grosse Rolle, da im Verbrennungsraum der Motoren hohe Temperaturen herrschen und neben Sauerstoff Stickoxide (NO_x) vorhanden sind, welche als Oxidationskatalysatoren wirken.

Als Antioxidantien für Schmierstoffe werden unter anderem aromatische Amine verwendet, wie z.B. alkylierte Diphenylamine oder alkylierte Phenothiazine. Solche Amine sind beispielsweise in der EP-A-149 422 oder der GB-A-1 090 688 beschrieben. Auch die Verwendung solcher aromatischer Amine in Kombination mit anderen Antioxidantien wie z.B. mit Triarylphosphiten, Thiodipropionaten oder phenolischen Antioxidantien ist bekannt. z.B. aus der EP-A-49 133.

Es wurde gefunden, dass sich eine Kombination von aromatischen Aminen mit sterisch gehinderten Aminen hervorragend als Antioxidans für Schmierstoffe eignet.

Gegenstand der Erfindung ist eine Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend

- (A) ein mineralisches oder synthetisches Basisöl oder ein Gemisch solcher Öle,
- (B) mindestens ein aromatisches Amin der Formel I oder II,



worin R^1 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl, C_7 - C_{18} -Alkylphenyl, C_7 - C_{18} -Alkoxyphenyl oder Naphthyl bedeutet,

R^2 Phenyl, C_7 - C_{18} -Alkylphenyl, C_7 - C_{18} -Alkoxyphenyl oder Naphthyl bedeutet,

R^3 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Benzyl, Allyl, Methallyl, Phenyl oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{SR}^4$ bedeutet,

R^4 C_4 - C_{18} -Alkyl, $-\text{CH}_2\text{COO}(\text{C}_4$ - C_{18} -Alkyl) oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{C}_4$ - C_{18} -Alkyl) bedeutet, und

R^5 und R^6 unabhängig voneinander H, C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_7 - C_9 -Phenylalkyl bedeuten und

(C) mindestens ein sterisch gehindertes Amin.

R^3 als C_1 - C_{12} -Alkyl kann lineares oder verzweigtes Alkyl sein und kann z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl sein. R^1 , R^5 und R^6 als C_1 - C_{18} -Alkyl können darüber hinaus auch z.B. Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl oder Octadecyl sein. R^4 als C_4 - C_{18} -Alkyl kann z.B. n-Butyl, tert. Butyl, n-Hexyl, tert. Octyl, n-Dodecyl oder Octadecyl sein.

R^1 , R^5 und R^6 als C_7 - C_9 -Phenylalkyl können z.B. Benzyl, 2-Phenylethyl, α -Methylbenzyl, 2-Phenylpropyl oder α,α -Dimethylbenzyl sein.

R^1 und R^2 als C_7 - C_{18} -Alkylphenyl können lineare oder verzweigte Alkylgruppen haben. Beispiele sind Toly, Ethylphenyl, Isopropylphenyl, tert. Butylphenyl, sec. Pentylphenyl, n-Hexylphenyl, tert. Octylphenyl, iso-Nonylphenyl oder n-Dodecylphenyl. Es kann sich bei R^1 und R^2 auch um Gemische von Alkylphenylgruppen handeln, wie sie bei technischen Alkylierungen von Diphenylamin mittels Olefinen entstehen. Bevorzugt steht die Alkylgruppe in para-Stellung des aromatischen Amins.

Bevorzugt verwendet man als Komponente B) eine Verbindung der Formel I oder II, worin

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, Cyclohexyl, Phenyl, C_{10} - C_{18} -Alkylphenyl oder Naphthyl bedeutet,

R^2 C_{10} - C_{18} -Alkylphenyl oder Phenyl bedeutet,

R^3 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, Benzyl, Allyl oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{SR}^4$ bedeutet,

R^4 C_8 - C_{18} -Alkyl oder $-\text{CH}_2\text{COO}(\text{C}_8$ - C_{18} -Alkyl) bedeutet, und

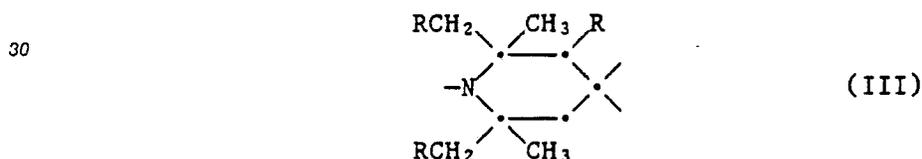
R^5 und R^6 unabhängig voneinander H, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_7 - C_9 -Phenylalkyl bedeuten.

Unter den Verbindungen der Formel I sind solche besonders bevorzugt, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Phenyl oder C_{10} - C_{18} -Alkylphenyl bedeuten und R^3 Wasserstoff ist.

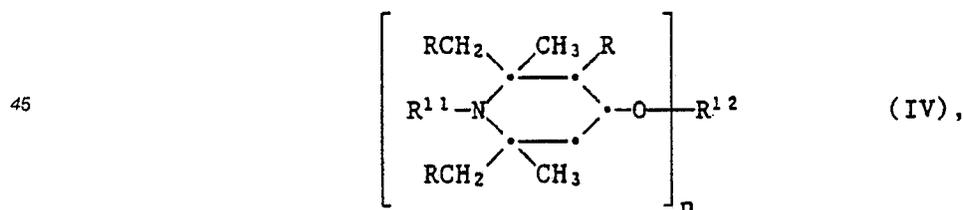
Unter den Verbindungen der Formel II sind solche besonders bevorzugt, worin R^3 Wasserstoff ist und R^5 und R^6 unabhängig voneinander H oder C_4 - C_{12} -Alkyl bedeuten.

Beispiele für Verbindungen der Formel sind:

- Diphenylamin
 N-Allyldiphenylamin
 4-Isopropoxydiphenylamin
 N-Phenyl-1-naphthylamin
 5 N-Phenyl-2-naphthylamin
 Di-4-methoxyphenyl-amin
 Di-[4-(1,3-dimethylbutyl)-phenyl]-amin
 Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-amin
 tert.octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin
 10 technische Gemische erhalten durch Reaktion von Diphenylamin mit Diisobutylen (mono-, di- und trialkylier-
 te tert. Butyl- und tert. Octyldiphenylamine)
 Phenothiazin
 N-Allylphenothiazin
 3,7-Di-tert.octyl-phenothiazin
 15 technische Gemische erhalten durch Reaktion von Phenothiazin mit Diisobutylen
 Besonders bevorzugt verwendet man als Komponente B) 4,4'-Di-tert.octyl-diphenylamin oder 3,7-Di-
 tert.octyl-phenothiazin oder ein technisches Gemisch erhalten durch Reaktion von Diphenylamin mit
 Diisobutylen, insbesondere ein solches Gemisch, das folgende Bestandteile enthält:
 a) maximal 5 Gew.-% Diphenylamin,
 20 b) 8-15 Gew.-% 4-tert. Butyldiphenylamin,
 c) 24-32 Gew. 4-tert. Octyl-diphenylamin, 4,4'-Di-tert. butyl-diphenylamin und 2,4,4'-Tri-tert. butyl-di-
 phenylamin,
 d) 23-34 Gew.-% 4-tert. Butyl-4'-tert.octyl-diphenylamin, 2,2'- und 3,3'-Di-tert.octyl-diphenylamin und
 2,4-Di-tert. butyl-4'-tert.octyl-diphenylamin
 25 e) 21-34 Gew.-% 4,4'-Di-tert.octyl-diphenylamin und 2,4-Di-tert.octyl-4'-tert. butyl-diphenylamin.
 Die Komponente (C) kann irgendein cyclisches oder nicht-cyclisches sterisch gehindertes Amin sein.
 Bevorzugt ist (C) eine Verbindung, die mindestens eine Gruppe der Formel III



- 35 enthält, worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet. Bevorzugt ist R Wasserstoff. Es handelt sich dabei um
 Derivate von Polyalkylpiperidinen, insbesondere von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin. Bevorzugt tragen diese
 Polyalkylpiperidine in 4-Stellung einen oder zwei polare Substituenten oder ein polares Spiro-Ringsystem.
 Von Bedeutung sind insbesondere die folgenden Klassen von Polyalkylpiperidinen.
 40 a) Verbindungen der Formel 1V



- 50 worin n eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R¹¹
 Wasserstoff, Oxy, Hydroxyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈ Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₅-
 C₈-Cycloalkoxy, C₇-C₉-Phenylalkoxy, C₁-C₈-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl, C₁-C₁₈-Alkanoyloxy, Benzyloxy, Gly-
 cidyl oder eine Gruppe -CH₂CH(OH)-Z, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, bedeutet, wobei R¹¹
 55 vorzugsweise H, C₁-C₄-Alkyl, Allyl, Benzyl, Acetyl oder Acryloyl ist und R¹², wenn n 1 ist, Wasserstoff,
 gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes C₁-C₁₈-Alkyl, Cyanethyl, Benzyl,
 Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, ungesättigten oder
 aromatischen Carbonsäure, Carbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen

Silylrest, vorzugsweise einen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen, einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen bedeutet, wenn n 2 ist, C₁-C₁₂-Alkylen, C₄-C₁₂-Alkenylen, Xylylen, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, Dicarbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen zweiwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 C-Atomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 - 14 C-Atomen oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8 - 14 C-Atomen bedeutet, wenn n 3 ist, einen dreiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure oder einen dreiwertigen Silylrest bedeutet und wenn n 4 ist, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure bedeutet.

Bedeutet etwaige Substituenten C₁-C₁₂-Alkyl, so stellen sie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

In der Bedeutung von C₁-C₈-Alkyl kann R¹¹ oder R¹² z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl darstellen.

Wenn R¹¹ C₃-C₈-Alkenyl bedeutet, so kann es sich z.B. um 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl, 4-tert. Butyl-2-butenyl handeln.

R¹¹ ist als C₃-C₈-Alkynyl bevorzugt Propargyl.

Als C₇-C₁₂-Aralkyl ist R¹¹ insbesondere Phenethyl und vor allem Benzyl.

R¹¹ ist als C₁-C₈-Alkanoyl beispielsweise Formyl, Propionyl, Butyryl, Octanoyl, aber bevorzugt Acetyl und als C₃-C₅-Alkenoyl insbesondere Acryloyl.

Bedeutet R¹² einen einwertigen Rest einer Carbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Essigsäure-, Capronsäure-, Stearinsäure-, Acrylsäure-, Methacrylsäure-, Benzoe- oder β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäurerest dar.

Bedeutet R¹² einen zweiwertigen Rest einer Dicarbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Malonsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Korksäure-, Sebacinsäure-, Maleinsäure-, Itaconsäure-, Phthalsäure-, Dibutylmalonsäure-, Dibenzylmalonsäure-, Butyl-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure- oder Bicycloheptendicarbonsäurerest dar.

Stellt R¹² einen dreiwertigen Rest einer Tricarbonsäure dar, so bedeutet es z.B. einen Trimellitsäure-, Citronensäure- oder Nitrilotriessigsäurerest.

Stellt R¹² einen vierwertigen Rest einer Tetracarbonsäure dar, so bedeutet es z.B. den vierwertigen Rest von Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure oder von Pyromellitsäure.

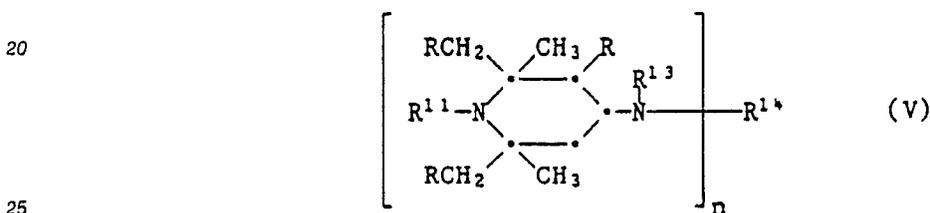
Bedeutet R¹² einen zweiwertigen Rest einer Dicarbaminsäure, so stellt es beispielsweise einen Hexamethylendicarbaminsäure- oder einen 2,4-Toluylen-dicarbaminsäurerest dar.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel IV, worin R Wasserstoff ist, R¹¹ Wasserstoff oder Methyl ist, n 2 ist und R¹² der Diacylrest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 4-12 C-Atomen ist.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 1) 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 2) 1-Allyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 3) 1-Benzyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 4) 1-(4-tert.-Butyl-2-butenyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 5) 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 6) 1-Ethyl-4-salicyloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 7) 4-Methacryloyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin
- 8) 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl- β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat
- 9) Di-(1-benzyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-maleinat
- 10) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succinat
- 11) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-glutarat
- 12) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipat
- 13) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 14) Di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 15) Di-(1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diethyl-piperidin-4-yl)-sebacat
- 16) Di-(1-allyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phthalat
- 17) 1-Hydroxy-4- β -cyanoethyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 18) 1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-acetat
- 19) Trimellithsäure-tri-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ester
- 20) 1-Acryloyl-4-benzyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

- 21) Diethylmalonsäure-di(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ester
 22) Dibutyl-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
 23) Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
 24) Di-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat
 25) Di-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat
 26) Hexan-1',6'-bis-(4-carbamoyloxy-1-n-butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin)
 27) Toluol-2',4'-bis-(4-carbamoyloxy-1-n-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin)
 28) Dimethyl-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-silan
 29) Phenyl-tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-silan
 30) Tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phosphit
 31) Tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phosphat
 32) Phenyl-[bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)]-phosphonat
 33) 4-Hydroxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin
 34) 4-Hydroxy-N-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
 35) 4-Hydroxy-N-(2-hydroxypropyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
 36) 1-Glycidyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- b) Verbindungen der Formel (V)



worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, R und R¹¹ die unter a) angegebene Bedeutung haben, R¹³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₅-Hydroxyalkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₇-C₈-Aralkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel

30



ist und R¹⁴ wenn n 1 ist, Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, mit einer Hydroxy-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C₁-C₄-Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH₂-CH(OH)-Z oder der Formel -CONH-Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet; wenn n 2 ist, C₂-C₁₂-Alkylen, C₆-C₁₂-Arylen, Xylylen, eine -CH₂-CH(OH)-CH₂-Gruppe oder eine Gruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O- bedeutet, worin D C₂-C₁₀-Alkylen C₆-C₁₅-Arylen, C₆-C₁₂-Cycloalkylen ist, oder vorausgesetzt, dass R¹³ nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl bedeutet, R¹⁴ auch einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure oder auch die Gruppe -CO- bedeuten kann, oder R¹³ und R¹⁴ zusammen, wenn n 1 ist, den zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure bedeuten können.

40

45

Stellen etwaige Substituenten C₁-C₁₂- oder C₁-C₁₈-Alkyl dar, so haben sie die bereits unter a) angegebene Bedeutung.

Bedeutet etwaige Substituenten C₅-C₇-Cycloalkyl, so stellen sie insbesondere Cyclohexyl dar.

50

Als C₇-C₈-Aralkyl ist R¹³ insbesondere Phenylethyl oder vor allem Benzyl. Als C₂-C₅-Hydroxyalkyl ist R¹³ insbesondere 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl.

R¹³ ist als C₂-C₁₈-Alkanoyl beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl, aber bevorzugt Acetyl und als C₃-C₅-Alkenoyl insbesondere Acryloyl.

Bedeutet R¹⁴ C₂-C₈-Alkenyl, dann handelt es sich z.B. um Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl oder 2-Octenyl.

55

R¹⁴ als mit einer Hydroxy-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C₁-C₄-Alkyl kann z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Cyanethyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-

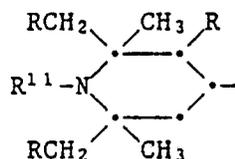
Aminocarbonylpropyl oder 2-(Dimethylaminocarbonyl)-ethyl sein.

Stellen etwaige Substituenten C₂-C₁₂-Alkylen dar, so handelt es sich z.B. um Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Bedeutet etwaige Substituenten C₆-C₁₅-Arylen, so stellen sie z.B. o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen dar.

Als C₆-C₁₂-Cycloalkylen ist D insbesondere Cyclohexylen.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel V, worin n 1 oder 2 ist, R Wasserstoff ist, R¹¹ Wasserstoff oder Methyl ist, R¹³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe der Formel



ist und R¹⁴ im Fall von n = 1 Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl ist, und im Fall von n = 2 C₂-C₈-Alkylen ist.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

37) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diamin

38) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-di-acetamid

39) Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-amin

40) 4-Benzoylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

41) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-dibutyl-adipamid

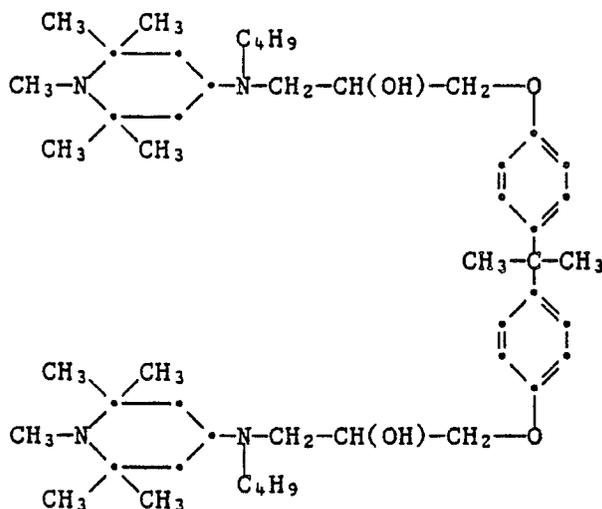
42) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-dicyclohexyl-2-hydroxypropylen-1,3-diamin

43) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-p-xylylen-diamin

44) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succindiamid

45) N-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)-β-aminodipropionsäure-di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ester

46) Die Verbindung der Formel

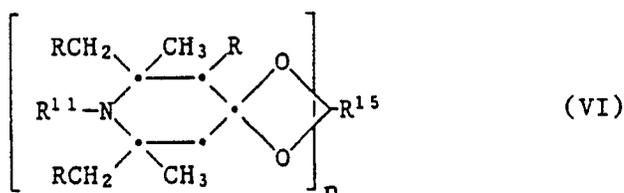


47) 4-(Bis-2-hydroxyethyl-amino)-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin

48) 4-(3-Methyl-4-hydroxy-5-tert.-butyl-benzoesäureamido)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

49) 4-Methacrylamido-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin c) Verbindungen der Formel (VI)

5



10 worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, R und R¹¹ die unter a) angegebene Bedeutung haben und R¹⁵, wenn n 1 ist, C₂-C₈-Alkylen oder -Hydroxyalkylen oder C₄-C₂₂-Acyloxyalkylen, wenn n 2 ist, die Gruppe (-CH₂)₂C-(CH₂)₂ bedeutet.

Bedeutet R¹⁵ C₂-C₈-Alkylen oder -Hydroxyalkylen, so stellt es beispielsweise Ethylen, 1-Methyl-ethylen, Propylen, 2-Ethyl-propylen oder 2-Ethyl-2-hydroxymethylpropylen dar.

Als C₄-C₂₂-Acyloxyalkylen bedeutet R¹⁵ z.B. 2-Ethyl-2-acetoxymethylpropylen.

15 Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

50) 9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan

51) 9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-3-ethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan

52) 8-Aza-2,7,7,8,9,9-hexamethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan

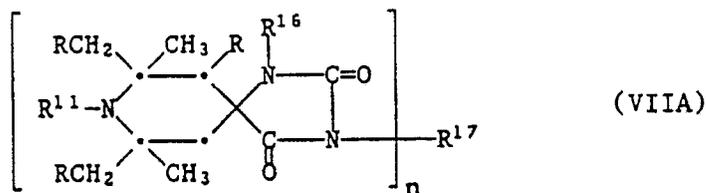
53) 9-Aza-3-hydroxymethyl-3-ethyl-8,8,9,10,10-pentamethyl-1,5-dioxaspiro [5.5]undecan

20 54) 9-Aza-3-ethyl-3-acetoxymethyl-9-acetyl-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan

55) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-spiro-2'-(1',3'-dioxan)-5'-spiro-5''-(1'',3''-dioxan)-2'''-spiro-4'''-(2''',2''',6''',6''',-tetramethylpiperidin).

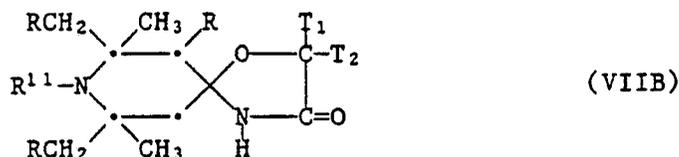
d) Verbindungen der Formeln VIIA, VIIB und VIIC

25

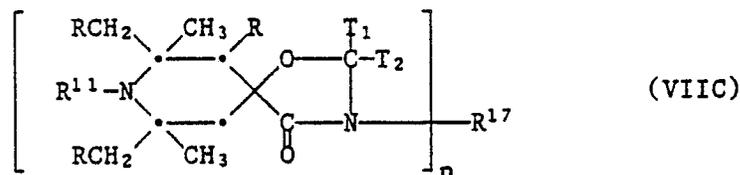


30

35



40



45

worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, R und R¹¹ die unter a) angegebene Bedeutung haben, R¹⁶ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Allyl, Benzyl, Glycidyl oder C₂-C₆-Alkoxyalkyl ist und R¹⁷, wenn n 1 ist, Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₇-C₉-Aralkyl, C₅-C₇ Cycloalkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, Glycidyl oder eine Gruppe der Formel -(CH₂)_p-COO-Q oder der Formel -(CH₂)_p-O-CO-Q ist, worin p 1 oder 2 und Q C₁-C₄ Alkyl oder Phenyl sind, wenn n 2 ist, C₂-C₁₂ Alkylen, C₄-C₁₂-Alkenylen, C₆-C₁₂ Arylen, eine Gruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-, worin D C₂-C₁₀ Alkylen, C₆-C₁₅-Arylen, C₆-C₁₂ Cycloalkylen ist, oder eine Gruppe -CH₂CH(OZ')CH₂-(OCH₂-CH(OZ')CH₂)₂- bedeutet, worin Z' Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Allyl, Benzyl, C₂-C₁₂-Alkanoyl oder Benzoyl ist, T₁ und T₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₉-Aralkyl bedeuten oder T₁ und T₂ zusammen mit dem sie bindenden C-Atom einen C₅-C₁₂-Cycloalkanring bilden.

Bedeutet etwaige Substituenten C₁-C₁₂-Alkyl, so stellen sie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

Etwaige Substituenten in der Bedeutung von C₁-C₁₈-Alkyl können z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl darstellen.

5 Bedeutet etwaige Substituenten C₂-C₆-Alkoxyalkyl, so stellen sie z.B. Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, n-Butoxyethyl, tert.-Butoxyethyl, Isopropoxyethyl oder Propoxypropyl dar.

Stellt R¹⁷ C₃-C₅-Alkenyl dar, so bedeutet es z.B. 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl oder 2-Pentenyl.

10 Als C₇-C₉-Aralkyl sind R¹⁷, T₁ und T₂ insbesondere Phenethyl oder vor allem Benzyl. Bilden T₁ und T₂ zusammen mit dem C-Atom einen Cycloalkanring, so kann dies z.B. ein Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cyclooctan- oder Cyclododecanring sein.

Bedeutet R¹⁷ C₂-C₄-Hydroxyalkyl, so stellt es z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl dar.

15 Als C₆-C₁₀-Aryl bedeuten R¹⁷, T₁ und T₂ insbesondere Phenyl, α- oder β-Naphthyl, die gegebenenfalls mit Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sind.

Stellt R¹⁷ C₂-C₁₂-Alkylen dar, so handelt es sich z.B. um Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Als C₄-C₁₂-Alkenylen bedeutet R¹⁷ insbesondere 2-Butenylen, 2-Pentenylen oder 3-Hexenylen.

20 Bedeutet R¹⁷ C₆-C₁₂ Arylen, so stellt es beispielsweise o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen dar.

Bedeutet Z' C₂-C₁₂ Alkanoyl, so stellt es beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, aber bevorzugt Acetyl dar.

D hat als C₂-C₁₀ Alkylen, C₆-C₁₅ Arylen oder C₆-C₁₂ Cycloalkylen die unter b) angegebene Bedeutung.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

25 56) 3-Benzyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion

57) 3-n-Octyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion

58) 3-Allyl-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion

59) 3-Glycidyl-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion

30 60) 1,3,7,7,8,9,9-Heptamethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion

61) 2-Iso-propyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4.5]decan

62) 2,2-Dibutyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4.5]decan

63) 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro[5.1.11.2]-heneicosan

64) 2-Butyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-4,8-diaza-3-oxo-spiro-[4,5]decan

35 65) 8-Acetyl-3-dodecyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4,5]decan-2,4-dion oder die Verbindungen der folgenden Formeln:

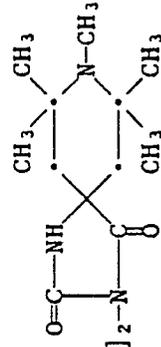
40

45

50

55

5



10

15

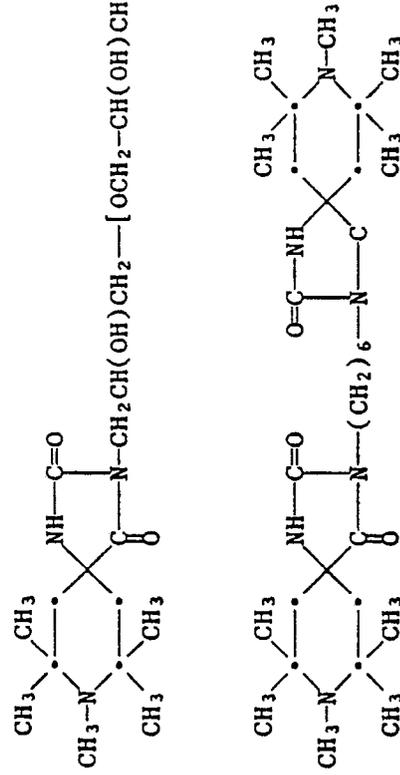
20

25

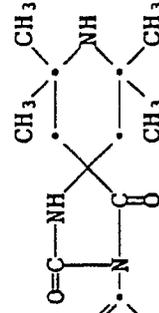
30

35

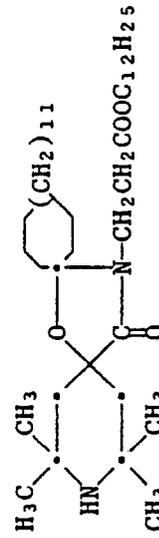
40



67)



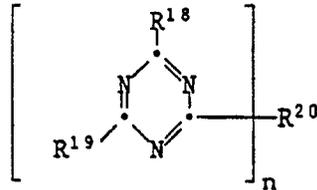
68)



69)

e) Verbindungen der Formel VIII

45

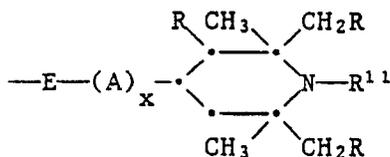


50

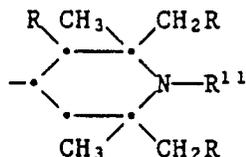
(VIII),

worin n die Zahl 1 oder 2 ist und R¹⁸ eine Gruppe der Formel

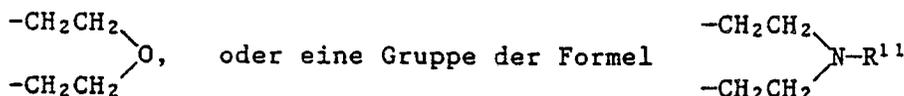
55



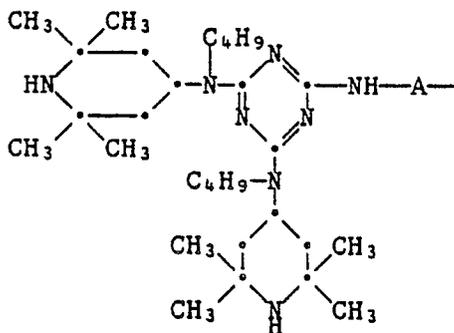
bedeutet, worin R und R¹¹ die unter a) angegebene Bedeutung haben, E -O- oder -NR¹¹- ist, A C₂-C₆-Alkylen oder -(CH₂)₃-O- und x die Zahlen 0 oder 1 bedeuten, R¹⁹ gleich R¹⁸ oder eine der Gruppen -NR²¹R²², -OR²³, -NHCH₂OR²³ oder -N(CH₂OR²³)₂ ist, R²⁰, wenn n = 1 ist, gleich R¹⁸ oder R¹⁹, und wenn n = 2 ist, eine Gruppe -E-B-E- ist, worin B gegebenenfalls durch -N(R²¹)- unterbrochenes C₂-C₆-Alkylen bedeutet, R¹¹ C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel



20 ist, R²² C₁-C₁₂ Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, C₁-C₄ Hydroxyalkyl und R²³ Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl oder Phenyl bedeuten oder R²¹ und R²² zusammen C₄-C₅-Alkylen oder -Oxaalkylen, beispielsweise



30 sind oder auch R²¹ und R²² jeweils eine Gruppe der Formel



bedeuten.

45 Bedeuten etwaige Substituenten C₁-C₁₂-Alkyl, so stellen sie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

Bedeuten etwaige Substituenten C₁-C₄-Hydroxyalkyl, so stellen sie z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl dar.

50 Bedeutet A C₂-C₆ Alkylen, so stellt es beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen oder Hexamethylen dar.

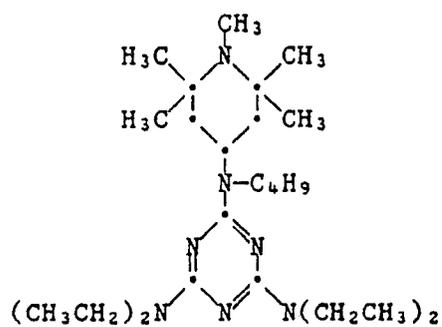
Stellen R²¹ und R²² zusammen C₄-C₅-Alkylen oder Oxaalkylen dar, so bedeutet dies z.B. Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentamethylen.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind die Verbindungen der folgenden Formeln:

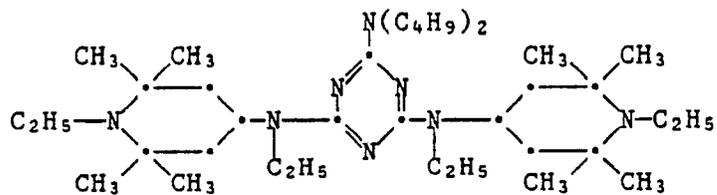
55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

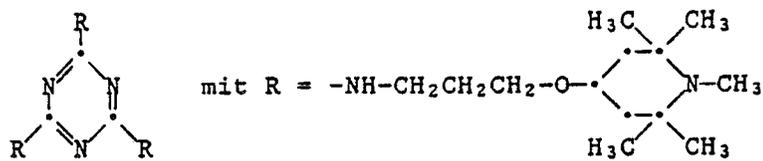
70)



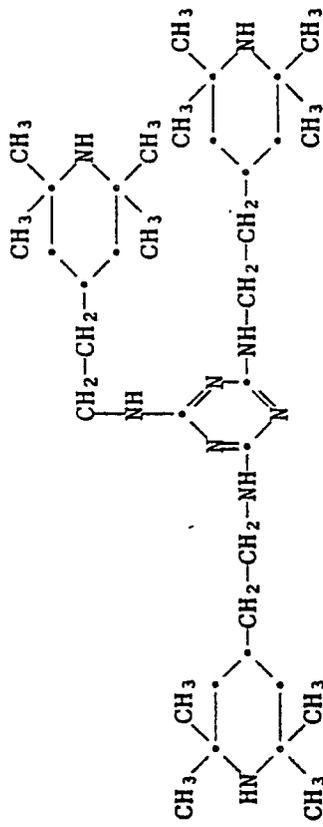
71)



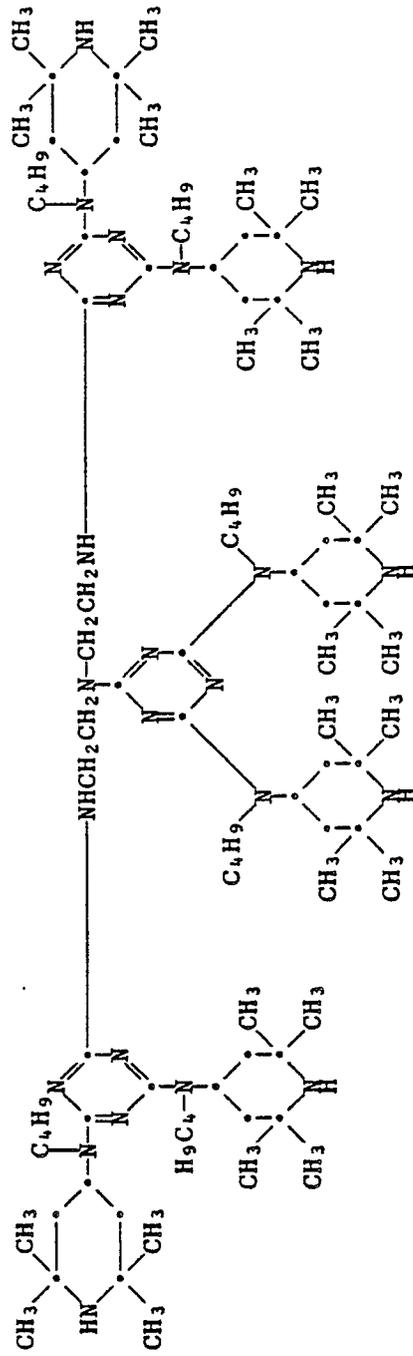
72)



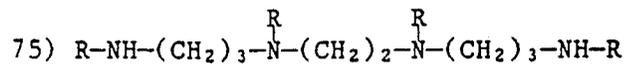
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55



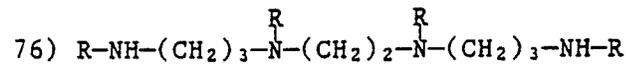
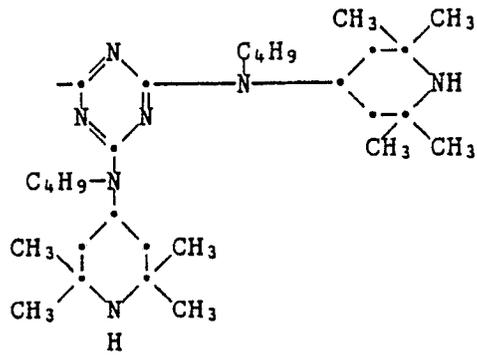
73)



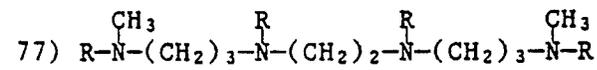
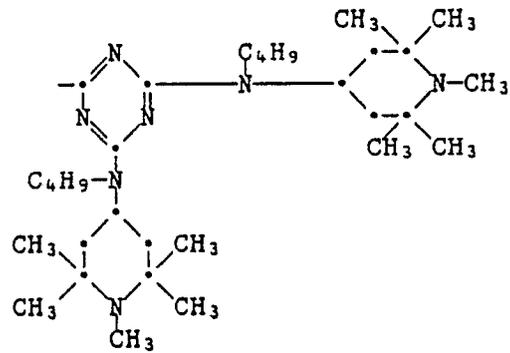
74)



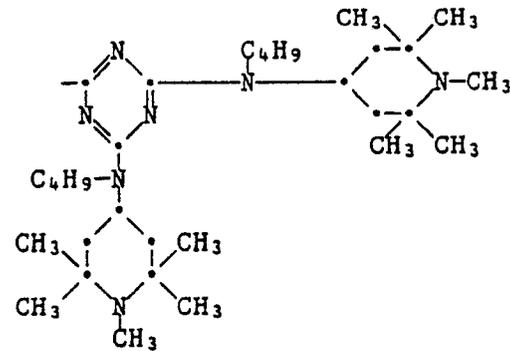
mit R =



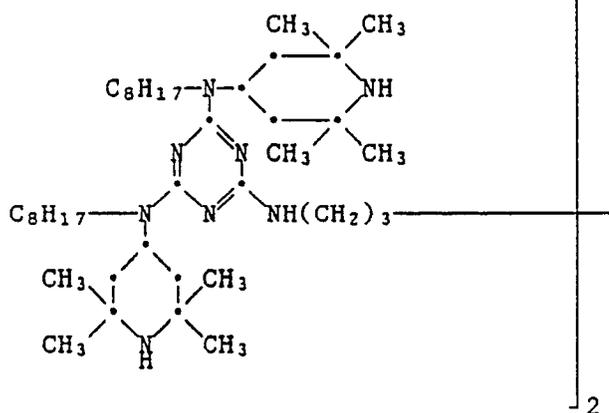
mit R =



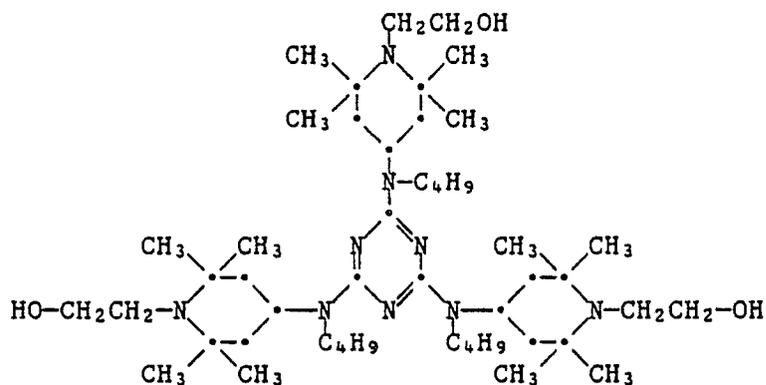
mit R =



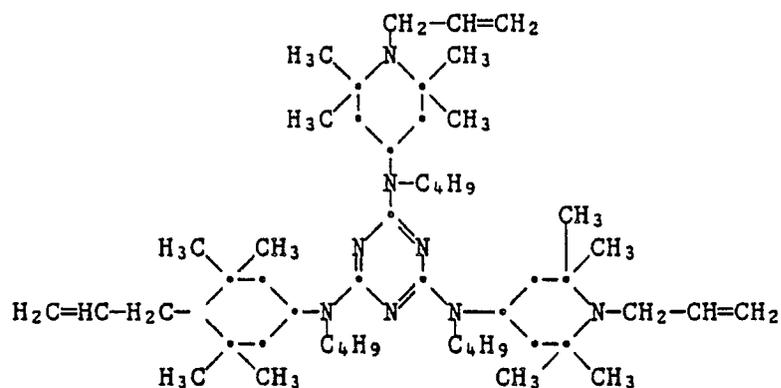
78)



79)



(80)

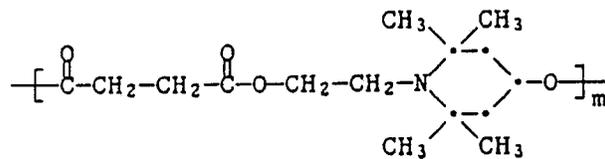


f) Oligomere oder polymere Verbindungen, deren wiederkehrende Struktureinheit einen 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinrest der Formel (I) enthält, insbesondere Polyester, Polyäther, Polyamide, Polyamine, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyaminotriazine, Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide und deren Copolymere, die solche Reste enthalten.

Beispiele für 2,2,6,6-Polyalkylpiperidin-Lichtschutzmittel dieser Klasse sind die Verbindungen der folgenden Formeln, wobei m eine Zahl von 2 bis etwa 200 bedeutet.

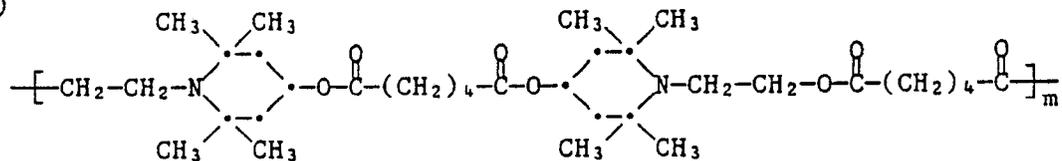
81)

5



82)

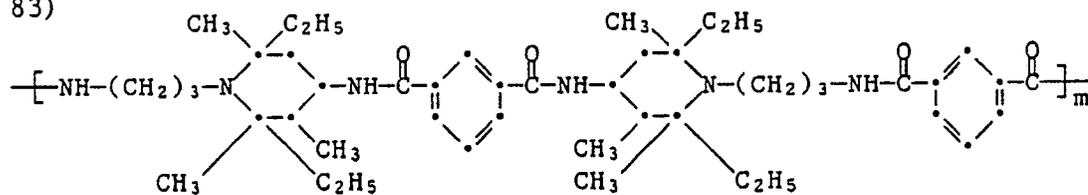
10



15

83)

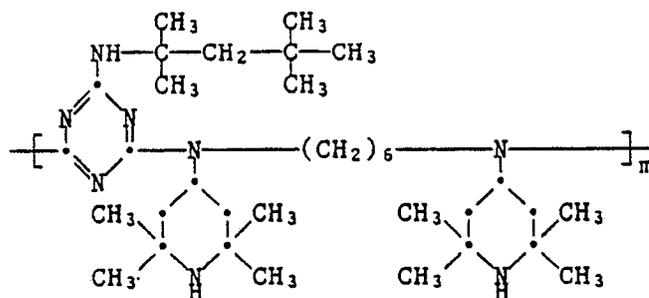
20



84)

25

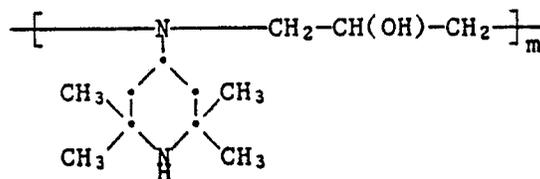
30



35

85)

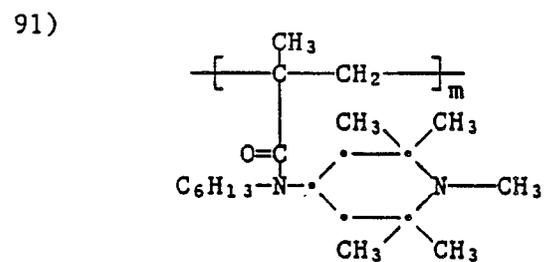
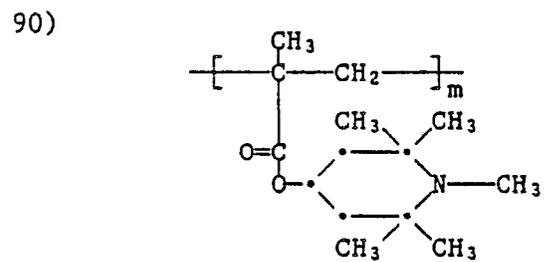
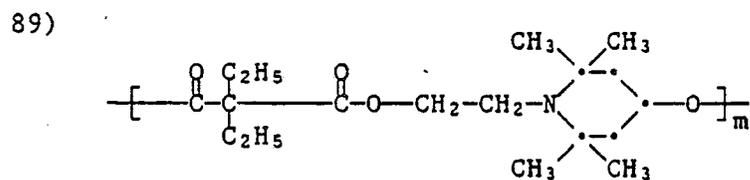
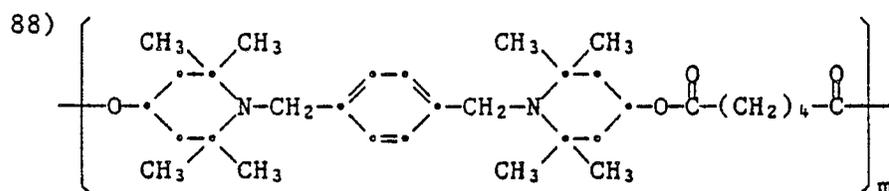
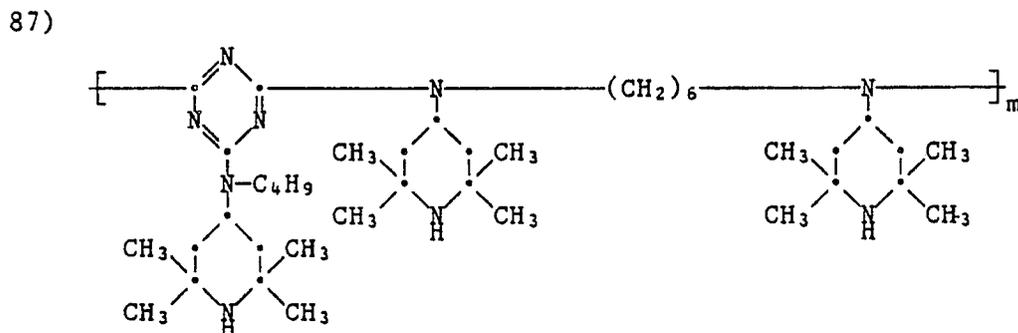
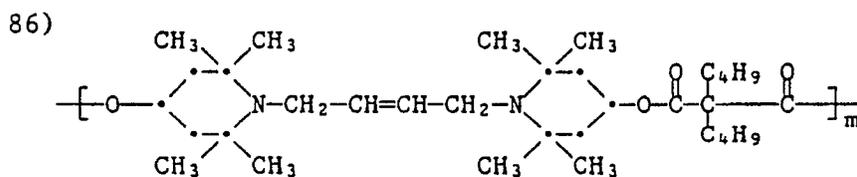
40



45

50

55

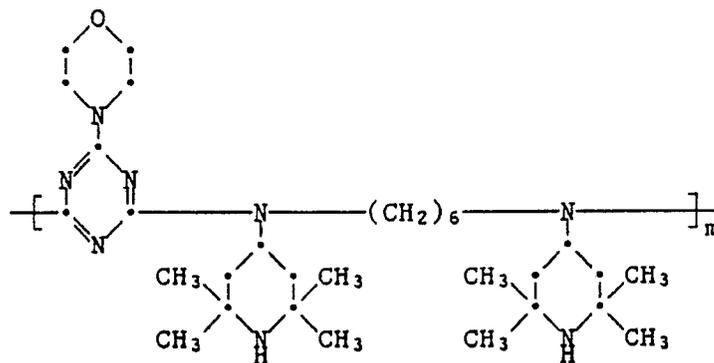


92)

5

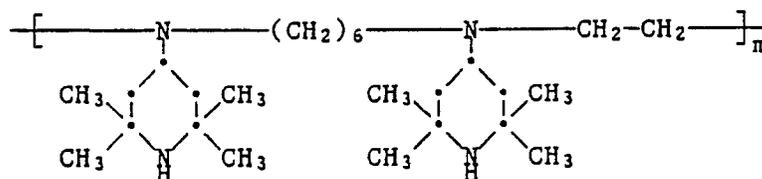
10

15



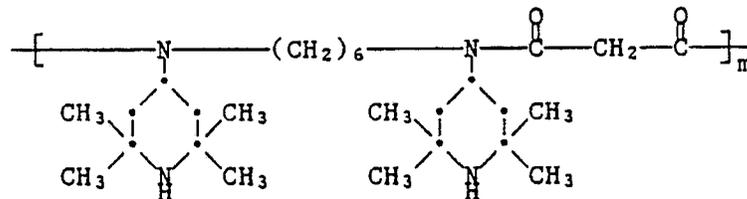
93)

20



94)

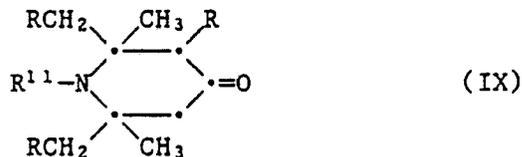
25



30

g) Verbindungen der Formel IX

35



40

worin R und R¹¹ die unter a) angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel IX, worin R Wasserstoff oder Methyl ist und R¹¹ Wasserstoff oder Methyl ist.

Beispiele für solche Verbindungen sind:

95) 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon (Triacetonamin)

45

96) 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidon

97) 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon-1-oxyl

98) 2,3,6-Trimethyl-2,6-diethyl-4-piperidon

50

Die Menge des Zusatzes von (B) und (C) zum Basisöl (A) richtet sich nach der Art des Basisöls und nach dem gewünschten Stabilisierungsgrad. Im allgemeinen beträgt die Summe von (B) und (C) 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf (A). Das Verhältnis von (B) zu (C) kann in weiten Grenzen variiert werden, im allgemeinen ist (B) die mengenmässig überwindende Komponente. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis (B):(C) 3-5:1.

55

Die Komponente (A) ist ein mineralisches oder synthetisches Basisöl, wie es zur Bereitung von Schmierstoffen üblich ist. Synthetische Oele können z.B. Ester von Polycarbonsäuren oder von Polyolen sein, sie können aliphatische Polyester sein oder Poly- α -olefine, Silicone, Phosphorsäureester oder Polyalkylenglykole. Der Schmierstoff kann auch ein Fett auf Basis eines Oeles und eines Verdickungsmittels sein. Solche Schmierstoffe sind z.B. in D. Klamann "Schmierstoffe und artverwandte Produkte", Verlag Chemie, Weinheim 1982, beschrieben.

Der Schmierstoff kann zusätzlich andere Additive enthalten wie z.B. weitere Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunktserniedriger, Dispergiermittel, Tenside oder Verschleisschutz-Additive.

5

Beispiele für phenolische Antioxidantien

1. Alkylierte Monophenole

10

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

15

2. Alkylierte Hydrochinone

2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol.

20

3. Hydroxylierte Thiodiphenylether

2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol).

25

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], 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), 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, 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'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl-terephthalat].

35

5. Benzylverbindungen

1,3,5-Tri-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isoctylester, 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.

45

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.

50

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

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Diethylenglycol, Octadecanol, Triethylenglycol, 1,6-Hexandiol, Pentaerythrit, Neopentylglycol, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Thiodiethylenglycol, Bis-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.

55

8. Ester der β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propion säure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Diethylenglycol, Octadecanol, Triethylenglycol, 1,6-Hexandiol, Pentaerythrit, Neopentylglycol, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Thiodiethylenglycol, Di-
5 hydroxyethyl-oxalsäureamid.

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

wie z.B. 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)-hy-
10 drazin.

Beispiele für weitere Antioxidantien:

15 Aliphatische oder aromatische Phosphite, Ester der Thiodipropionsäure oder der Thiodiessigsäure, oder Salze der Dithiocarbamid- oder Dithiophosphorsäure.

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

20 Triazole, Benzotriazole und deren Derivate, Tolutriazole und deren Derivate, 2-Mercaptobenzthiazol, 2-Mercaptobenzotriazol, 2,5-Dimercaptobenzotriazol, 2,5-Dimercaptobenzthiadiazol, 5,5'-Methylenbisbenzotriazol, 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol, Salicyliden-propyldiamin, 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-naphthenat, Alkenylbernsteinsäureanhydrid, z.B.
Dodecenylnbernsteinsäure-anhydrid, Alkenylbernsteinsäure-Teilester und -Teilamide, 4-Nonylphenoxyessig-
30 säure.

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.:

35 Substituierte Imidazoline und Oxazoline.

c) Phosphorhaltige Verbindungen, z.B.:

Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern oder Phosphonsäurepartialestern, Zinkdialkyldithiophosphate.

d) Schwefelhaltige Verbindungen, z.B.:

Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate.

40

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind:

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

45

Beispiele für Stockpunkterniedriger sind:

Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispergiermittel/Tenside sind:

Polybutenylnbernsteinsäureamide 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, Tritolyl-phosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldi- und tri-sulfide,

Triphenylphosphorothionate, Diethanolaminomethyltolyltriazol, Di(2-ethylhexyl)aminomethyltolyltriazol.

Von besonderer Bedeutung ist der Zusatz von phenolischen Antioxidantien und/oder von aliphatischen und aromatischen Phosphiten oder Phosphoniten, die die Stabilisatorwirkung der Komponenten (B) und (C) erhöhen können.

5 Beispiele für verwendbare Phosphite und Phosphonite sind:

Triphenylphosphit, Decyl-diphenylphosphit, Phenyl-didecylphosphit, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4, 4'-biphenylen-diphosphonit, Bis-(2,6-di-tert.butyl-4-methylphenyl)-pentaerythrit-diphosphit.

Die einzelnen Zusätze werden im Oel gelöst. Zur Beschleunigung des Lösevorganges kann das Oel erwärmt werden oder man löst die Zusätze in einem Lösungsmittel vor.

Der Schmierstoff kann auch Zusätze an festen Schmierstoffen enthalten, wie z.B. Graphit oder Molybdänsulfid.

15 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher. Darin bedeuten Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben.

Beispiel 1:

20

Mittels eines Differential-Scanning-Calorimeters (Thermoanalysator 1090 der Fa. Du Pont) wird die Induktionszeit der Oxidation von Oelproben durch Luft, die 400 ppm NO₂ enthält, unter isothermen Bedingungen gemessen. Die Messung geschieht bei 170 °C unter einem Druck von 8 bar. Als Basisöl wird ein Standard-Mineralöl (Aral® 136) verwendet, dem 1 Vol-% 1-Decen zur Steigerung der Sauerstoffempfindlichkeit zugesetzt wird. Zum Oel werden die folgenden Amin-Stabilisatoren zugesetzt.

25

Aromatische Amine:

30

A-1 Technisches Gemisch erhalten durch Reaktion von Diphenylamin mit Diisobutylen, enthaltend

a) 3 % Diphenylamin

b) 14 % 4-tert. Butyl-diphenylamin,

c) 30 % 4-tert. Octyl-diphenylamin, 4,4'-Di-tert. butyl-diphenylamin und 2,4,4'-Tri-tert. butyl-diphenylamin,

35

d) 29 % 4-tert. Butyl-4'-tert. octyl-diphenylamin, 2,2'- und 3,3'-Ditert. octyl-diphenylamin und 2,4-Di-tert. butyl-4'-tert. octyl-diphenylamin,

e) 18 % 4,4'-Di-tert. octyl-diphenylamin,

f) 6 % 2,4-Di-tert. octyl-4'-tert. butyl-diphenylamin.

A-2 3,7-Di(tert. octyl)-phenothiazin

40

Gehinderte Amine:

H-1 Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat

H-2 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon

45

H-3 Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succinat

H-4 Di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat

H-5 2,3,6-Trimethyl-2,6-diethyl-4-piperidon

H-6 2,2,6,6-Tetramethyl-4-butylaminopiperidin

In Tabelle 1 sind die Induktionszeiten angegeben. Je höher die Induktionszeit ist, desto höher ist die antioxidative Wirkung der Stabilisator-Zusätze.

50

55

Tabelle 1

Aromat. Amin	Gehindertes Amin	Induktionszeit (min)
-	-	43
0,55 % A-1	-	80
0,45 % A-1	0,10 % H-1	91,5
0,45 % A-1	0,10 % H-2	91,5
0,45 % A-1	0,10 % H-3	90,5
0,45 % A-1	0,10 % H-4	90
0,45 % A-1	0,10 % H-5	84,5
0,45 % A-1	0,10 % H-6	89

Beispiel 2:

Bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen entstehen sauerstoffhaltige Gruppen wie z.B. Hydroxyl-, Carboxyl- oder Estergruppen. Durch Infrarot-Spektroskopie lässt sich die Menge solcher Gruppen gut messen und daraus die Aktivität von Antioxidantien bestimmen. Hierzu werden Proben eines Standard-Mineralöls (Aral® 136), dem zur Erhöhung der Sauerstoffempfindlichkeit 1 Vol-% 1-Decen beigemischt wird, unter isothermen Bedingungen in einer Atmosphäre von Luft, der 400 ppm NO₂ zugemischt wird, unter einem Druck von 8 bar für 12 h erwärmt. Anschliessend wird die IR-Absorption bei 1730 cm⁻¹ und 1630⁻¹ gemessen. Je niedriger diese Werte sind, desto höher ist die Aktivität der Stabilisatoren. Die Tabellen 2a und 2b zeigen die Ergebnisse bei verschiedenen Temperaturen.

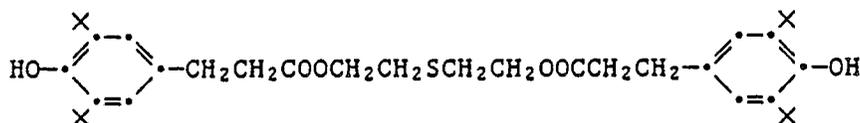
Tabelle 2a

Oxidation bei 120 ° C		
Stabilisator	IR-Absorption	
	bei 1730 cm ⁻¹	bei 1630 ⁻¹
0,55 % A-1	0,471	1,051
0,45 % A-1 + 0,10 % H-2	0,392	0,839
0,45 % A-1 + 0,10 % H-3	0,424	0,863
0,45 % A-1 + 0,10 % H-5	0,396	0,673

Tabelle 2b - Oxidation bei 150°C

Stabilisator	IR-Absorption	
	bei 1730 cm ⁻¹	bei 1630 ⁻¹
0,55 % A-1	0,557	1,851
0,45 % A-1 + 0,10 % H-4	0,353	1,500
0,65 % A-1	0,384	1,599
0,45 % A-1 + 0,10 % H-4 + 0,10 % Phenol B*)	0,330	1,279
0,45 % A-1 + 0,10 % A-2 + 0,10 % H-4	0,340	1,443

*) Phenol B = Verbindung der Formel



Beispiel 3:

Das Oxidationsverhalten von erfindungsgemäss stabilisierten Schmierölen wurde auch nach der TOST-Methode (turbine oxidation stability test) gemäss ASTM D-943 geprüft.

Hierzu werden 300 ml eines Mineralöls (Mobil STOC K 305) mit 60 ml Wasser versetzt und in Gegenwart von Eisen- und Kupferdraht unter Durchleiten von Sauerstoff 1000 Stunden auf 95 °C erwärmt. Gemessen wird die Bildung von Säuren durch Bestimmung der Neutralisationszahl TAN (mg KOH/g Oel) sowie die gebildete Menge an Schlamm = SLUDGE.

Als Stabilisation wird das Amin A-1 allein und im Gemisch mit dem gehinderten Amin H-7 = 2,2,6,6-Tetramethyl-4-dodecyloxy-piperidin verwendet, wobei die Gesamtkonzentration der Stabilisatoren immer 0,25 %, bezogen auf das Oel, beträgt.

A-1	H-7	TAN (mg KOH/g Oel)	SLUDGE (mg)
100 %	-	0,46	30
95 %	5 %	0,38	27
90 %	10 %	0,30	24
75 %	25 %	0,31	27

Beispiel 4:

Analog Beispiel 1 wird die Induktionszeit der Oxidation bei 170 °C gemessen. Dabei werden die folgenden gehinderten Amine verwendet:

H-8 N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethyldiamin

H-9 N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-pentamethyldiamin

H-10 4-(3-Methoxypropylamino)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

Tabelle 4

5

Aromatisches Amin	Gehindertes Amin	Induktionszeit (min)
-	-	48
0,55 % A-1	-	86
0,45 % A-1	0,10 % H-8	95
0,45 % A-1	0,10 % H-9	96
0,45 % A-1	0,10 % H-10	89

10

15

Beispiel 5:

20 Wie in Beispiel 1 beschrieben wird die Induktionszeit der Oxidation bei 170 ° C gemessen. Hierbei wird als aromatisches Amin verwendet:

A-3 N-(p-Octylphenyl)-1-naphthylamin

Tabelle 5

25

Aromatisches Amin	Gehindertes Amin	Induktionszeit (min)
0,55 % A-3	-	52,8
0,45 % A-3	0,10 % H-7	66

30

35 Beispiel 6:

Die Oxidationsbeständigkeit kann auch durch Messung der Viskositätszunahme bei Behandlung mit Sauerstoff bei erhöhter Temperatur gemessen werden.

40 Dazu wird durch das Oel 70 Stunden bei 150 ° C ein Sauerstoff-Strom (1l/h) durchgeleitet. Das Oel wird vorher mit einer katalytischen Menge eines Kupfernaphthenates sensibilisiert. Die Viskosität des Oeles wird vorher und nachher mit einem Ubbelode-Viskosimeter gemessen.

Tabelle 6

45

Oel	Prozentuale Zunahme der Viskosität
Basisöl	168 %
Basisöl mit Zusatz von 0,6 % A-1 und 0,15 % H-8	3,4 %

50

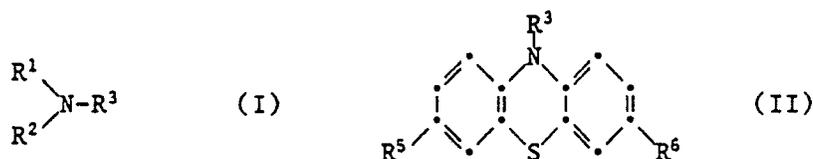
55

Ansprüche

1. Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend

- (A) ein mineralisches oder synthetisches Basisöl oder ein Gemisch solcher Oele,
 (B) mindestens ein aromatisches Amin der Formel I oder II,

5



10

worin R¹ C₁-C₁₈-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, C₇-C₁₈-Alkylphenyl, C₇-C₁₈-Alkoxyphenyl oder Naphthyl bedeutet,
 R² Phenyl, C₇-C₁₀-Alkylphenyl, C₇-C₁₈-Alkoxyphenyl oder Naphthyl bedeutet,
 R³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Benzyl, Allyl, Methallyl, Phenyl oder eine Gruppe -CH₂SR⁴ bedeutet,
 R⁴ C₄-C₁₈-Alkyl, -CH₂COO(C₄-C₁₈-Alkyl) oder -CH₂CH₂COO(C₄-C₁₈-Alkyl) bedeutet, und
 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander H, C₁-C₁₈-Alkyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeuten und
 (C) mindestens ein sterisch gehindertes Amin.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend als Komponente (B) mindestens eine Verbindung der Formel I oder II, worin

20

R¹ C₁-C₄-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Cyclohexyl, Phenyl, C₁₀-C₁₈-Alkylphenyl oder Naphthyl bedeutet,
 R² C₁₀-C₁₈-Alkylphenyl oder Phenyl bedeutet,
 R³ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Benzyl, Allyl oder eine Gruppe -CH₂SR⁴ bedeutet,
 R⁴ C₈-C₁₈-Alkyl oder -CH₂COO(C₈-C₁₈-Alkyl) bedeutet, und
 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander H, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeuten.

25

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend als Komponente (B) mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R¹ und R² unabhängig voneinander Phenyl oder C₁₀-C₁₈-Alkylphenyl bedeuten und R³ Wasserstoff ist.

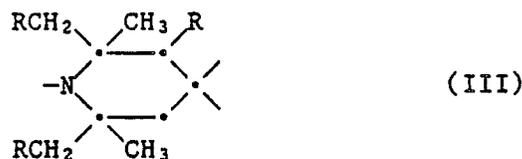
4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend als Komponente (B) mindestens eine Verbindung der Formel II, worin R³ Wasserstoff ist und R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander H oder C₄-C₁₂-Alkyl bedeuten.

30

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend als Komponente (B) 4,4'-Di-tert.octyl-diphenylamin, 3,7-Di-tert.octyl-phenothiazin oder ein technisches Gemisch erhalten durch Reaktion von Diphenylamin mit Diisobutylen.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend als Komponente (C) eine Verbindung, die mindestens eine Gruppe der Formel III enthält,

35



40

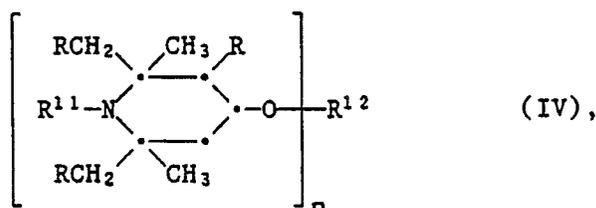
worin R Wasserstoff oder Methyl ist.

45

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, worin R Wasserstoff ist.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, enthaltend als Komponente (C) eine Verbindung der Formel IV,

50

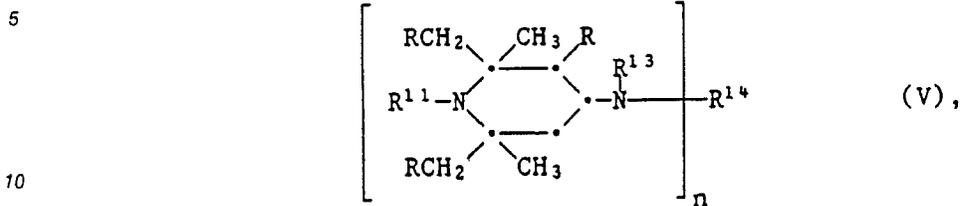


55

worin R Wasserstoff ist, R¹¹ Wasserstoff oder Methyl ist, n 2 ist und R¹² der Diacylrest einer aliphatischen

Dicarbonsäure mit 4-12 C-Atomen ist.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, enthaltend als Komponente (C) eine Verbindung der Formel V,

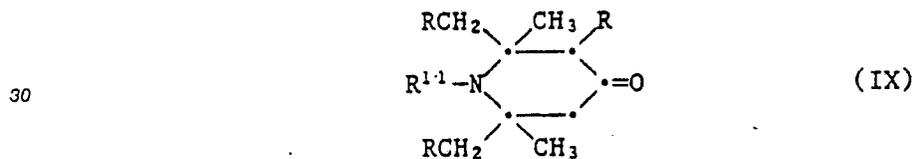


worin n 1 oder 2 ist, R Wasserstoff ist, R¹¹ Wasserstoff oder Methyl ist, R¹³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe der Formel



ist und R¹⁴ im Fall von n = 1, Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl ist, und im Fall von n = 2 C₂-C₈-Alkylen ist.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, enthaltend als Komponente (C) eine Verbindung der Formel IX,



35 worin R Wasserstoff oder Methyl ist und R¹¹ Wasserstoff oder Methyl ist.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend 0,1 bis 2 Gew.-% der Summe von (B) und (C), bezogen auf (A).

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Verhältnis von (B) zu (C) 3-5 Gewichtsteile (B) pro Gewichtsteil (C) beträgt.

40 13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend (D) ein phenolisches Antioxidans.

14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend (E) ein aliphatisches oder aromatisches Phosphit oder Phosphonit.

15. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 als Motorenöl.

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 059 168 (CIBA-GEIGY) * Seiten 2,11,12 *	1,2,4, 11,13, 14	C 10 M 133/02 C 10 M 141/08 C 10 M 141/10 //
A	---	3,5	(C 10 M 133/02 C 10 M 133:12
P,X	EP-A-0 286 595 (CIBA-GEIGY) * Seite 2, Zeilen 1-55; Seite 4, Zeilen 27-35; Seite 5, Zeilen 1-15; Seite 7, Zeilen 17-65; Seite 8, Zeilen 1-10; Seite 8, Zeile 63 - Seite 9, Zeile 10; Seite 10, Zeilen 59-65 *	1-9,11, 13-15	C 10 M 133:14 C 10 M 133:40) (C 10 M 141/08 C 10 M 129:10 C 10 M 133:12 C 10 M 133:14 C 10 M 133:40 C 10 M 135:22 C 10 M 135:26 C 10 M 135:36) (C 10 M 141/10 C 10 M 129:10
A	WO-A-8 802 007 (THE LUBRIZOL CORP.) * Seite 3, Zeilen 9-17; Seite 4, Zeilen 1-12; Seite 24, Beispiel X; Ansprüche 1-3,10,13 *	1,2,15	-/-
A	EP-A-0 140 362 (CIBA-GEIGY) * Seite 2, Zeile 14 - Seite 3, Zeile 5; Seite 10, Zeilen 20-27; Seite 11, Zeilen 4-23; Seite 12, Zeilen 1-14; Seite 15, Zeile 23 - Seite 16, Zeile 4; Seite 16, Zeilen 16-22 *	1,6-9, 11,13, 14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
D,A	EP-A-0 149 422 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1,12-16; Seite 7 *	5,13	C 10 M
A	EP-A-0 239 536 (CIBA-GEIGY) * Seite 2, Zeile 47 - Seite 3, Zeile 15; Seite 4, Zeilen 17-38 *	1-3,5, 13	
A	US-A-3 480 635 (E.R. ALTWICKER) * Spalte 1, Zeilen 25-57; Spalte 4, Zeilen 29-38; Spalte 8, Zeilen 4-7 *	1,6,7,9, 10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-11-1989	Prüfer HILGENGA K. J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 072 349 (CIBA-GEIGY) * Seiten 1,2,5,7; Seite 8, Zeilen 1-9 * -----	1,2,4, 11,13, 14	C 10 M 133:12 C 10 M 133:14 C 10 M 133:40 C 10 M 135:22 C 10 M 135:26 C 10 M 135:36 C 10 M 137:02 C 10 M 137:12) C 10 N 30:10 C 10 N 40:00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlussdatum der Recherche 07-11-1989	Prüfer HILGENGA K.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)