

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 398 215
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90109025.8

(22) Anmeldetag: 14.05.90

(51) Int. Cl.⁵: **C10M 141/08, C10M 135/00,**
/(C10M141/08,133:12,135:24),
(C10M135/00,135:36),
C10N30:10

(30) Priorität: 17.05.89 CH 1843/89

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.11.90 Patentblatt 90/47

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

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

(72) Erfinder: **Hutchings, Miles, Dr.**
Färberstrasse 1
CH-4057 Basel(CH)

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

(54) **Schmierstoffzusammensetzungen.**

(57) Zusammensetzungen enthaltend

A) einen Schmierstoff, beispielsweise ein Industrieöl oder ein Schmieröl für Verbrennungskraftmaschinen und beispielsweise

B1) ein Gemisch von Diphenylamin-Verbindungen enthaltend

1 bis 5 Gew.-% a) Diphenylamin

8 bis 18 Gew.-% b) 4-tert-Butyldiphenylamin

21 bis 31 Gew.-% c) einer oder mehrerer der Verbindungen

i) 4-tert-Octyldiphenylamin

ii) 4,4'-Di-tert-butyldiphenylamin

iii) 2,4,4'-Tris-tert-butyldiphenylamin, 20 bis 31 Gew.-% d) einer oder mehrerer der Verbindungen

i) 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphenylamin

ii) 2,2'- oder 2,4'-Di-tert-octyldiphenylamin

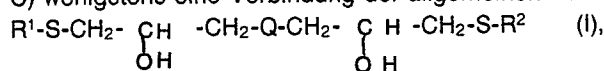
iii) 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin und 15 bis 29 Gew.-% e) der Verbindung

i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin oder der Verbindungen

i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin und

ii) 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyldiphenylamin, und

C) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



wobei R¹ und R² gleich oder verschieden sind und C₃- bis C₉-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder Pinan-10-yl bedeuten und Q -S-, -S-CH₂-S- oder -S-CH₂-CH₂-S- bedeuten, und die Komponenten B) und C) in einem gegenseitigen Gewichtsverhältnis von B) zu C) von 1 zu 0,6 bis 1 zu 6 vorliegen. Derartige Zusammensetzungen weisen eine gute Stabilität gegen oxidativen Abbau auf.

EP 0 398 215 A1

Schmierstoffzusammensetzungen

Die Erfindung betrifft neue Schmierstoffzusammensetzungen mit hoher Stabilität gegen oxidativen Abbau.

Schmierstoffen werden im allgemeinen verschiedene Zusatzstoffe zur Verbesserung ihrer Gebrauchseigenschaften beigegeben. Da Schmierstoffe zur Uebertragung grösserer Kräfte ein hohes Lasttragevermögen benötigen, werden diesen sogenannte Hochdruck- und Antiverschleiss-Additive zugesetzt, wodurch die sonst auftretenden Verschleisserscheinungen stark erniedrigt werden. Wenn andererseits z.B. Sauerstoff und Feuchtigkeit gleichzeitig auf eine Metalloberfläche einwirken, kann Korrosion auftreten, weshalb Korrosionsinhibitoren mit dem Ziel zugegeben werden, den Zutritt solcher Stoffe zur Metalloberfläche zu verhindern. Die beispielsweise bei erhöhter Temperatur verstärkt durch Luftsauerstoff eintretenden Oxidationsreaktionen in einem Schmierstoff können durch Zugabe von Antioxidantien unterbunden werden. Es ist bekannt, dass bestimmte Stoffe als Additive für Schmierstoffe eine Anzahl derartiger Eigenschaften in sich vereinigen können; sie werden als sogenannte Vielzweck-Additive bezeichnet. Solche Stoffe sind natürlich aus ökonomischen und praktischen Gründen sehr gefragt.

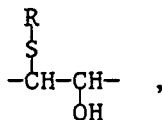
In Zusammensetzungen dieser Erfindung sind einige dieser Verbesserungen der Gebrauchseigenschaften verwirklicht.

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

Hierfür werden heute beispielsweise den Schmierölen Zusatzstoffe aus der Reihe der Diphenylamine, wie sie in der EP-A-0 149 422 beschrieben werden, zugesetzt.

Aus der EP-A-0 166 696 sind thiogruppenether-haltige Verbindungen bekannt, die ebenfalls den oxidativen Abbau der Schmierstoffe unterbinden und auch andere Eigenschaften eines Vielzweck-Additives auf sich vereinigen.

Aus der US 4,829,115 sind stabilisierte organische Materialien bekannt, enthaltend einen phenolischen und/oder aminischen Stabilisator sowie einen Synergisten mit einem Molekulargewicht über 400 und einem Strukturelement



wobei R z. B. Alkyl bedeutet, im Molekül.

Es wurden nun Schmierstoffe enthaltende Zusammensetzungen gefunden, die ganz herausragende Eigenschaften aufweisen und die sich in ihrem Wirkungsverhalten deutlich gegenüber vorbeschriebenen Zusammensetzungen abheben. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen weisen insbesondere verbesserte Eigenschaften bezüglich des oxidativen Abbaues auf und gewährleisten demzufolge eine hohe Lager- und Wirkungsstabilität.

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, enthaltend

A) einen Schmierstoff und wenigstens eine Komponente B), ausgewählt aus B1) ein Gemisch von Diphenylamin-Verbindungen enthaltend

1 bis 5 Gew.-% a) Diphenylamin

8 bis 18 Gew.-% b) 4-tert-Butyldiphenylamin

21 bis 31 Gew.-% c) einer oder mehrerer der Verbindungen

i) 4-tert-Octyldiphenylamin

ii) 4,4'-Di-tert-butyldiphenylamin

iii) 2,4,4'-Tris-tert-butyldiphenylamin, 20 bis 31 Gew.-% d) einer oder mehrerer der Verbindungen

i) 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphenylamin

ii) 2,2'- oder 2,4'-Di-tert-octyldiphenylamin

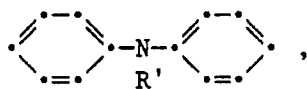
iii) 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin und 15 bis 29 Gew.-% e) der Verbindung

i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin oder der Verbindungen

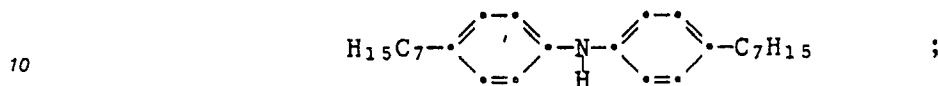
i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin und

ii) 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyldiphenylamin; B2) N-substituierte Diphenylamine der allgemeinen For-

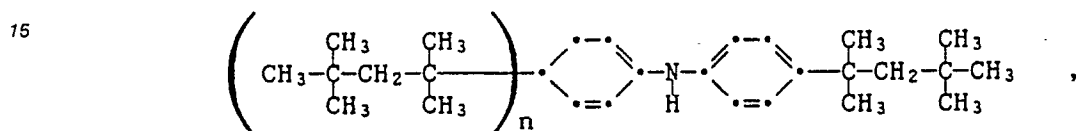
mel



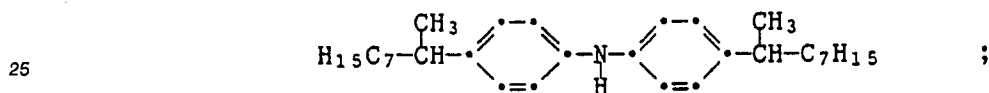
5 wobei R' = Methyl, Ethyl, Propyl oder Allyl bedeutet;
B3) eine Diphenylamin-Verbindung der Formel



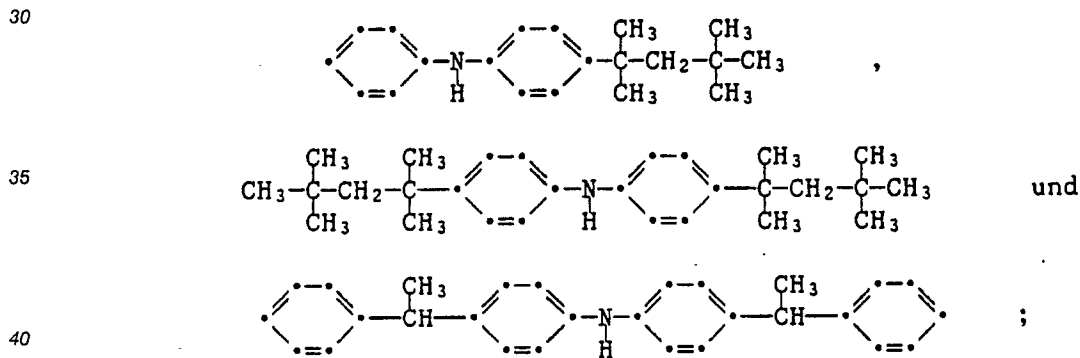
B4) Eine Diphenylamin-Verbindung der Formel



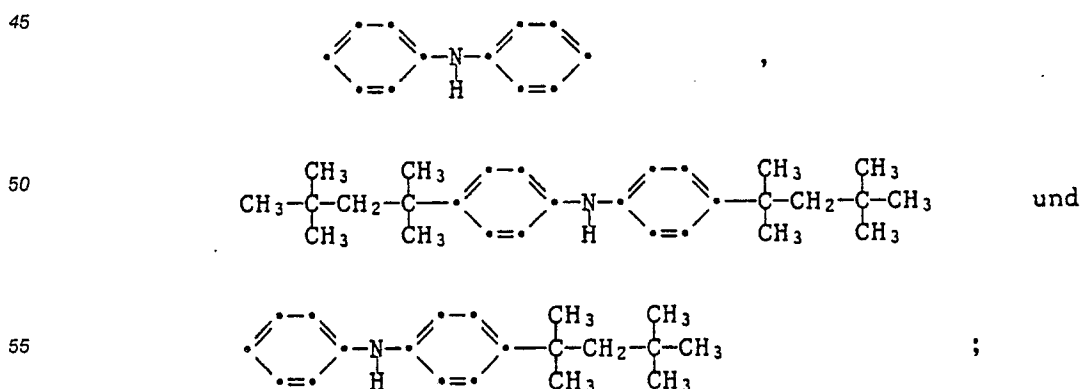
20 wobei n=0 oder 1 ist;
B5) eine Diphenylamin-Verbindung der Formel



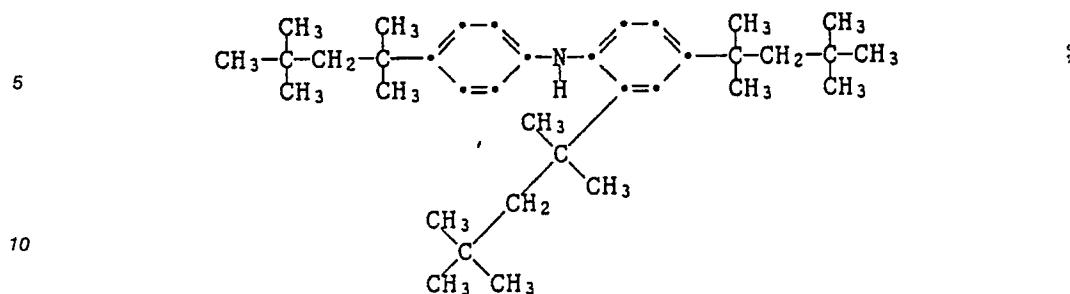
B6) ein Gemisch enthaltend Diphenylamin-Verbindungen der Formeln



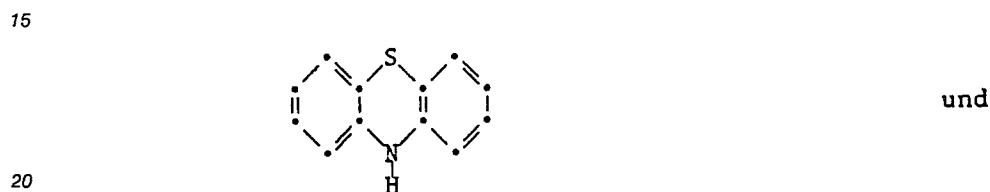
B7) ein Gemisch enthaltend Diphenylamin-Verbindungen der Formeln



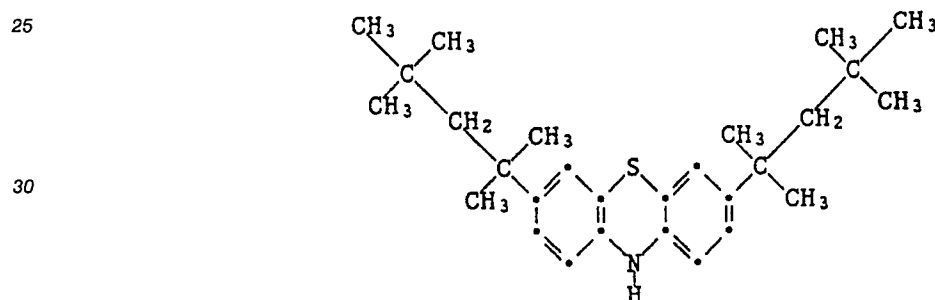
B8) eine Diphenylamin-Verbindung der Formel



B9) Phenothiazin der Formel



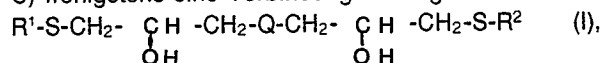
B10) 3,7-Di-tert-octylphenothiazin der Formel



35

und

C) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



40 wobei R¹ und R² gleich oder verschieden sind und C₃- bis C₉-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder Pinan-10-yl bedeuten und Q -S-, -S-CH₂-S- oder -S-CH₂-CH₂-S- bedeuten, und die Komponenten B) und C) in einem gegenseitigen Gewichtsverhältnis von B) zu C) von 1 zu 0,6 bis 1 zu 6 vorliegen.

Zweckmäßige Zusammensetzungen, wie beschrieben, enthalten

B1) ein Gemisch von Diphenylamin-Verbindungen, enthaltend:

45 1 bis 5 Gew.-% a) Diphenylamin

8 bis 18 Gew.-% b) 4-tert-Butyldiphenylamin

21 bis 31 Gew.-% c) einer oder mehrerer der Verbindungen

i) 4-tert-Octyldiphenylamin

ii) 4,4'-Di-tert-butyldiphenylamin

50 iii) 2,4,4'-Tris-tert-butyldiphenylamin, 20 bis 31 Gew.-% d) einer oder mehrerer der Verbindungen

i) 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphenylamin

ii) 2,2'- oder 2,4'-Di-tert-octyldiphenylamin

iii) 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin und 15 bis 29 Gew.-% e) der Verbindung

i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin oder der Verbindungen

55 i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin und

ii) 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyldiphenylamin, Als Schmierstoffe können die sogenannten Industrie-

schmierstoffe, welche die Gruppen der Turbinenöle, sowohl für Dampf- wie Gasturbinen, der Hydrauliköle oder der Kompressoröle umfassen, und die Schmieröle für Verbrennungskraftmaschinen angewendet

werden.

Als Schmieröle für Verbrennungskraftmaschinen werden die Schmieröle beschrieben, welche den Schmierkreislauf einer Verbrennungskraftmaschine aus dem Kurbelgehäuse oder Trockensumpf bedienen. Mit Verbrennungskraftmaschinen sind beispielsweise Hub- oder Drehkolbenmotoren mit Eigen- oder Fremd-
 5 zündung (Diesel- oder Ottoprinzip) gemeint.

Die in der Zusammensetzung enthaltene Komponente B) an sich, ist, in der Regel, auch bei Raumtemperatur flüssig und deshalb besonders zur Einarbeitung in Schmierstoffe, wie Industrieöle und Schmieröle für Verbrennungskraftmaschinen, geeignet.

Die Zusammensetzung des Diphenylamin-Gemisches B1) ist durch seine Herstellung (Umsetzung von
 10 Diphenylamin mit Diisobutylen) bestimmt, die weiter unten beschrieben wird. In den Fraktionen c), d) und e) sind jeweils die mit i) bezeichneten Verbindungen die Hauptkomponenten. Der bevorzugte Gehalt an Fraktion e) ist 15 bis 29 Gew.-%.

Das Gemisch von Diphenylamin-Verbindungen B1), wie oben beschrieben und beispielsweise enthalten in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen, ist beispielsweise erhältlich durch Reaktion von Diphenyl-
 15 lamin mit Diisobutylen, wobei die Reaktion von Diphenylamin mit einem Ueberschuss an Diisobutylen in Anwesenheit eines aktiven Tonerde-Katalysators durchgeführt wird, die Konzentration an Diisobutylen über die Reaktionsdauer im wesentlichen konstant gehalten wird, die Reaktionstemperatur mindestens 160 °C beträgt, die Reaktion solange durchgeführt wird bis der Gehalt an 4,4'-Di-tert.-octyldiphenylamin, bezogen auf die Reaktionsmasse ohne Katalysator, unter 30 Gew.-%, vorzugsweise unter 25 Gew.-%, und der Gehalt
 20 an Diphenylamin unter 5 Gew.-% liegen, der Katalysator und nicht umgesetztes Diisobutylen entfernt werden und das entstehende flüssige Produkt isoliert wird.

Das Verfahren an sich ist ausführlich in der EP-A-0 149 422 beschrieben.

Die wichtigsten Verfahrensschritte zeichnen sich beispielsweise dadurch aus, dass die Reaktion zweckmässig durch Einfüllen des Diphenylamins und des Katalysators in das Reaktionsgefäss und durch
 25 Aufheizen der Mischung auf mindestens 160 °C, vorzugsweise auf mindestens 165 °C, und vorzugsweise unter Rühren durchgeführt wird. Darauf kann Diisobutylen so zum heissen Gemisch von Diphenylamin und Katalysator zudosiert werden, dass die Temperatur des Gemischs nicht unter 160 °C, vorzugsweise nicht unter 165 °C, absinkt.

Unter Wärmezufuhr und Rühren wird die Temperatur auf mindestens 160 °C gehalten unter häufiger
 30 Probenahme bis das Produkt, ohne Katalysator, weniger als 30 Gew.-% an 4,4'-Di-tert.-octyldiphenylamin und weniger als 10 Gew.-% an Diphenylamin enthält.

Die Temperatur, bei der das erfindungsgemässe Verfahren durchgeführt wird, beträgt mindestens 160 °C, kann aber beträchtlich höher sein, z.B. bis 250 °C.

Um das Abbaurisiko zu vermindern, liegt das übliche Temperaturmaximum ungefähr bei 190 °C.

Die Zeit, über die das Diisobutylen zum heissen Gemisch von Diphenylamin und Katalysator zugege-
 35 ben werden kann, kann abhängig von der Reaktionstemperatur in einem grossen Bereich schwanken, liegt aber üblicherweise innerhalb von 3-30 Stunden.

Das Molverhältnis von Diphenylamin zu Diisobutylen kann über einen weiten Bereich variieren, wird aber bevorzugt im Bereich von 1:1,11 bis 1:2,5, besonders bevorzugt 1:1,3 bis 1:1,75 gehalten, um die
 40 Kosten für Ausgangsmaterial zu vermindern und um die Zugabezeit von Diisobutylen möglichst klein zu halten.

Die Rückgewinnung des Katalysators erfolgt zweckmässigerweise durch Vakuumfiltration des heissen Reaktionsgemischs. Die Rückgewinnung von überschüssigem Diisobutylen kann leicht durch Vakuumdestil-
 45 lation des Reaktionsgemischs erfolgen.

Der im erfindungsgemässen Verfahren verwendete aktive Tonerde-Katalysator weist vorzugsweise einen freien Feuchtigkeitsgehalt von unter 10 Gew. %, besonders bevorzugt einen solchen von unter 5 Gew.-%
 auf.

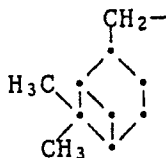
Im Handel erhältlichen Katalysatoren, welche sich als wirksam erweisen, sind z.B. Fulcat® 14, Fulmont® 700C, Fulmont® 237, Katalysator K-10 (Süd-Chemie) und bevorzugt Fulcat® 22B (eine mit
 50 Schwefelsäure aktivierte Tonerde). Die Fulcat und Fulmont Katalysatoren sind im Handel von Laporte Industries erhältlich.

Ein besonders bevorzugtes Diphenylamin-Gemisch B1) enthält 3,2 % Diphenylamin, 13,2 % Mono-t-butyl-
 55 diphenylamine, 25,3 % Mono-t-octyldiphenylamine und Di-t-butyl-diphenylamine, 24,2 % t-Butyl-t-octyldiphenylamine, 24,3 % Di-t-octyldiphenylamine und andere höher alkylierte Diphenylamine, wobei der Gehalt an 4,4'-Di-t-octyldiphenylamin 18,2 % beträgt, und weitere kleinere Mengen an Diphenylaminen mit teilweise modifizierten Seitenketten und Polymeren auf 100 %.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthalten C) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, wie vorstehend beschrieben.

R¹ und R² in Formel I stellen, unabhängig voneinander, eine Alkylgruppe mit 3 bis 9 C-Atomen dar und es kann sich beispielsweise um Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, 1-Methylheptyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, Nonyl oder tert.-Nonyl handeln.

Stellt R¹ und R² in Formel I, unabhängig voneinander, eine C₅-C₁₀-Cycloalkyl dar, so sind Beispiele dafür Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl. Bevorzugt ist Cyclohexyl. Eine weitere bevorzugte Gruppe ist das Pinan-10-yl der Formel

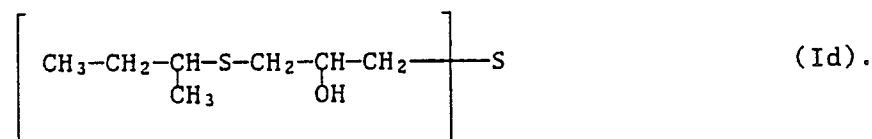
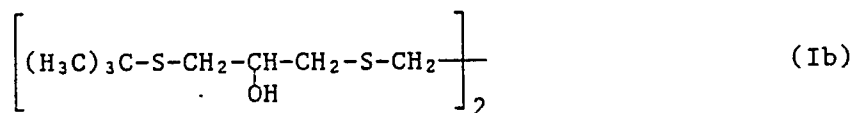
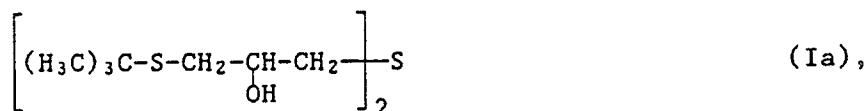


Bevorzugte Verbindungen der Formel I weisen für R¹ und R² tert.-C₄-tert.-C₇-Alkylgruppen oder C₅- oder C₆-Cycloalkyl auf.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R¹ und R² tert.-Butyl oder tert.-Nonyl oder Cyclohexyl bedeuten.

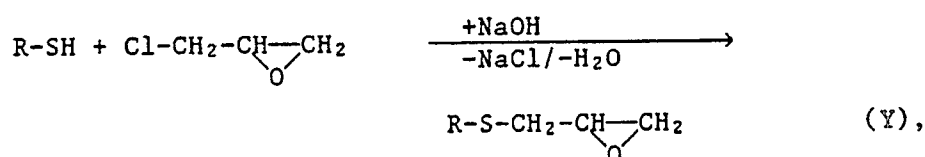
Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, worin Q -S- oder -S-CH₂-CH₂-S- darstellt.

Ganz besonders bevorzugt sind in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen die Verbindungen der Formel I



Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt nach an sich bekannter Weise. Sie sind z.B. auch in der europäischen Patentanmeldung Nr. 0349 483 beschrieben.

Die Herstellung der als Zwischenprodukt für die Verbindungen der Formel I dienenden Alkyl-thiaglycidylether geschieht auf folgende Weise:



wobei der Substituent R die bereits angegebene Bedeutung für R¹ oder R² hat. Besonders vorteilhaft für

diese Umsetzung ist die Verwendung eines Phasentransfer-Katalysators, wie z.B. Tetrabutylammoniumchlorid. Die Herstellung von Alkyl-thiaglycidylethern ist auch in US-A-2 965 652, US-A-2 731 437 und BE-A-609 375 beschrieben.

Die Alkyl-thiaglycidylether der Formel Y lassen sich dann beispielsweise mit Natriumhydrogensulfid zu Verbindungen vom Typ der Formel Ia oder Ic umsetzen. Verbindungen vom Typ der Formel Ib sind beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von Verbindungen der Formel Y mit 1,2-Dimercaptoethan.

Bevorzugt werden erfindungsgemässe Zusammensetzungen, enthaltend die Komponenten B) und C), in einem gegenseitigen Gewichts-Verhältnis von B) zu c) von 1 zu 0,6 bis 1 zu 3, insbesondere von 1 zu 1,8 bis 1 zu 2,2.

Zweckmässige Zusammensetzungen nach der Erfindung enthalten als Schmierstoff A) ein Industrieöl oder ein Schmieröl für Verbrennungskraftmaschinen.

Besonders zweckmässige Zusammensetzungen nach der Erfindung enthalten A) ein Industrieöl und wenigstens eine Komponente B) ausgewählt aus den Komponenten B1) bis B10), wie vorbeschrieben, und C) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, wie vorbeschrieben.

Vorzugsweise Zusammensetzungen nach der Erfindung enthalten

A) ein Industrieöl

B1) ein Gemisch aus Diphenylamin-Verbindungen, wie vorbeschrieben, und

C) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, wie vorbeschrieben.

Derartige Zusammensetzungen sind besonders geeignet für die Verwendung in Turbinen, in hydraulischen Systemen oder für Kompressoren.

Andere besonders zweckmässige Zusammensetzungen nach der Erfindung enthalten A) ein Schmieröl für Verbrennungskraftmaschinen, wenigstens eine Komponente B) ausgewählt aus den Komponenten B1) bis B10), wie vorbeschrieben, C) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, wie vorbeschrieben, und D) mindestens eine Verbindung der Formel II, wie nachstehend erwähnt.

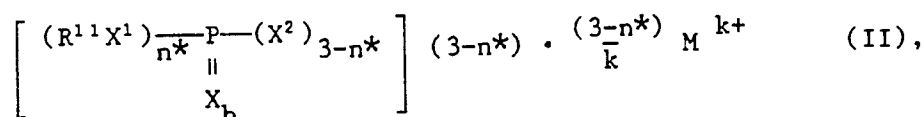
Andere bevorzugte Zusammensetzungen nach vorliegender Erfindung enthalten

A) ein Schmieröl für Verbrennungskraftmaschinen,

B1) ein Gemisch aus Diphenylaminverbindungen, wie vorbeschrieben,

C) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, wie vorbeschrieben, und

D) mindestens eine Verbindung der Formel II,



worin x, X¹ und X² unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel sind; R¹¹ C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkyl, das durch -O-, -S- oder -C(O)O- unterbrochen ist; unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₅-C₁₂-Cycloalkyl, das durch C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, oder C₇-C₁₃-Aralkyl darstellt, n* die Zahlen 1 oder 2, k die Zahlen 1 oder 2 und b die Zahlen 0 oder 1 bedeuten, wobei im Falle von n* gleich 2 die Reste R¹¹ gleich oder verschieden sind oder zwei Reste R¹¹ zusammen mit den zwei Heteroatomen X¹ und dem P-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden;

weiter worin M ein k-wertiges Metallkation darstellt, mit der Massgabe, dass, wenn n* gleich 1 und k gleich 1 ist, zwei verschiedene Reste M möglich sind. Diese letzteren Zusammensetzungen sind besonders geeignet für die Verwendung als Schmierstoff für Verbrennungskraftmaschinen.

Stellt R¹¹ C₁-C₁₂-Alkyl dar, so handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl.

Stellt R¹¹ C₂-C₁₂-Alkyl dar, das durch -O-, -S- oder -C(O)O- unterbrochen ist, so kann das Heteroatom bzw. die C(O)O-Gruppe sich in jeder möglichen Position befinden, und der C₂-C₁₂-Alkylrest kann einfach oder mehrfach unterbrochen sein, wobei die Unterbrechung sowohl durch gleiche oder verschiedene Heteroatome als auch durch C(O)O-Gruppen erfolgen kann. Bevorzugt ist eine Unterbrechung.

Stellt R¹¹ durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Phenyl bzw. Naphthyl dar, so können der Phenyl- bzw. Naphthylrest ein- oder mehrfach, bevorzugt jedoch ein- bis zweifach substituiert sein; bei C₁-C₁₂-Alkyl handelt es sich beispielsweise um Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, geradkettiges oder verzweigtes Nonyl oder Dodecyl.

Stellt R¹¹ C₅-C₁₂-Cycloalkyl dar, so handelt es sich beispielsweise um Cyclopentyl, Cyclohexyl,

Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl, vorzugsweise um Cyclohexyl.

Stellt R^{11} durch C_1 - C_4 substituiertes C_5 - C_{12} -Cycloalkyl dar, so kann es sich um einfache oder mehrfache Substitution, bevorzugt jedoch um einfache Substitution, handeln; wie beispielsweise um

5 Methylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl oder Propylcyclopentyl.

Stellt R^{11} C_7 - C_{13} -Aralkyl dar, so handelt es sich beispielsweise um Benzyl, 1-oder 2-Phenethyl, 3-Phenylpropyl, α,α -Dimethylbenzyl, 2-Phenylisopropyl, 2-Phenylhexyl, Benzhydryl oder Naphthylmethyl, vorzugsweise jedoch um Benzyl.

Stellt M ein k-wertiges Metallkation dar, so handelt es sich, im Falle von k gleich 1, z.B. um $Li^{\oplus}$, $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$ und, im Falle von k gleich 2, z.B. um $Mg^{2\oplus}$, $Ca^{2\oplus}$, $Ba^{2\oplus}$, $Zn^{2\oplus}$. Bevorzugtes Metallkation M ist jedoch $Zn^{2\oplus}$.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform stellen Zusammensetzungen dar, worin in den Verbindungen der Formel II R^{11} C_1 - C_{12} -Alkyl, das gegebenenfalls durch -O-, -S- oder -C(O)O-, unterbrochen ist, oder unsubstituiertes oder durch C_1 - C_{12} -Alkyl, insbesondere C_8 - C_{12} -Alkyl, substituiertes Phenyl oder Naphthyl; 15 Cyclohexyl oder Benzyl bedeutet, wobei R^{11} bevorzugt C_3 - C_{12} -Alkyl, das gegebenenfalls durch -C(O)O- unterbrochen ist, oder Phenyl bzw. Nonylphenyl ist.

Auch von Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel II X Sauerstoff bedeutet, weiter solche, worin in den Verbindungen der Formel II X^1 und X^2 Sauerstoff bedeuten, oder solche, worin in den Verbindungen der Formel II X und X^2 Schwefel und X^1 Sauerstoff bedeuten.

20 Weiter von Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel II M Zn^{2+} bedeutet.

Von besonderem Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel II X und X^2 Schwefel, X^1 Sauerstoff, R^{11} C_3 - C_8 -Alkyl, $n^* = 2$ und M Zn^{2+} bedeuten.

Von zusätzlichem Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel II X 25 Schwefel bedeutet, weiter solche, worin in den Verbindungen der Formel II X Schwefel und X^1 und X^2 Sauerstoff bedeuten; oder solche, worin in den Verbindungen der Formel II X Sauerstoff und X^1 und X^2 Schwefel bedeuten.

Die Herstellung der Phosphorverbindungen ist beispielsweise in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Band 12, Teil 2, 4. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1964, auf den Seiten 53-77, 143- 30 210, 226-274, 299-376 sowie 587-748 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel II nach vorliegender Erfindung können vorteilhaft einem Schmieröl für Verbrennungskraftmaschinen zugegeben werden, wie oben erwähnt. Die Verwendung der Verbindungen der Formel II in Schmierstoffen allgemein und in Industrieölen im speziellen, ist ohne weiteres möglich, sehr oft aber, wegen anders gearteter Belastung solcher Öle, nicht notwendig.

35 Die Komponenten B), demnach die Verbindungen oder Gemische, die mit B1) bis B10) benannt sind, allein oder in einem Gemisch untereinander, C) Verbindungen der Formel I und gegebenenfalls D), Verbindungen der Formel II, werden dem jeweiligen Schmierstoff A) beispielsweise insgesamt in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, zweckmässig in einer Menge von 0,03 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf 40 die fertige Schmierstoffzusammensetzung, zugesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist eine Menge von 0,5 bis 0,75 Gew.-% an Verbindungen B) und C) zusammen, bezogen auf die fertige Schmierstoffzusammensetzung. Ganz besonders bevorzugt ist auch eine Menge von 1,25 bis 1,5 Gew.-% an Verbindungen B), C) und D), bezogen auf die fertige Schmierstoffzusammensetzung.

Die Mengenverhältnisse zwischen B) und C) sind oben erwähnt. Wird gegebenenfalls D), eine 45 Verbindung der Formel II, angewendet, so beträgt das Mengenverhältnis [B) + C)] zu D) beispielsweise 10 zu 1 bis 0,5 zu 1, bevorzugt 2 zu 1 bis 0,6 zu 1.

Ganz besonders bevorzugt ist auch eine Menge von 0,5 bis 0,75 Gew.-% an Verbindungen B) und C) zusammen, bei einem Gehalt an Verbindung D) der Formel II von 0,75 Gew.-%, bezogen auf die fertige Schmierstoffzusammensetzung.

50 Die Zusätze B), C) und D) können dem Schmierstoff auf an sich bekannte Weise beigemischt werden. Die Verbindungen sind beispielsweise in Öl gut löslich. Es ist auch möglich, einen sogenannten Masterbatch herzustellen, der nach Massgabe des Verbrauchs auf Einsatzkonzentrationen mit dem entsprechenden Schmierstoff verdünnt werden kann.

Die in Frage kommenden Schmierstoffe basieren beispielsweise auf mineralischen oder synthetischen 55 Ölen oder Mischungen davon. Die Schmierstoffe sind dem Fachmann geläufig und in der einschlägigen Fachliteratur, wie beispielsweise in Dieter Klamann, "Schmierstoffe und verwandte Produkte" (Verlag Chemie, Weinheim, 1982), in Schewe-Kobek, "Das Schmiermittel-Taschenbuch" (Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1974) und in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Bd. 13, Seiten 85-94 (Verlag

Chemie, Weinheim, 1977) beschrieben.

Die Schmierstoffe sind insbesondere Oele. Fette, beispielsweise basierend auf einem Mineralöl, können aber mitumfasst sein.

Die Mineralöle basieren insbesondere auf Kohlenwasserstoffverbindungen.

5 Beispiele von synthetischen Schmierstoffen umfassen Schmierstoffe auf der Basis der aliphatischen oder aromatischen Carboxylester, der polymeren Ester, der Polyalkylenoxide, der Phosphorsäureester, der Poly- α -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-
 10 tricaprylat oder Gemische davon, eines Tetraesters von Pentaerythrit mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, 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, sowie deren Mischungen mit Wasser.

Die Schmierstoffe können zusätzlich andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um die Grundeigenschaften derselben noch weiter zu verbessern. Dazu gehören weitere Antioxidantien, Metalldeaktivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunktniedriger, Dispergiermittel, Detergentien und weitere Verschleisschutz-Additive.

20

Beispiele für phenolische Antioxidantien

25 1. Alkylierte Monophenole

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.
 30

2. Alkylierte Hydrochinone

35 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol.

3. Hydroxylierte Thiodiphenylether

40

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).

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], 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, Ethylen-glycol-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-methyl-phenyl]-terephthalat.
 50
 55

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-di-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester, Calcium-salz.

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, Diethylenglycol, Octadecanol, Triethylenglycol, 1,6-Hexandiol, Pentaerythrit, Neopentylglycol, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Thiodiethylenglycol, Bis-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.

20

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-hydroxyethyl-isocyanurat, Thiodiethylenglycol, Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.

25

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)-hydrazin.

35

Beispiele für aminische Antioxidantien:

N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4-methoxy-phenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 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, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, N-Allyl-phenothiazin.

50

Beispiele für weitere Antioxidantien:

55

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:

Triazole, Benztriazole und deren Derivate, Tolutriazole und deren Derivate, 2-Mercaptobenzthiazol, 2-Mercaptobenztriazol, 2,5-Dimercaptobenztriazol, 2,5-Dimercaptobenzthiadiazol, 5,5'-Methylenbisbenztriazol, 4,5,6,7-Tetrahydrobenztriazol, Salicyliden-propylendiamin, 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-Nonylphenoxy-essigsäure.

b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:

I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Amin-Salze von organischen und anorganischen Säuren, z.B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate.

II. Heterocyclische Verbindungen, z.B.:

Substituierte Imidazoline und Oxazoline.

c) Phosphorhaltige Verbindungen, z.B.:

Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern oder Phosphonsäurepartialestern.

d) Schwefelhaltige Verbindungen, z.B.:

Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate.

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:

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, Tritolyl-phosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldi- und tri-sulfide, Triphenylphosphorothionate, Diethanolaminomethyltolyltriazol, Di(2-ethylhexyl)aminomethyltolyltriazol.

Vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung des obenerwähnten Gemisches aus wenigstens einer Komponente B) und wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I als Antioxidans in Schmierstoffen.

Die bevorzugten Gemische, gegebenenfalls zusammen mit wenigstens einer Verbindung der Formel II, führen sinngemäss zu bevorzugten Verwendungen.

Die nachfolgenden Beispiele führen die Erfindung weiter aus. Alle Angaben in Teilen oder Prozents beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

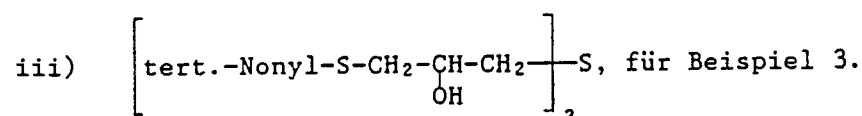
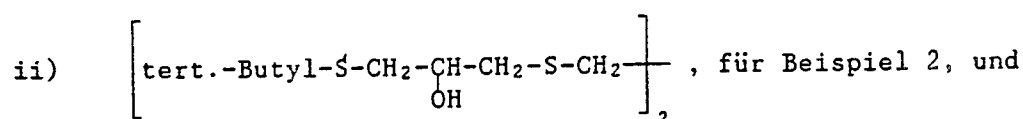
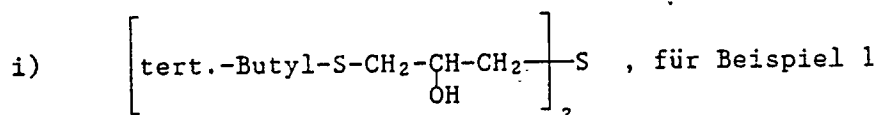
Beispiele 1-3:

Es werden verschiedene Zusammensetzungen, enthaltend A) ein Basisöl des Typs AARG 51

[formuliertes 15W-50 Motorenöl mit einer Konzentration an Zinkdialkyldithiophosphat von 0,75 %, Phosphorgehalt 0,06 %], bestimmte Konzentrationen (B1) der Komponenten des Gemisches von Diphenylamin-Verbindungen und (C) einer Verbindung der Formel I zubereitet.

Das Diphenylamin-Gemisch (B1) für alle drei Beispiele enthält 3,2 % Diphenylamin, 13,2 % Mono-t-butyldiphenylamine, 25,3 % Mono-t-octyldiphenylamine und Di-t-butyldiphenylamine, 24,2 % t-Butyl-t-octyldiphenylamine, 24,3 % Di-t-octyldiphenylamine und andere höher alkylierte Diphenylamine, wobei der Gehalt an 4,4-Di-t-octyldiphenylamin 18,2 % beträgt, und weitere kleinere Mengen an Diphenylaminen mit teilweise modifizierten Seitenketten und Polymeren auf 100 %.

Die Verbindungen (C) der Formel I sind



Die Herstellung der Verbindungen (i) bis (iii) ist vorstehend beschrieben.

Die zubereiteten Oelformulierungen werden dem TFOUT-Test zur Prüfung auf die Stabilisierung gegen Oxidation zugeführt.

(TFOUT-Test ASTM D 4742: Thin-Film Oxygen Uptake Test, National Bureau of Standards (NBS), Washington D.C. USA)

Dieser Test ist eine modifizierte Version des "Rotary Bomb Oxidationstests für Mineralöle" (RBOT) (ASTM D 2272). Er wird genau beschrieben in "C.S. Ku und S.M. Hsu, A Thin-Film Oxygen Uptake Test for the Evaluation of Automotive Crankcase Lubricants, Lubrication Engineering, Vol. 40 (2), 75-83 (1984)". Beim TFOUT-Test wird das zu prüfende Öl (1,5 g) in einem Glas, das sich in einem Stahlbehälter (Bombe) befindet, in Gegenwart von 2 % Wasser, einer flüssigen oxidierten, nitrierten Fraktion eines Motorenbenzins als Katalysator (4 % Einsatzkonzentration) und eines flüssigen Metallnaphthenates als weiterem Katalysator (4 % Einsatzkonzentration) (das Wasser und die beiden flüssigen Katalysatorsubstanzen sind unter der No. Standard Reference Material 1817 vom National Bureau of Standards (NBS) mit Analysen-Zertifikat erhältlich) bei einem Sauerstoffdruck von 6,3 bar (90 psi) beaufschlagt (Sauerstoffvolumen 65 ml). Die Bombe rotiert in Schräglage mit 100 U/Min. in einem Flüssigkeitsbad von 160 °C. Die Schräglage und die Rotation bewirken eine filmartige Verteilung des Öles auf der Mantelfläche des Glasbehälters.

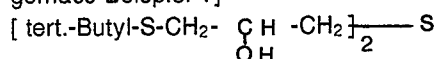
Nach einer gewissen Induktionszeit beginnt das Öl unter diesen Bedingungen zu oxidieren. Die Oxidation bewirkt einen Sauerstoffverbrauch, der in einem deutlichen Druckabfall sichtbar wird. Die Zeit bis zum Beginn der Oxidation in Minuten, die sogenannte Induktionszeit, wird als Maß für die Oxidationsstabilität genommen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Messresultate festgehalten. Die Mengenangaben in Gewichtsprozenten für die Additive (B1) und (C) beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Beispiel	Additiv-Gemisch:		TFOUT min.
	(B1) Diphenylamin-Gemisch	(C) Verbindung der Formel I	
Vergleich	-	-	44
1	0,25 %	0,5 % an i)	178
2	0,25 %	0,5 % an ii)	193
3	0,25 %	0,5 % an iii)	147

Beispiel 4 (Vergleich) und 5:

Zwei Zusammensetzungen enthaltend ein Öl des Typs XE9 [ein ISO VG32 Mineralöl der Firma EXXON, vertrieben unter der Bezeichnung EXXON 1243, enthaltend 4,5 % CA, 60,5 % CP, 35 % CN und 0,19 % S], enthaltend eine an sich bekannte Mischung von Additiven aus 0,075 % (Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung) 2,6-Di-tert.-butylphenol als Antioxidans, 0,025 % eines Alkenylbernsteinsäure-Teilesters als Korrosionsinhibitor und 0,025 % eines Benztriazols als Kupfermetall-desaktivator, werden einmal mit 0,025 % Diphenylamin-Gemisch (B1) gemäss Beispiel 1 und einmal mit 0,025 % Diphenylamin-Gemisch (B1) gemäss Beispiel 1 und 0,015 % einer Verbindung (C) der Formel I (i), gemäss Beispiel 1]



hergestellt und dem TOST-LIFE-Test unterzogen.

TOST-LIFE-Test, Oxidationscharakteristika von Mineralöl (ASTM D 943/DIN 51587/1P 157).

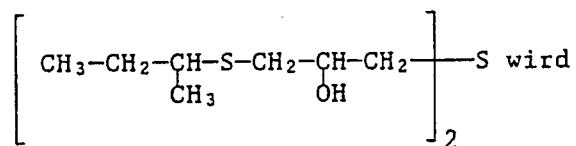
Die zu testende Zusammensetzung wird in Gegenwart von Wasser, Sauerstoff, einem Eisen-Kupferkatalysator und dem Stabilisator auf 95 °C erwärmt. Beträgt der Säurewert TAN (in mg KOH-Verbrauch pro g Testöl) 2 mg KOH/g, wird der Test abgebrochen und die Zeit in Stunden vom Beginn des Testes bis zum Erreichen des genannten TAN-Wertes bestimmt.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Messwerte für die beiden vorbeschriebenen Zusammensetzungen

Beispiel	(B1) Diphenylamin-Gemisch	(C) Verbindung der Formel I i)	TOST-LIFE (Stunden)
Vergleich nur Basisöl	-	-	150
4 (Vergleich)	0,025 %	-	800
5	0,025 %	0,015 %	3300

Beispiel 6:

Eine Zusammensetzung, enthaltend A) ein Basisöl des Typs AARG 51 (formuliertes Motorenöl mit einer Konzentration an Zinkdialkyldithiophosphat von 0,75 %, Phosphorgehalt 0,06 %), 0,50 Gew.-% (B1) der Komponenten des Gemisches von Diphenylamin-Verbindungen gemäss Beispielen 1-3 und 0,25 Gew.-% (C) einer Verbindung der Formel

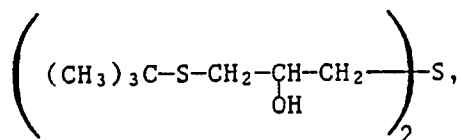


dem TFOUT-Test ASTM D 4742 zugeführt.

Es resultiert ein TFOUT-Wert von 207 min.

Beispiele 7-9:

Die Zusammensetzungen, enthaltend (A) ein Öl des Types AARG 51 [formuliertes Motorenöl mit 0,75 Gew.-% Zinkdialkylkthiophosphat (Phosphorgehalt 0,06 Gew.-%)], jeweils 0,25 Gew.-% verschiedener Verbindungen der Reihe (B) und 0,5 Gew.-% (C), einer Verbindung der Formel



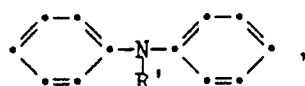
werden dem TFOUT-Test ASTM D 4742 unterzogen.

Nachfolgende Tabelle gibt die Messwerte wieder:

Bei- spiel	Additiv-Gemisch:		TF- OUT Min
	(B) 0,25 Gew.-%	(C) 0,5 Gew.-%	
7		$\left((\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \right)_2-\text{S}$	177
8			172
9			153

Ansprüche

1. Zusammensetzungen, enthaltend
- A) einen Schmierstoff und wenigstens eine Komponente B), ausgewählt aus B1) ein Gemisch von
- 5 Diphenylamin-Verbindungen enthaltend
- 1 bis 5 Gew.-% a) Diphenylamin
- 8 bis 18 Gew.-% b) 4-tert-Butyldiphenylamin
- 21 bis 31 Gew.-% c) einer oder mehrerer der Verbindungen
- i) 4-tert-Octyldiphenylamin
- 10 ii) 4,4'-Di-tert-butyldiphenylamin
- iii) 2,4,4'-Tris-tert-butyldiphenylamin,
- 20 bis 31 Gew.-% d) einer oder mehrerer der Verbindungen
- i) 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphenylamin
- ii) 2,2'- oder 2,4'-Di-tert-octyldiphenylamin
- 15 iii) 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin und
- 15 bis 29 Gew.-% e) der Verbindung
- i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin oder der Verbindungen
- i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin und
- ii) 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyldiphenylamin;
- 20 B2) N-substituierte Diphenylamine der allgemeinen Formel



25

wobei R' = Methyl, Ethyl, Propyl oder Allyl bedeutet;

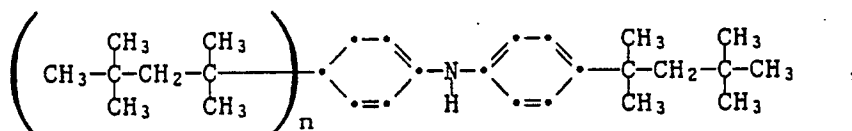
B3) eine Diphenylamin-Verbindung der Formel

30



35

B4) eine Diphenylamin Verbindung der Formel

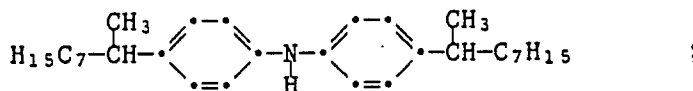


40

wobei n = 0 oder 1 ist;

B5) eine Diphenylamin-Verbindung der Formel

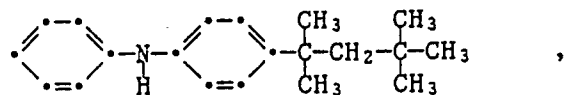
45



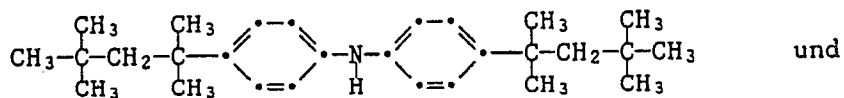
50

B6) ein Gemisch von Diphenylamin-Verbindungen der Formeln

55



5

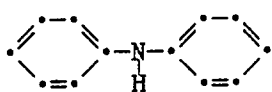


10



B7) ein Gemisch von Diphenylaminverbindungen der Formeln

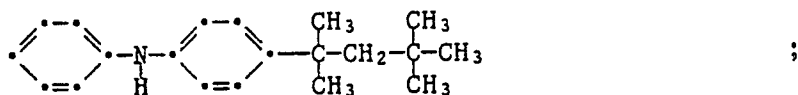
15



20

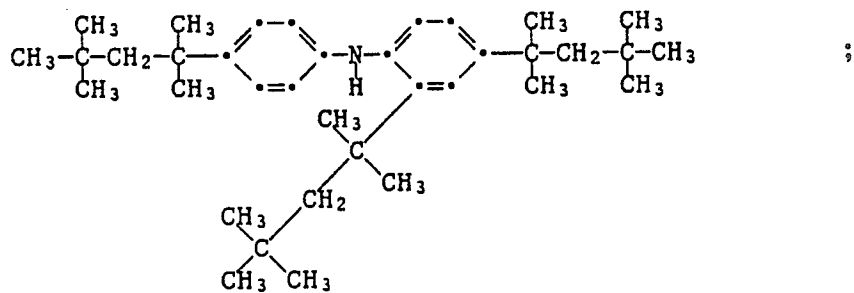


25



B8) eine Diphenylamino-Verbindung der Formel

30

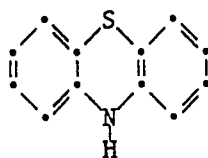


35

40

B9) Phenothiazin der Formel

45

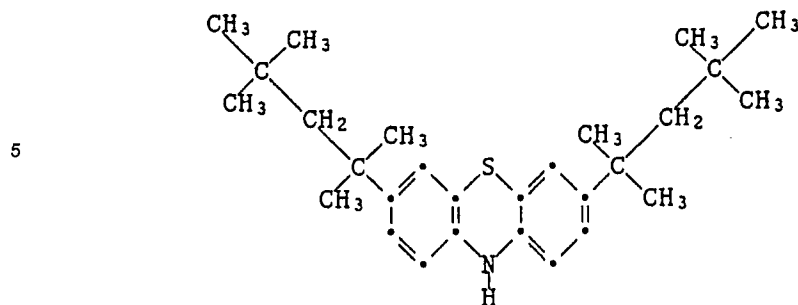


50

und

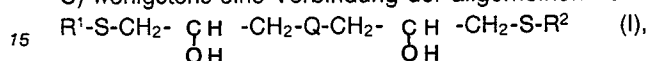
B10) 3,7-Di-tert-octylphenothiazin der Formel

55



und

C) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und C_3 - bis C_9 -Alkyl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl oder Pinan-10-yl bedeuten und Q -S-, -S- CH_2 -S- oder -S- CH_2 - CH_2 -S- bedeuten, und die Komponenten B) und C) in einem gegenseitigen Gewichtsverhältnis von B) zu C) von 1 zu 0,6 bis 1 zu 6 vorliegen.

20 2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend

A) einen Schmierstoff

und

B1) ein Gemisch von Diphenylamin-Verbindungen enthaltend

1 bis 5 Gew.-% a) Diphenylamin

25 8 bis 18 Gew.-% b) 4-tert-Butyldiphenylamin

21 bis 31 Gew.-% c) einer oder mehrerer der Verbindungen

i) 4-tert-Octyldiphenylamin

ii) 4,4'-Di-tert-butyldiphenylamin

iii) 2,4,4'-Tris-tert-butyldiphenylamin,

30 20 bis 31 Gew.-% d) einer oder mehrerer der Verbindungen

i) 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphenylamin

ii) 2,2'- oder 2,4'-Di-tert-octyldiphenylamin

iii) 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin und

15 bis 29 Gew.-% e) der Verbindung

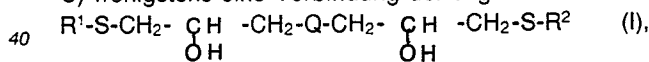
35 i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin oder der Verbindungen

i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin und

ii) 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyldiphenylamin,

und

C) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und C_3 - bis C_9 -Alkyl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl oder Pinan-10-yl bedeuten und Q -S-, -S- CH_2 -S- oder -S- CH_2 - CH_2 -S- bedeuten, und die Komponenten B1) und C) in einem gegenseitigen Gewichtsverhältnis von B1) zu C) von 1 zu 0,6 bis 1 zu 6 vorliegen.

45 3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der allgemeinen Formel I, worin R^1 und R^2 tert.- C_4 bis tert.- C_7 -Alkyl oder C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl darstellen.

4. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der allgemeinen Formel I, worin Q -S- oder -S- CH_2 - CH_2 -S- darstellt.

5. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, worin die Komponenten B) und C) in einem gegenseitigen Gewichts-Verhältnis von B) zu C) von 1 zu 1,8 bis 1 zu 2,2 vorliegen.

50 6. Zusammensetzungen nach Anspruch 2, worin das Gemisch aus Diphenylaminverbindungen B1) erhältlich ist durch Reaktion von Diphenylamin mit Diisobutylen, wobei die Reaktion von Diphenylamin mit einem Ueberschuss an Diisobutylen in Anwesenheit eines aktiven Tonerdekatalysators durchgeführt wird, die Konzentration an Diisobutylen über die Reaktionsdauer im wesentlichen konstant gehalten wird, die Reaktionstemperatur mindestens 160°C beträgt, die Reaktion solange durchgeführt wird, bis der Gehalt an 4,4'-Ditert-octyldiphenylamin, bezogen auf die Reaktionsmasse ohne Katalysator, unter 30 Gew.-% und der Gehalt an Diphenylamin unter 5 Gew.-% liegen, der Katalysator und nicht umgesetztes Diisobutylen entfernt werden und das entstehende flüssige Produkt isoliert wird.

55

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Schmierstoff A) ein Industrieöl oder ein Schmieröl für Verbrennungskraftmaschinen.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend

A) ein Industrieöl,

5 B1) ein Gemisch aus Diphenylamin-Verbindungen und

C) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I.

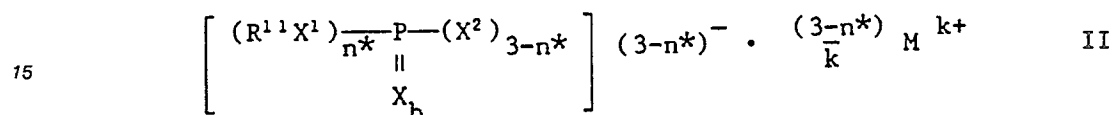
9. Zusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend

A) ein Schmieröl für Verbrennungskraftmaschinen,

B1) ein Gemisch aus Diphenylamin-Verbindungen,

10 C) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I und

D) mindestens eine Verbindung der Formel II,



20 worin X, X¹ und X² unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel sind; R¹¹ C₁-C₁₂-Alkyl oder C₂-C₁₂-Alkyl, das durch -O-, -S- oder -C(O)O-unterbrochen ist; unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₅-C₁₂-Cycloalkyl, das durch C₁-C₄-Alkyl substituiert ist; oder C₇-C₁₃-Aralkyl bedeutet, n* die Zahlen 1 oder 2, k die Zahlen 1 oder 2 und b die Zahlen 0 oder 1 bedeuten, wobei im Falle von n* gleich 2, die Reste R¹¹ gleich oder verschieden sind oder zwei Reste R¹¹ zusammen mit den zwei Heteroatomen X¹ und dem P-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-

25 gliedrigen Ring bilden; und worin M ein k-wertiges Metallkation darstellt, mit der Massgabe, dass, wenn n* gleich 1 und k gleich 1 ist, zwei verschiedene Reste M möglich sind.

10. Zusammensetzungen nach Anspruch 9, worin in den Verbindungen D) der Formel II X und X² Schwefel, X¹ Sauerstoff, R¹¹ C₃-C₈-Alkyl, n* die Zahl 2, m die Zahl 1 und M Zn²⁺ bedeuten.

30 11. Verwendung eines Gemisches nach Anspruch 1 aus wenigstens einer Komponente B) und wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I als Antioxidans in Schmierstoffen.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 9025

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,Y	EP-A-0 166 696 (CIBA-GEIGY) * Patentansprüche 1-4,8; Seite 15; Seite 19, Zeilen 15,19; Seite 20, Zeilen 3,4; Seite 21, Zeile 8 *	1-11	C 10 M 141/08 C 10 M 135/00 // (C 10 M 141/08 C 10 M 133:12 C 10 M 135:24) (C 10 M 135/00 C 10 M 135:36) C 10 N 30:10
Y	FR-A-2 367 059 (CIBA-GEIGY) * Patentansprüche 1,2,6,8-10; Seite 6, Zeile 2 - Seite 7, Zeile 1; Seite 8, Zeile 9 *	1-11	
D,Y	EP-A-0 149 422 (CIBA-GEIGY) * Patentansprüche 1-16; Seite 7, Zeilen 1-3; Seite 10, Zeilen 22,26; Seite 12, Zeile 9 *	1-11	
D,P X	EP-A-0 349 483 (CIBA-GEIGY) * Patentansprüche 1-13; Seite 6, Zeilen 24-38; Seite 7, Zeilen 30,31,35-37; Seite 8, Zeile 16 *	1,3-5,7 ,11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 10 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-08-1990	Prüfer RO TSAERT L.D.C.
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 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			