

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 406 826 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90112762.1**

22 Anmeldetag: **04.07.90**

51 Int. Cl.⁵: **C10M 141/06**, C10M 141/08,
C10M 133/02, //(C10M133/02,
133:08,133:16,133:40,133:38),
(C10M141/06,129:10,129:68,
133:40),(C10M141/08,135:30,
135:22,135:24,135:26,133:40),
C10N30:10

30 Priorität: **07.07.89 CH 2528/89**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.01.91 Patentblatt 91/02

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB IT NL

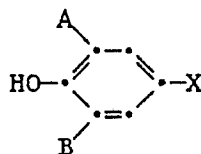
71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

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

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

54 **Schmierstoffzusammensetzung.**

57 Schmierstoffe können gegen Oxidation stabilisiert werden durch Zusatz von
a) einem sterisch gehinderten Amin und
b) einem Phenol der Formel I,



I

worin A, B und X die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben. Vorzugsweise verwendet man Phenole der Formel I, die eine Thioethergruppe enthalten.

EP 0 406 826 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 vor allem organische Schwefel- und Phosphorverbindungen verwendet, aber auch aromatische Amine und Phenole, insbesondere sterisch gehinderte Phenole (siehe z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Band 20 (1981); Seite 541-43).

Es wurden auch schon sterisch gehinderte Amine als Stabilisatoren für Schmieröle vorgeschlagen, z.B. in der US-A-4 069 199 oder der JP-A-85/28496.

In der EP-A-356 677 wurden Gemische von aromatischen Aminen und sterisch gehinderten Aminen als Antioxidantien für Schmierstoffe vorgeschlagen, wobei diesen Gemischen auch phenolische Antioxidantien zugesetzt werden können.

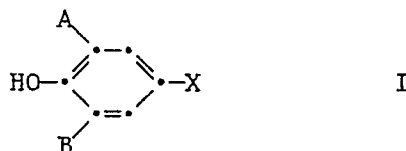
Es wurde gefunden, dass sich Kombinationen von phenolischen Antioxidantien mit sterisch gehinderten Aminen auch ohne Zusatz von aromatischen Aminen hervorragend zur Stabilisierung von Schmierstoffen eignen.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend

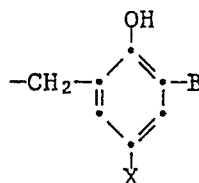
(A) ein mineralisches oder synthetisches Öl oder ein Gemisch solcher Öle,

(B) mindestens ein sterisch gehindertes Amin und

(C) mindestens ein Phenol der Formel I,

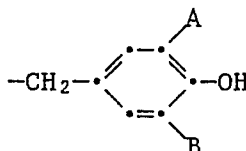


worin A Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Phenylalkyl, Phenyl oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{-S-R}^1$ oder



bedeutet,

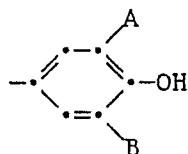
B $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Phenylalkyl, Phenyl oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{-S-R}^1$ bedeutet, X Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder eine der Gruppen $-\text{C}_a\text{H}_{2a}\text{-S}_q\text{-R}^2$, $-\text{C}_b\text{H}_{2b}\text{-CO-OR}^3$, $-\text{C}_b\text{H}_{2b}\text{-CO-N(R}^5\text{)(R}^6\text{)}$, $-\text{CH}_2\text{N(R}^{10}\text{)(R}^{11}\text{)}$ oder



bedeutet,

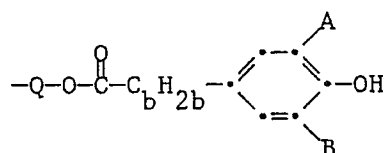
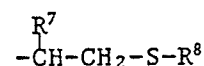
R¹ C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe -(CH₂)_c-CO-OR⁴ oder -CH₂CH₂OR⁹ bedeutet,

R² Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl, Benzyl, oder eine Gruppe

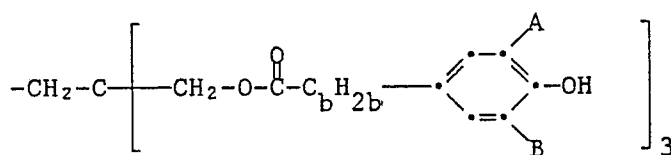


oder -(CH₂)_c-CO-OR⁴ oder -CH₂CH₂OR⁹ bedeutet,

R³ C₁-C₅₀-Alkyl, oder eine der Gruppen



oder

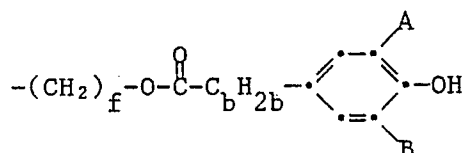
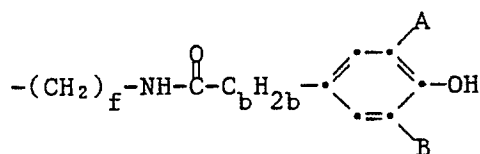


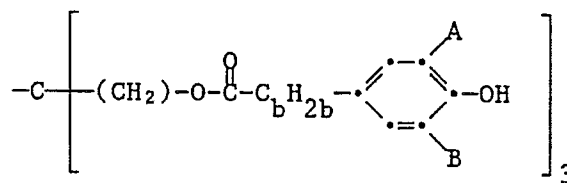
bedeutet, worin Q C₂-C₈-Alkylen, C₄-C₆-Thiaalkylen oder eine Gruppe -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_d- ist,

R⁴ C₁-C₂₄-Alkyl bedeutet,

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet,

R⁶ C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, durch C₁-C₁₈-Alkyl substituiertes Phenyl oder eine der Gruppen





bedeutet,

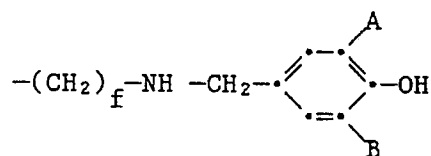
oder R^5 und R^6 zusammen C_4 - C_8 -Alkylen, das durch -O- oder -NH- unterbrochen sein kann, bedeuten,

R^7 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeutet,

R^8 C_1 - C_{18} -Alkyl bedeutet,

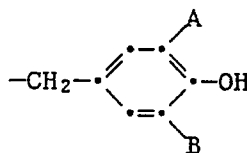
R^9 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, Phenyl, C_2 - C_{18} -Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,

R^{10} C_1 - C_{18} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, durch C_1 - C_{18} -Alkyl substituiertes Phenyl oder eine Gruppe



bedeutet,

R^{11} Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe



bedeutet oder

R^{10} und R^{11} zusammen C_4 - C_8 -Alkylen, das durch -O- oder -NH- unterbrochen sein kann, bedeuten

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist,

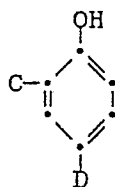
c 1 oder 2 ist,

d 1 bis 5 ist,

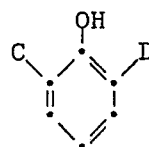
f 2 bis 8 ist und

q 1, 2, 3 oder 4 ist,

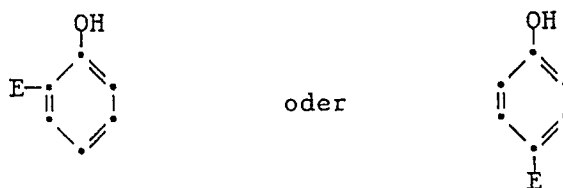
oder als Komponente (C) ein Gemisch von Polyphenolen, das durch Reaktion von mindestens einem Phenol der Formel



oder



mit mindestens einem Phenol der Formel



10 und mit Formaldehyd bzw. Paraformaldehyd entsteht, wobei C, D und E unabhängig voneinander C₁-C₂₄-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Zusammensetzung kein aromatisches Amin enthält.

In dieser Zusammensetzung beträgt das Gewichtsverhältnis von (B) zu (C) vorzugsweise 1:1 bis 1:100, insbesondere 1:3 bis 1:20. Die Summe von (B) und (C) beträgt vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, von (A).

15 A und B als C₁-C₂₄-Alkyl können lineares oder verzweigtes Alkyl sein, wie z.B. Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl, s-Butyl, s-Pentyl, t-Pentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, t-Hexyl, i-Heptyl, n-Octyl, t-Octyl, s-Decyl, s-Dodecyl, n-Dodecyl, s-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, s-Octadecyl oder n-Eikosyl.

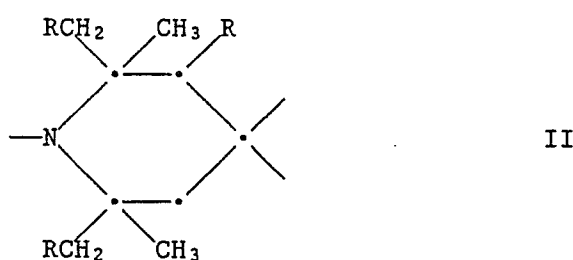
A und B als Cycloalkyl können z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclooctyl sein, insbesondere Cyclohexyl. A und B als Phenylalkyl können z.B. Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl oder α,α-Dimethylbenzyl sein.

R⁵ und R⁶ als C₁-C₁₂-Alkyl können z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl oder Dodecyl sein. R¹, R², R³ und R⁸ als C₁-C₁₈-Alkyl können darüber hinaus auch z.B. Tetradecyl, Hexadecyl oder Octadecyl sind. R⁴ als C₁-C₂₄-Alkyl kann darüber hinaus auch z.B. Eikosyl oder Tetraeikosyl sein.

25 Der Index a ist bevorzugt 0, 1 oder 2, insbesondere 0 oder 1; b ist bevorzugt 0, 1 oder 2, insbesondere 1 oder 2; q ist bevorzugt 1 oder 2, insbesondere 1.

Die Komponente (A) ist ein mineralisches oder synthetische 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.

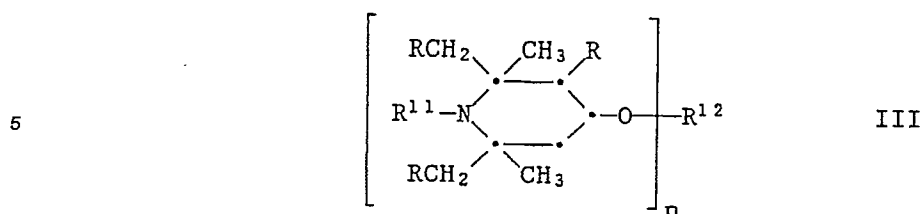
Die Komponente (B) kann irgendein cyclisches oder nicht-cyclisches, vorzugsweise cyclisches, sterisch gehindertes Amin sein. Bevorzugt ist (B) eine Verbindung, die mindestens eine Gruppe der Formel II enthält,



45 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 Verbindungen in 4-Stellung des Piperidinringes einen oder zwei polare Substituenten oder ein polares Spiro-Ringsystem. Es kann sich bei diesen Verbindungen um niedermolekulare oder oligomere oder polymere Verbindungen handeln.

Von Bedeutung sind insbesondere die folgenden Klassen von Polyalkylpiperidinen.

a) Verbindungen der Formel III,



10 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, Benzoyloxy, Glycidyl oder eine Gruppe -CH₂CH(OH)-Z, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, bedeutet, wobei R¹¹ vorzugsweise H, C₁-C₄-Alkyl, Allyl, Benzyl, Acetyl oder Acryloyl ist und R¹², wenn n 1 ist, Wasserstoff, gegebenenefalls 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.

30 Bedeuten 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-C₁₈-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.

35 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.

40 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.

45 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.

50 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.

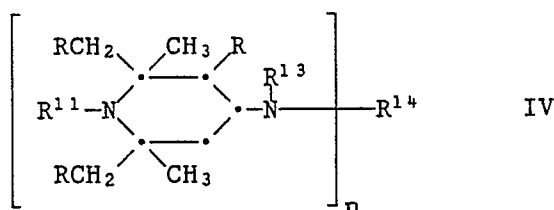
Bedeutet R¹² einen zweiwertigen Rest einer Dicarbaminsäure, so stellt es beispielsweise einen Hexamethylen-dicarbaminsäure- oder einen 2,4-Toluylen-dicarbaminsäurerest dar.

55 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel III, worin R Wasserstoff ist, R¹¹ Wasserstoff oder Methyl ist, n 1 ist und R¹² C₁-C₁₈-Alkyl ist oder n 2 ist und R¹² der Diacylrest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 4-12 C-Atomen ist.

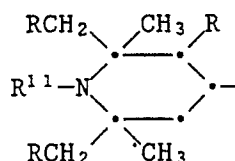
Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 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 -cyanoethoxy-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 IV,



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



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.

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.

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.

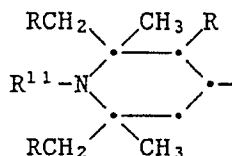
R¹⁴ als mit einer Hydroxy-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C₁-C₄-Alkyl kann z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Cyanethyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Aminocarbonylpropyl oder 2-(Dimethylaminocarbonyl)-ethyl sein.

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 IV, 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-diacetamid

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

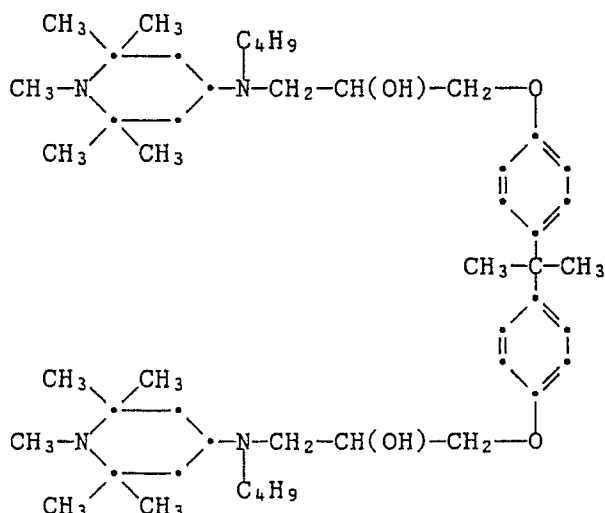
42) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-dicyclohexyl-2-hydroxypropylen-1,3-diamin

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

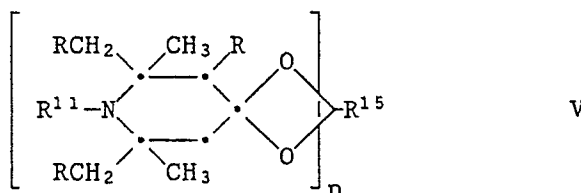


47) 4-(Bis-2-hydroxyethyl-amino)-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin

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

49) 4-Methacrylamido-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin

c) Verbindungen der Formel V,



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.

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

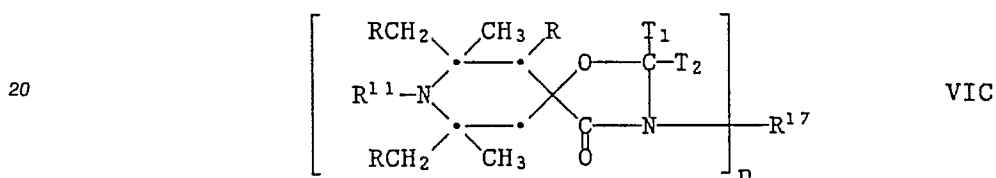
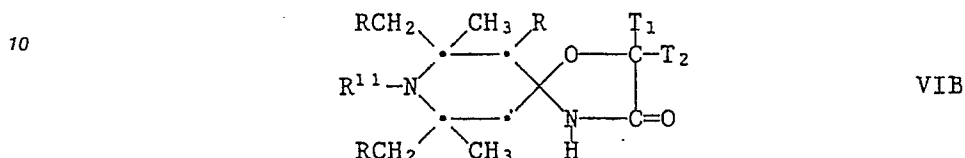
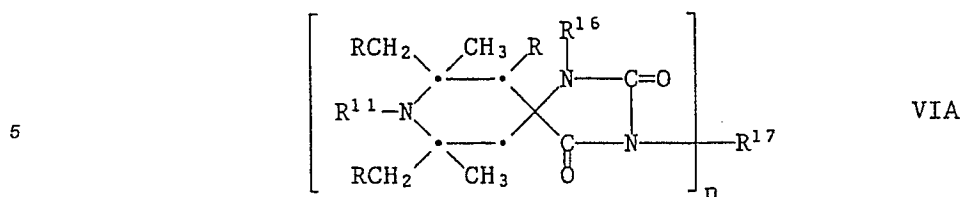
52) 8-Aza-2,7,7,8,9,9-hexamethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan

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

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 VIA, VIB und VIC



25 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.

40 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.

45 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.

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.

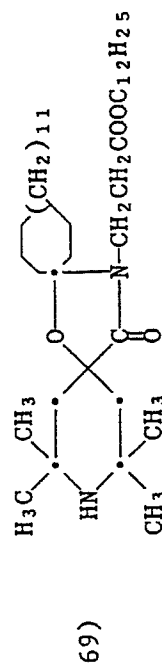
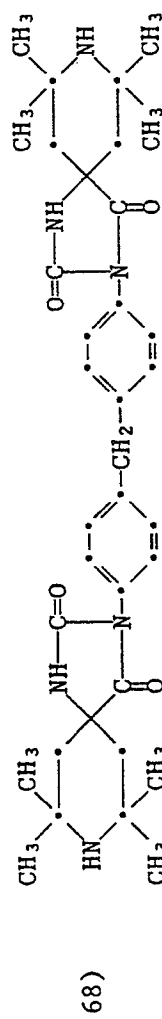
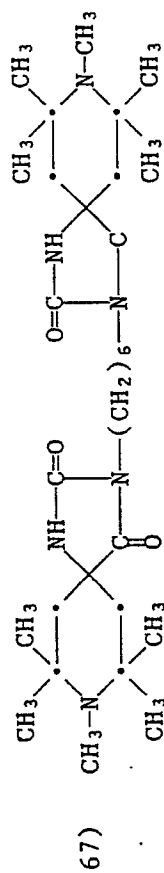
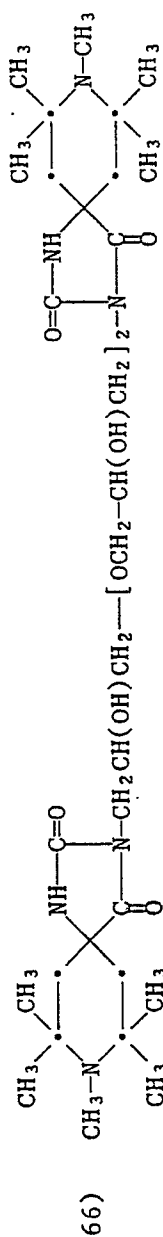
55 Bedeutet R¹⁷ C₆-C₁₂ Arylen, so stellt es beispielsweise o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen dar.

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.

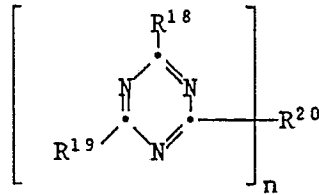
Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 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
 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
 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:



e) Verbindungen der Formel VII,

5

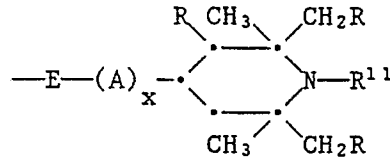


VII

10

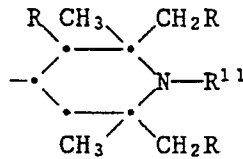
worin n die Zahl 1 oder 2 ist und R¹⁸ eine Gruppe der Formel

15



bedeutet, worin R und R¹¹ die unter a) angegebene Bedeutung haben, E -O- oder -NR²¹- ist, A C₂-C₆-Alkylen oder -(CH₂)₃-O- und x die Zahlen 0 oder 1 bedeuten, R¹⁹ gleich R¹⁸ oder eine der Gruppen
 20 -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

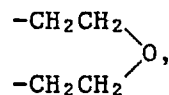
25



30

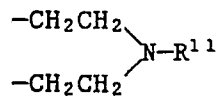
ist, R²² C₁-C₁₂ Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, C₁-C₄ Hydroxyalkyl und R²³ Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl oder Phenyl bedeuten oder R²¹ und R²² zusammen C₄-C₅-Alkylen oder -Oxaalkylen, beispielsweise

35



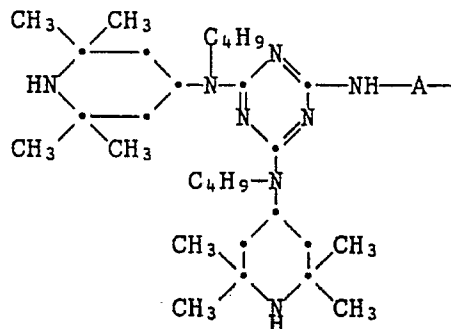
oder eine Gruppe der Formel

40



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

50



55

bedeuten.

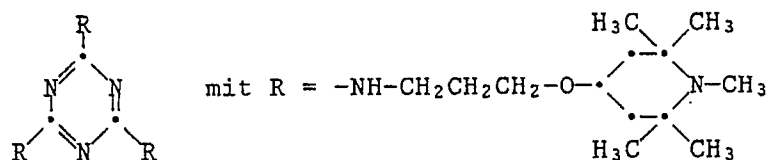
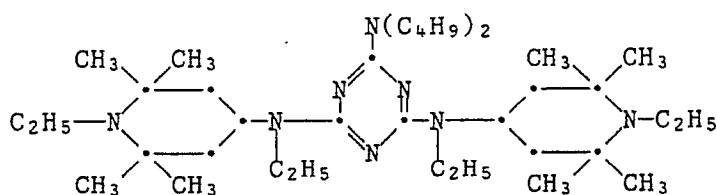
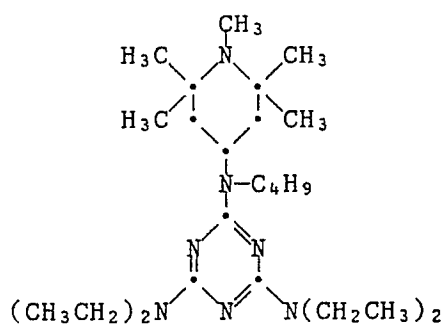
Bedeutet etwaige Substituenten C₁-C₁₂-Alkyl, so stellen sie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

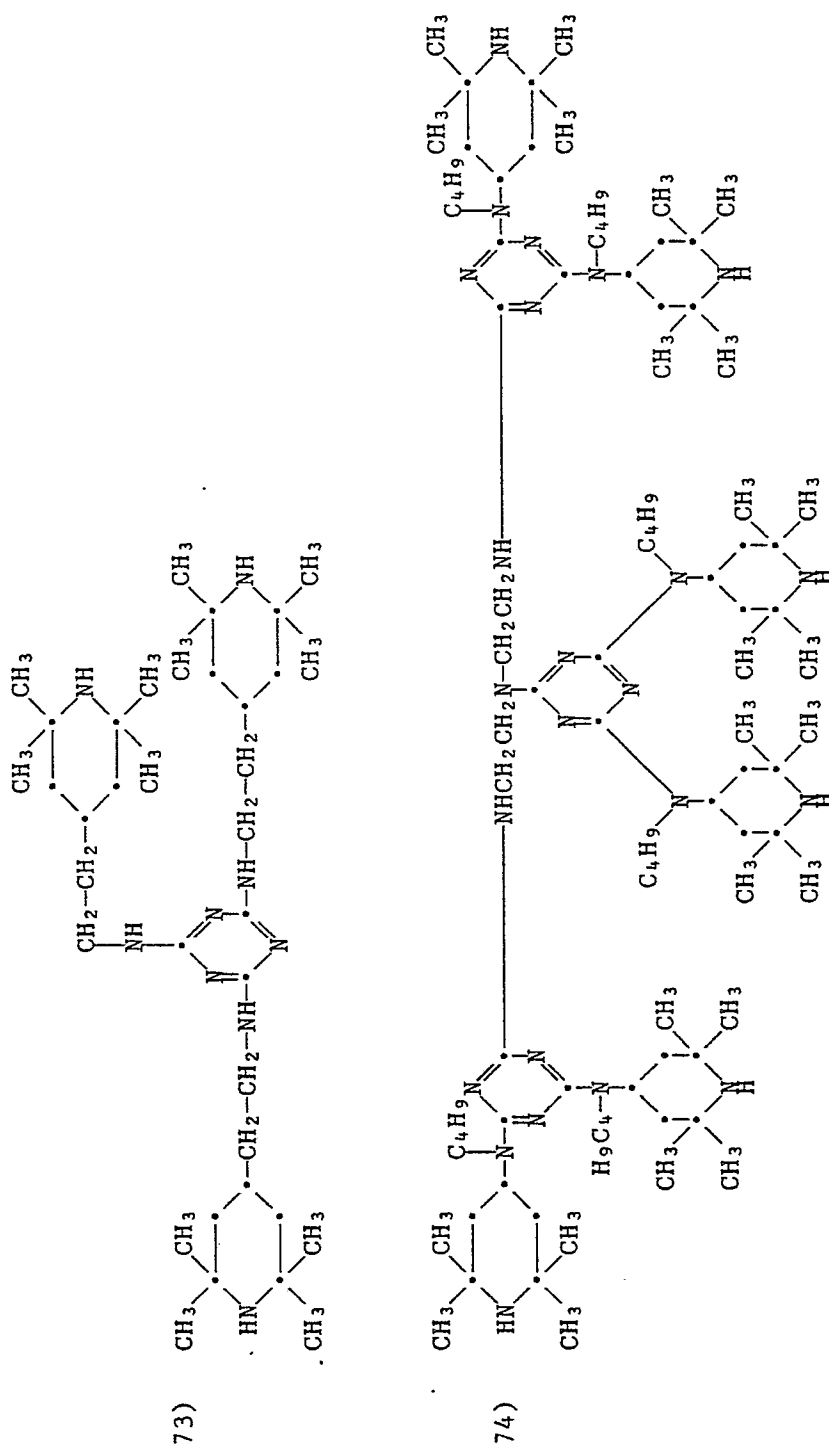
5 Bedeuten etwaige Substituenten C₁-C₄-Hydroxyalkyl, so stellen sie z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl dar.

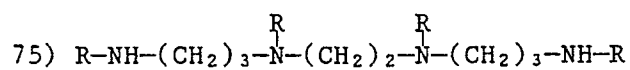
Bedeutet A C₂-C₆ Alkylen, so stellt es beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen oder Hexamethylen dar.

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

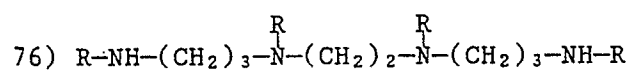
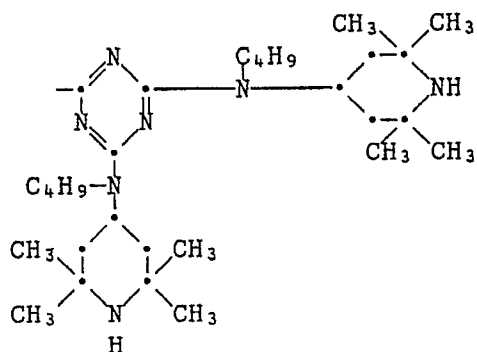
Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind die Verbindungen der folgenden Formeln:



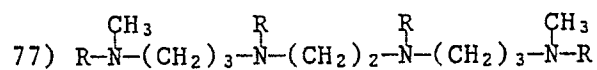
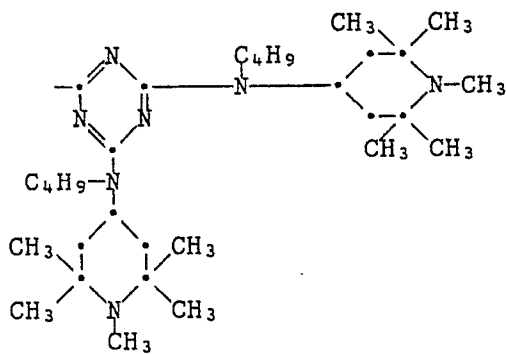




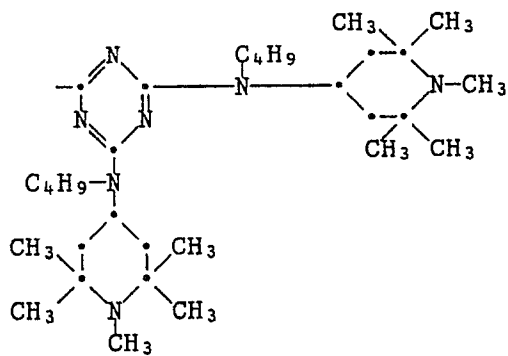
mit R =



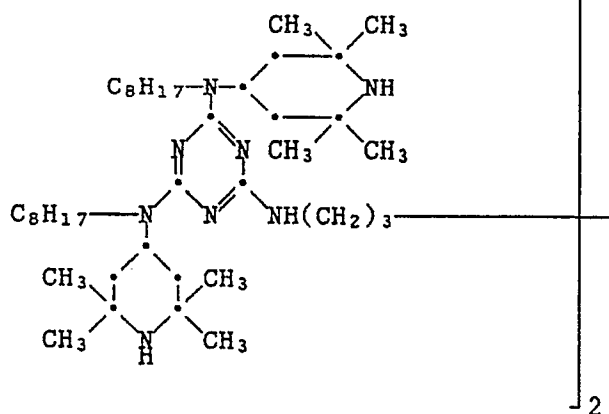
mit R =



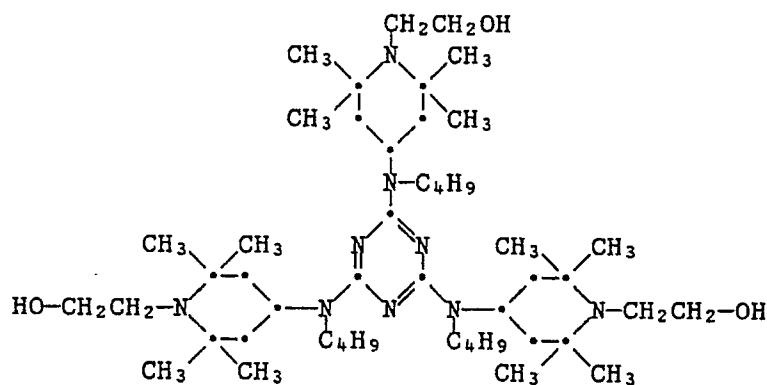
mit R =



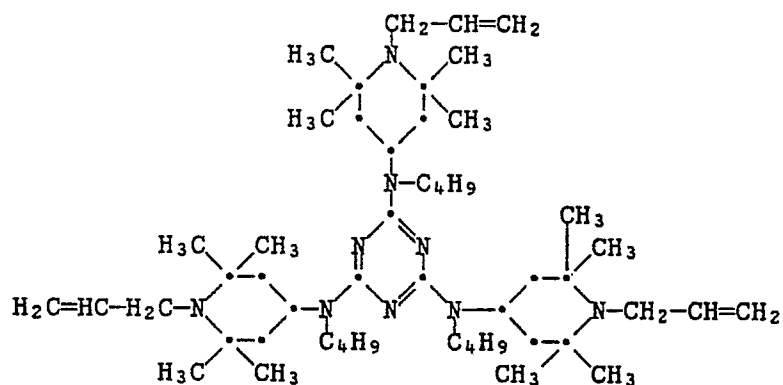
78)



79)



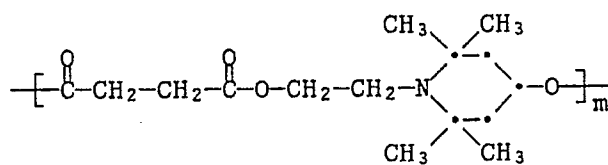
(80)



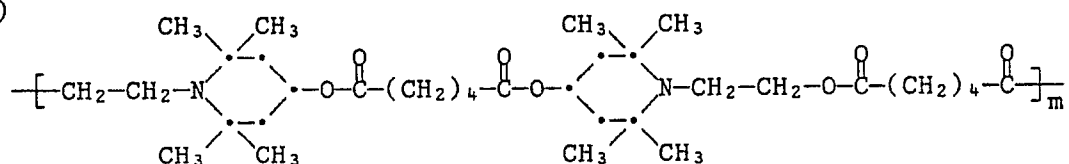
f) Oligomere oder polymere Verbindungen, deren wiederkehrende Struktureinheit einen 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinrest der Formel (I) enthält, insbesondere Polyester, Polyäther, Polyamide, Polyamine, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyaminotriazine, Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide und deren Copolymere,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

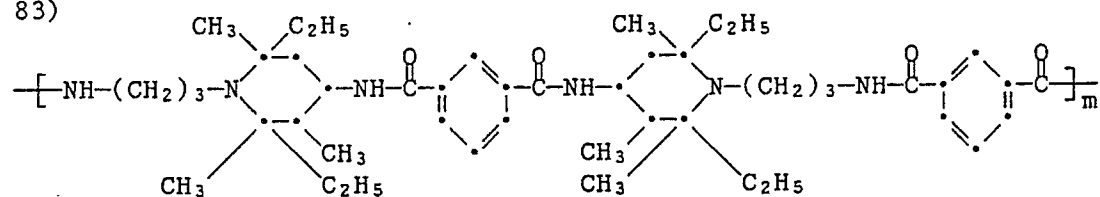
81)



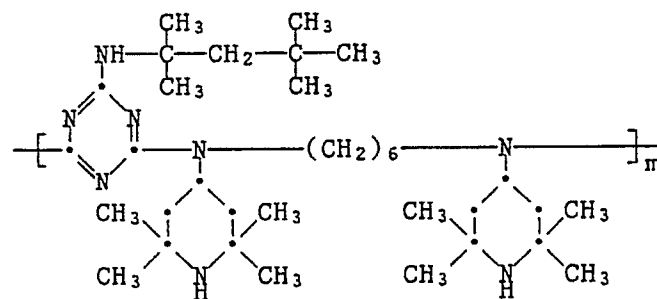
82)



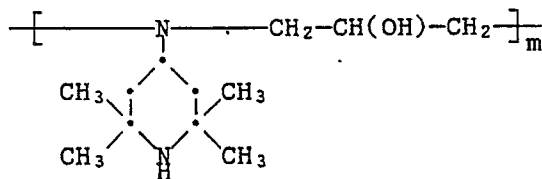
83)



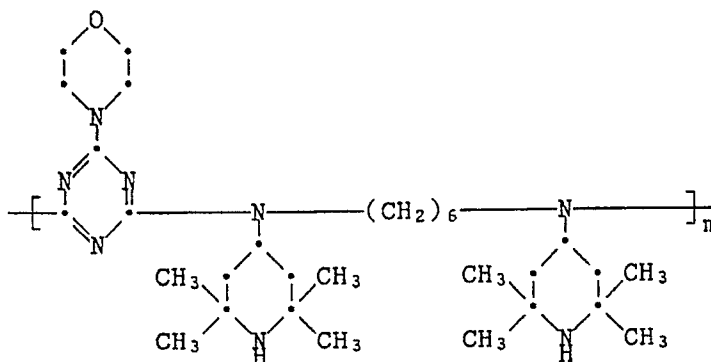
84)



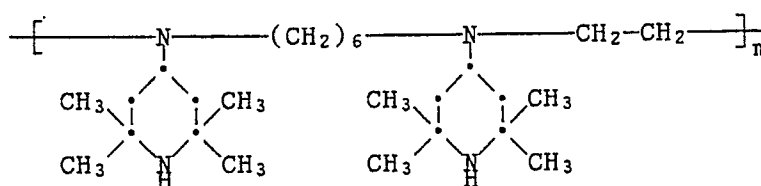
85)



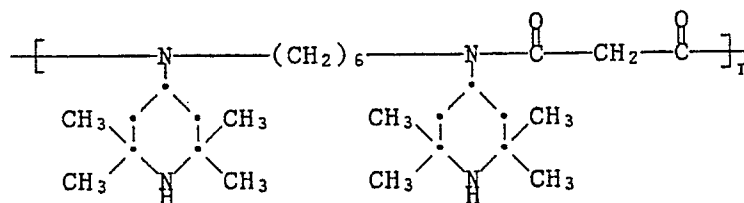
92)



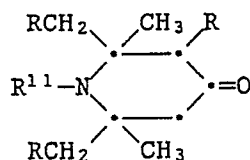
93)



94)



g) Verbindungen der Formel VIII,



VIII

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

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel VIII, 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

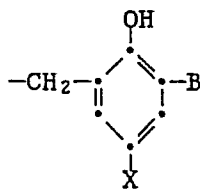
97) 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon-1-oxyl

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

Die Polyalkylpiperidine sind bekannte Verbindungen und werden als Lichtschutzmittel für organische Materialien benutzt. Einige von ihnen sind im Handel erhältlich.

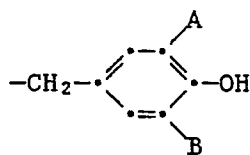
50 Die Komponente (C) ist ein phenolisches Antioxidans. Bevorzugt ist (C) eine Verbindung der Formel I, worin A Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder eine Gruppe

55



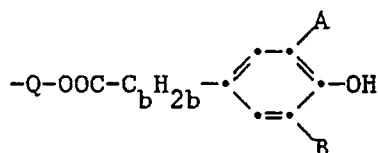
5

bedeutet,

10 B C₁-C₈-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet,X C₁-C₈-Alkyl oder eine der Gruppen -C_aH_{2a}-S-R², -C_bH_{2b}-COOR³, -CH₂N(R¹⁰)(R¹¹) oder

15

20 bedeutet,

R² C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe -(CH₂)_c-COOR⁴ bedeutet,R³ C₁-C₁₈-Alkyl oder eine Gruppe

25

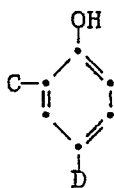
30

ist,

worin Q C₂-C₆-Alkyl, -CH₂CH₂SCH₂CH₂- oder -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_d-bedeutet,R⁴ C₁-C₁₈-Alkyl bedeutet,R¹⁰ und R¹¹ unabhängig von einander C₁-C₁₂-Alkyl sind oder35 R¹⁰ und R¹¹ zusammen Pentamethylen oder 3-Oxapentamethylen bedeuten,

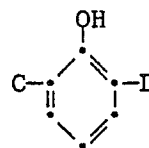
a 1 oder 2 ist, b 1 oder 2 ist, c 1 oder 2 ist und d 1 bis 3 ist,

oder (C) ist ein Reaktionsgemisch aus einem Phenol der Formel



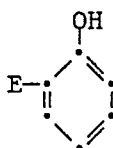
40

oder



45

mit einem Phenol der Formel



50

oder



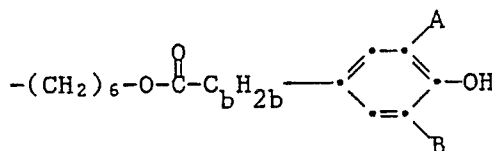
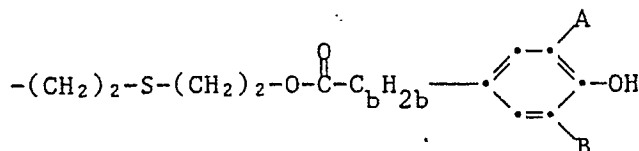
55

und (Para)Formaldehyd, worin C, D und E unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl bedeuten.

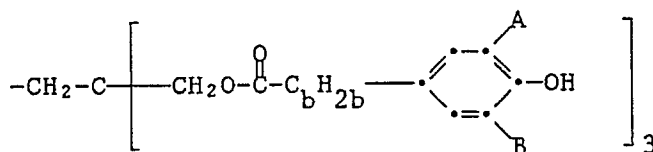
Eine als Komponente (C) besonders geeignete Klasse sind die Verbindungen der Formel I, worin A und

B unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl bedeuten, X eine Gruppe -C_aH_{2a}-S_q-R² bedeutet, a 0 oder 1 ist, q 1 oder 2 ist, R² C₄-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder -CH₂-CO-OR⁴ bedeutet und R⁴ C₁-C₁₈-Alkyl ist, insbesondere die Verbindungen der Formel I, worin A und B unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl bedeuten, X -CH₂-S-R² ist, R² C₈-C₁₂-Alkyl oder -CH₂-CO-OR⁴ ist und R⁴ C₈-C₁₈-Alkyl bedeutet. Besonders bevorzugt in dieser Klasse sind Verbindungen der Formel I, worin A und B tert. Butyl sind und X -CH₂SCH₂COO(C₈-C₁₈-Alkyl) ist.

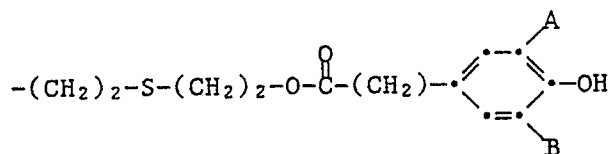
Eine weitere als Komponente (C) besonders geeignete Klasse sind die Verbindungen der Formel I, worin A und B unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl bedeuten, X eine Gruppe -C_bH_{2b}-CO-OR³ ist, b 1 oder 2 ist und R³ eine der Gruppen



oder

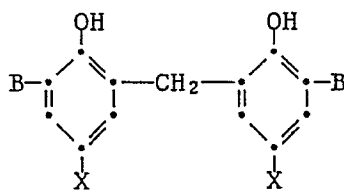


bedeutet, insbesondere die Verbindungen der Formel I, worin X eine Gruppe -(CH₂)₂-CO-OR³ ist und R³ eine Gruppe

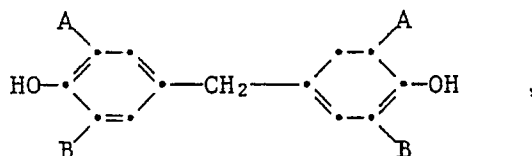


bedeutet.

Eine weitere als Komponente (C) besonders geeignete Klasse sind die Methylenbisphenole der Formel

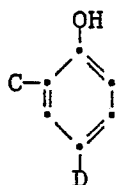


oder

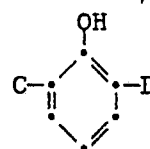


worin A, B und X unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

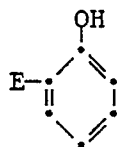
Besonders geeignet als Komponente (C) sind ferner Gemische von Polyphenolen, wie man sie durch Reaktion mindestens eines dialkylierten Phenols der Formel



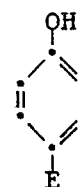
oder



mit mindestens einem monoalkylierten Phenol der Formel



oder



und Formaldehyd oder Paraformaldehyd erhält, wobei C, D und E unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Die dabei entstehenden Gemische enthalten vorwiegend Diphenole und Triphenole.

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

Tridecyl-4-(4-hydroxy-3,5-di-tert.butylphenyl)-3-thiabutyrat

3-Thia-1,5-pentadiol-di[3-(4-hydroxy-3,5-di-tert.butylphenyl)]-propionat

Di(3-thiapentadecyl)-di(4-hydroxy-3,5-di-tert.butylphenyl)-malonat

Octadecyl-4-(4-hydroxy-3,5-di-tert.butylphenyl)-3-thiabutyrat

4-(2-Thiaprotyl)-2,6-di-tert.butylphenol

Octadecyl-3-(4-hydroxy-3,5-di-tert.butylphenyl)-propionat

3-Thiapentadecyl-3-(4-hydroxy-3,5-di-tert.butylphenyl)-propionat

Di(4-hydroxy-3,5-di-tert. butylphenyl)-sulfid

Di(4-hydroxy-3,5-di-tert. butylphenyl)-disulfid

2,4-Di(octylthiomethyl)-6-methylphenol

N-Octadecyl-3-(4-hydroxy-3,5-di-tert. butylphenyl)-propionamid

N,N'-[3-(4-Hydroxy-3,5-di-tert. butylphenyl)-propionyl]-hexamethyldiamin

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

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

2,4-Di(4-hydroxy-3,5-di-tert. butylbenzyl)-6-tert. butylphenol

4,4'-Methylen-bis[2-tert. butyl-4-(4-hydroxy-3,5-di-tert. butylbenzyl)phenol]

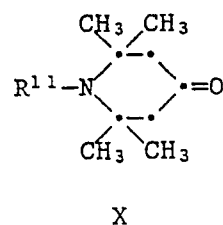
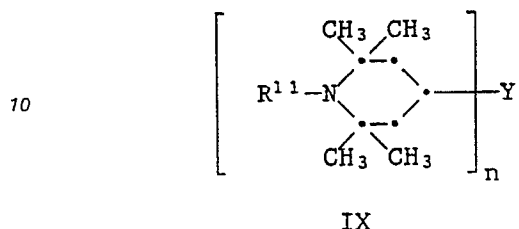
4-Dimethylaminomethyl-2,6-di-tert. butylphenol

4-Dibutylamino-methyl-2-methyl-6-tert. butylphenol

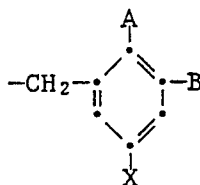
N-Di(4-hydroxy-3,5-di-tert. butylbenzyl)-octylamin

Besonders bevorzugte Schmierstoffzusammensetzungen sind solche, worin

(B) eine Verbindung der Formel IX oder X ist,



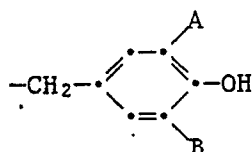
worin n 1 oder 2 ist, R¹¹ Wasserstoff oder Methyl ist und Y, wenn n 1 ist, -O(C₈-C₁₅-Alkyl) bedeutet, und wenn n 2 ist, eine Gruppe -NH-(CH₂)₆-NH- oder -O-CO-(CH₂)_m-CO-O- bedeutet, worin m 2-8 ist, und (C) eine Verbindung der Formel I ist, worin A Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder eine Gruppe



bedeutet,

B C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

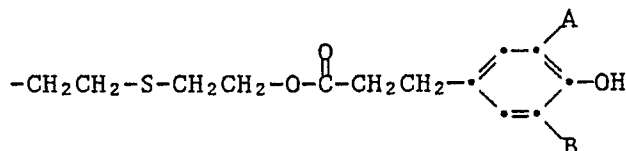
x C₁-C₄-Alkyl oder eine der Gruppen -CH₂-S-R², -CH₂CH₂COOR³, -CH₂N(R¹⁰)(R¹¹) oder



bedeutet,

R² C₁-C₁₈-Alkyl oder -(CH₂)₂-COOR⁴ ist,

R³ C₁-C₁₈-Alkyl oder



bedeutet,

R⁴ C₁-C₁₈-Alkyl ist und

R¹⁰ und R¹¹ C₁-C₆-Alkyl sind, oder (C) ein Reaktionsgemisch aus 2-tert. Butylphenol, 2,6-Di-tert. butylphenol und (Para)Formaldehyd ist.

Die Komponenten (B) und (C) können direkt dem Basisöl zugegeben werden oder man löst zuerst (B) und (C) in einer kleinen Menge Basisöl, gegebenenfalls unter Erwärmen, und mischt die Lösung mit der restlichen Menge des Oels. Man kann auch eine konzentrierte Lösung von (B) und (C) in einem Lösungsmittel dem Öl zumischen.

Der Zusatz von (B) und (C) zum Basisöl bewirkt eine Stabilisierung gegen oxidativen Abbau und bewirkt

in Motorenölen eine Verminderung der Schlamm-
bildung.

Die Schmiermittelzusammensetzung kann zusätzlich andere Additive enthalten, wie z.B. Phosphor-III-ester, Metalldesaktivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunktserniedriger, Dispergiemittel, Tenside oder/und Verschleiss-schutz-Additive.

5 Beispiele für Phosphor-III-ester 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.

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-propylen-diamin, Salicylaminoguanidin und dessen Salze.

15 Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z.B.: N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-monoleat, Blei-naphthenat, Alkenylbernsteinsäureanhydrid, z.B. Dodecenylnbernsteinsäure-anhydrid, Alkenylbernsteinsäure-Teilester und -Teilamide, 4-Nonylphenoxyessigsäure.

b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:

20 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, Zinkdialkyldithiophosphate.

25 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 Stockpunktniedriger sind:

30 Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispergiemittel/Tenside sind:

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

Beispiele für Verschleiss-schutz-Additive sind:

35 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.

Der Schmierstoff kann auch feste Schmierstoffe enthalten, wie z.B. Graphit oder Molybdänsulfid.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher. Darin bedeuten % Gewichts-%.

Beispiel 1:

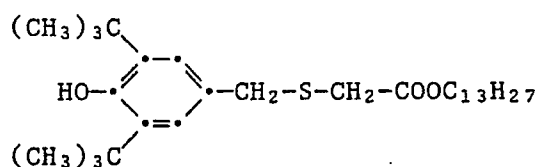
Das Oxidationsverhalten von erfindungsgemäss stabilisierten Schmierölen wird nach der TOST-Methode (turbine oxidation stability test) gemäss ASTM D-943 geprüft.

45 Hierzu werden 300 ml eines Mineralöls (Mobil STOCK 305), das 0,05 % eines Korrosionsinhibitors (Reocor® 12) enthält, 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 Öl) sowie die gebildete Menge an Schlamm =

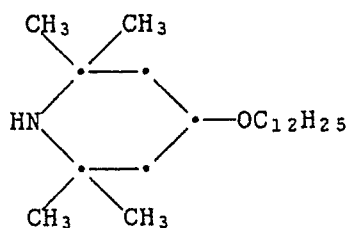
50 SLUDGE.

Als Stabilisatoren werden verwendet:

P-1



H-1



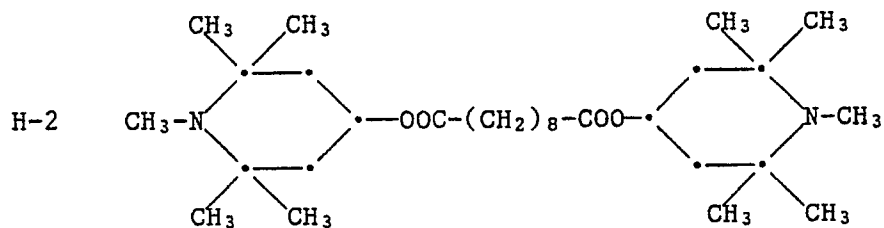
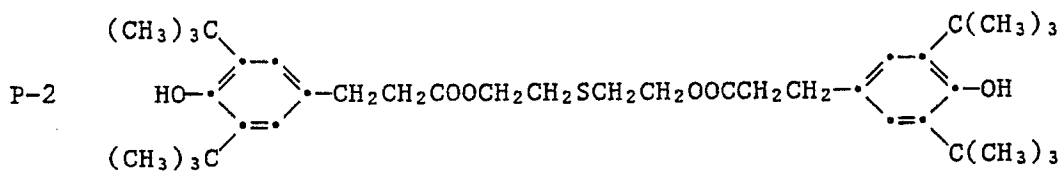
Die Gesamtmenge an Stabilisatoren beträgt 0,25 %, bezogen auf das Oel. Die Zusammensetzung des Stabilisator-Gemisches wird variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Anteil		TOST	
P-1	H-1	TAN	SLUDGE
100 %	-	0,19	64 mg
95 %	5 %	0	17 mg
90 %	10 %	0	8 mg
75 %	25 %	0	26 mg

Beispiel 2:

Es wird wie in Beispiel 1 getestet. Als Stabilisatoren werden verwendet:



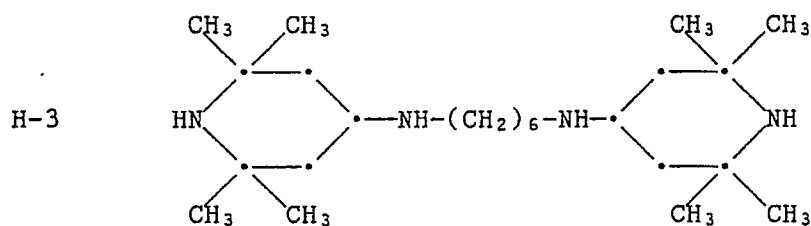
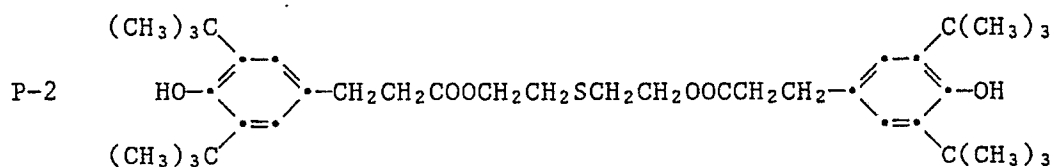
Die Gesamtkonzentration beträgt 0,25 %, bezogen auf das Oel.

Tabelle 2

Anteil		TOST	
P-2	H-2	TAN	SLUDGE
100 %	-	>2	>1000 mg
95 %	5 %	0,26	219 mg
90 %	10 %	0,24	190 mg

Beispiel 3:

Es wird wie in Beispiel 1 getestet Als Stabilisatoren werden verwendet:



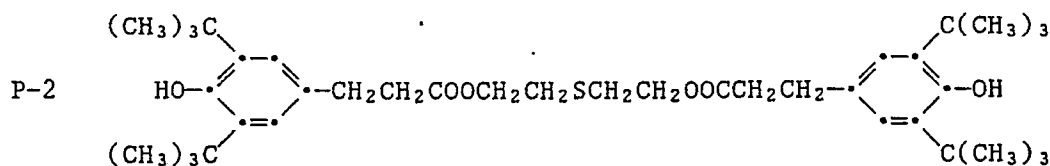
Die Gesamtkonzentration beträgt 0,25 %. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

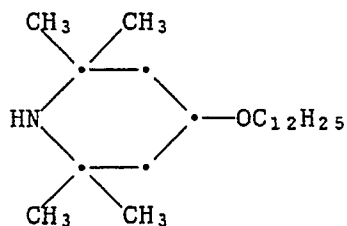
Anteil		TOST	
P-2	H-3	TAN	SLUDGE
100 %	-	>2	>1000 mg
95 %	5 %	0,24	180 mg

Beispiel 4:

Es wird wie in Beispiel 1 getestet. Als Stabilisatoren werden verwendet:



H-1



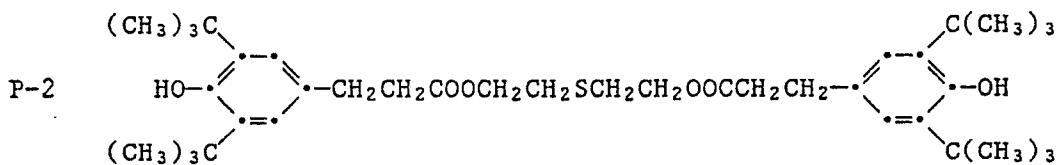
Die Gesamtkonzentration beträgt 0,25 %. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

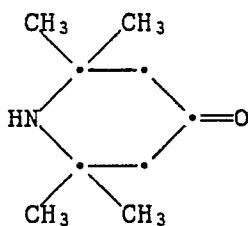
Anteil		TOST	
P-2	H-1	TAN	SLUDGE
100 %	-	>2	1000 mg
95 %	5 %	0	86 mg
85 %	15 %	0,10	44 mg
75 %	25 %	0,03	75 mg

Beispiel 5:

Es wird wie in Beispiel 1 getestet. Als Stabilisatoren werden verwendet:



H-4



Die Gesamtkonzentration beträgt 0,25 %. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Anteil		TOST	
P-2	H-4	TAN	SLUDGE
100 %	-	>2	>1000 mg
95 %	5 %	0,18	91 mg
90 %	10 %	0,16	161 mg

Beispiel 6:

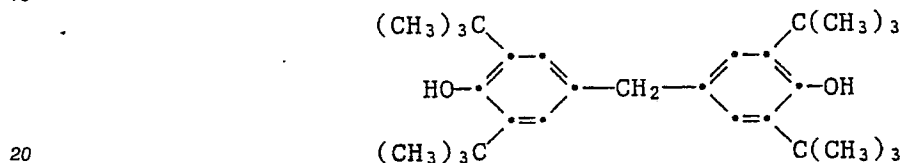
5

Die Oxidationsbeständigkeit der erfindungsgemäss stabilisierten Oele wird in einem Differential-Scanning-Kalorimeter gemessen. Dabei wird in einem Al-Schälchen ein Basisöl mit 0,025 % Eisen-III-acetylacetonat (als Oxidationskatalysator) und 0,55 % eines Stabilisators vermischt und im Kalorimeter unter 10 bar Sauerstoff isotherm auf 160 °C erwärmt. Gemessen wird die Zeit bis zum Beginn der exothermen Reaktion T_B (Induktionszeit) und die Zeit bis zum Ende der exothermen Reaktion T_E . Je länger die Induktionszeit ist, desto höher ist die Oxidationsbeständigkeit. Als Stabilisatoren werden die phenolischen Antioxidantien P-1 und P-2 verwendet sowie:

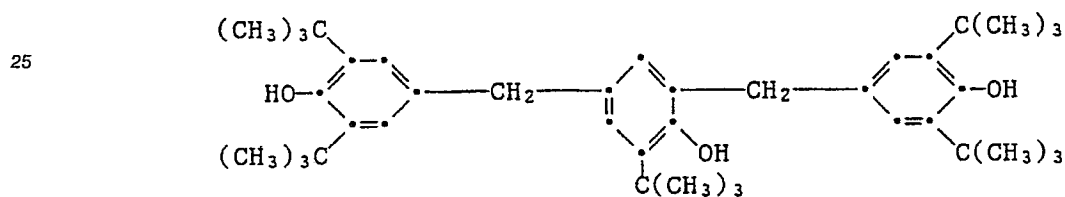
10

P-3: Reaktionsprodukt von 160 g 2,6-Di-tert. butylphenol, 40 g 2-Tert. butylphenol, 5,8 g KOH, 50 ml Ethanol und 24 g Paraformaldehyd bei 80 °C, enthaltend als Hauptkomponenten

15

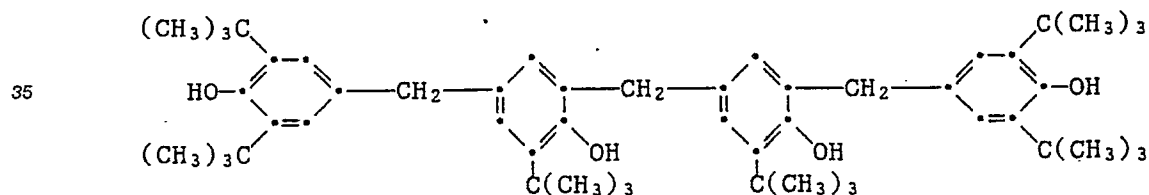


20



25

30

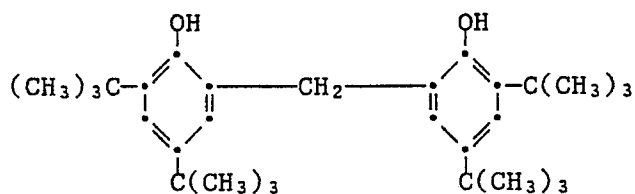


35

40

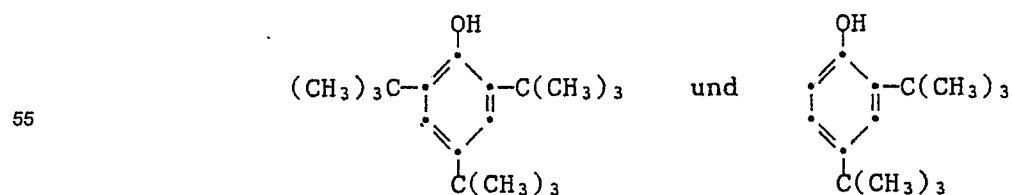
P-4:

45



P-5: Gemisch 1:1 von

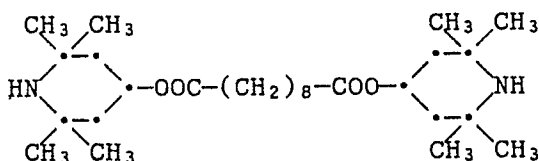
50



55

Als sterisch gehindertes Amin wird verwendet

5 H-5



10 Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

15	Stabilisator	T _B (min)	T _E (min)
	0,55 % P-1	1,47	9,12
	0,55 % H-5	17,16	22,97
	0,45 % P-1		
	+ 0,10 % H-5	14,02	27,71
20	0,55 % P-2	16,08	26,07
	0,55 % H-5	17,16	22,97
	0,45 % P-2		
	+ 0,10 % H-5	32,27	47,90
25	0,55 % P-3	7,21	14,20
	0,55 % H-5	17,16	22,97
	0,45 % P-3		
	+ 0,10 % H-5	50,55	67,97
30	0,55 % P-4	3,00	9,67
	0,55 % H-5	17,16	22,97
	0,45 % P-4		
	+ 0,10 % H-5	12,02	20,37
35	0,55 % P-5	4,46	16,44
	0,55 % H-5	17,16	22,97
	0,45 % P-5		
	+ 0,10 % H-5	14,10	23,23

40 Daran ist zu ersehen, dass bei Verwendung von Stabilisatorgemischen aus 0,10 % der Komponente A und 0,45 % der Komponente B die Oxidationsbeständigkeit des Oeles höher ist als aus den Daten der einzelnen Komponenten zu erwarten wäre.

45 Beispiel 7:

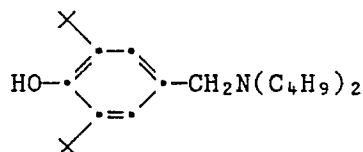
Die Oxidationsbeständigkeit wird wie in Beispiel 6 in einem Differential-Scanning-Kalorimeter getestet, mit dem Unterschied, dass statt unter Sauerstoff unter 8 bar Luft, der 380 ppm (NO)_x beigemischt sind, gemessen wird und dass die isotherme Temperatur 170 °C beträgt. Gemessen wird nur der Beginn der Exotherme.

55

Tabelle 7

Stabilisator	T _B (min)
0,55 % P-2	11,2
0,55% H-5	<2
0,45 % P-2 + 0,10 % H-5	20,7
0,55 % P-6	3,8
0,55 % H-5	<2
0,45 % P-6 + 0,10 % H-5	10,8

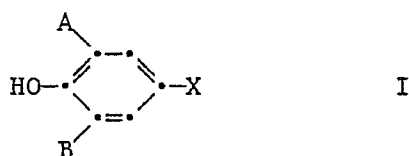
P-6



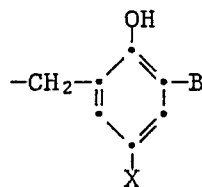
Ansprüche

1. Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend

- (A) ein mineralisches oder synthetisches Öl oder ein Gemisch solcher Öle,
 (B) mindestens ein sterisch gehindertes Amin und
 (C) mindestens ein Phenol der Formel I,

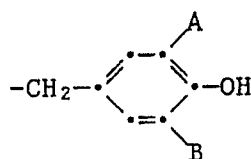


worin A Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder eine Gruppe -CH₂-S-R¹ oder



bedeutet,

B C₁-C₂₄-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder eine Gruppe -CH₂-S-R¹ bedeutet,
 X Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl oder eine der Gruppen -C_aH_{2a}-S_q-R², -C_bH_{2b}-CO-OR³, -C_bH_{2b}-CO-N(R⁵)(R⁶),
 -CH₂N(R¹⁰)(R¹¹) oder



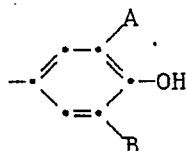
5

bedeutet,

R¹ C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe -(CH₂)_c-CO-OR⁴ oder -CH₂CH₂OR⁹ bedeutet,

10

R² Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl, Benzyl oder eine Gruppe

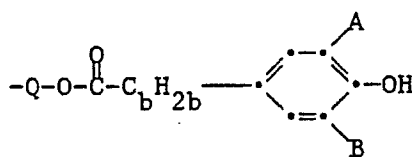
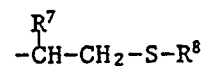


15

oder -(CH₂)_c-CO-OR⁴ oder -CH₂CH₂OR⁹ bedeutet,

20

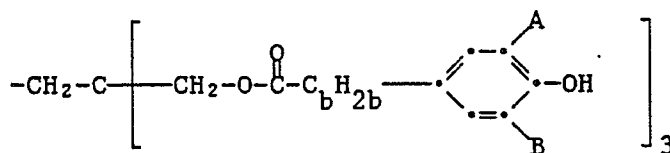
R³ C₁-C₅₀-Alkyl oder eine der Gruppen



25

30

oder



35

40

bedeutet, worin Q C₂-C₈-Alkylen, C₄-C₆-Thiaalkylen oder eine Gruppe -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_d-ist, bedeutet,

R⁴ C₁-C₂₄-Alkyl bedeutet,

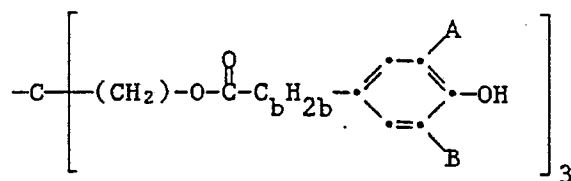
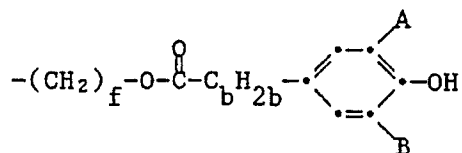
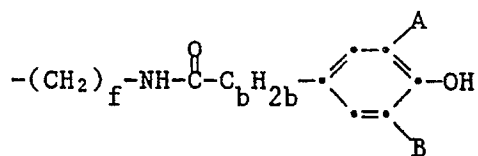
R⁵ Wasserstoff, C₃-C₁₈-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet,

45

R⁶ C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, durch C₁-C₁₈-Alkyl substituiertes Phenyl oder eine der Gruppen

50

55



bedeutet,

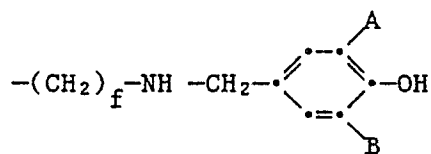
oder R^5 und R^6 zusammen C_4 - C_8 -Alkylen, das durch -O- oder -NH- unterbrochen sein kann, bedeuten,

R^7 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeutet,

R^8 C_1 - C_{18} -Alkyl bedeutet,

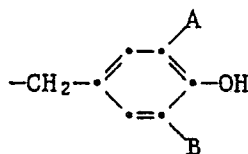
R^9 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, Phenyl, C_2 - C_{18} -Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,

R^{10} C_1 - C_{18} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, durch C_1 - C_{18} -Alkyl substituiertes Phenyl oder eine Gruppe



bedeutet,

R^{11} Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe



bedeutet oder

R^{10} und R^{11} zusammen C_4 - C_8 -Alkylen, das durch -O- oder -NH- unterbrochen sein kann, bedeuten

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist,

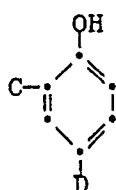
c 1 oder 2 ist,

d 1 bis 5 ist,

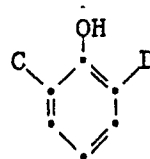
f 2 bis 8 ist und

q 1, 2, 3 oder 4 ist,

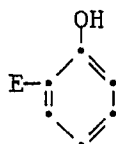
oder als Komponente (C) ein Gemisch von Polyphenolen, das durch Reaktion von mindestens einem Phenol der Formel



oder



mit mindestens einem Phenol der Formel



oder



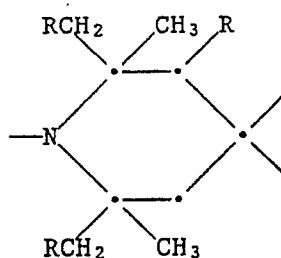
und mit Formaldehyd bzw. Paraformaldehyd entsteht, wobei C, D und E unabhängig voneinander C₁-C₂₄-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Zusammensetzung kein aromatisches Amin enthält.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Gewichtsverhältnis von (B) zu (C) 1:1 bis 1:100 beträgt.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Gewichtsverhältnis von (B) zu (C) 1:3 bis 1:20 beträgt.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Summe von (B) und (C) 0,05 bis 5 Gew.-% von (A) beträgt.

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin (B) eine Verbindung ist, die mindestens eine Gruppe der Formel II enthält,

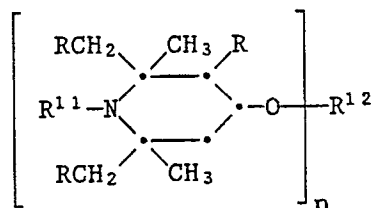


II

worin R Wasserstoff oder Methyl ist.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, worin (B) eine Verbindung ist, die mindestens eine Gruppe der Formel II enthält, worin R Wasserstoff ist.

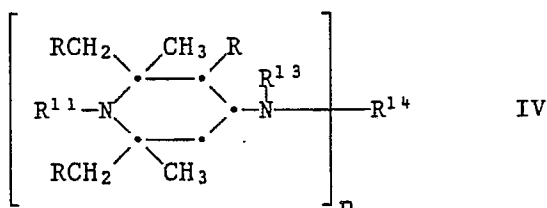
7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, worin (B) eine Verbindung der Formel III ist,



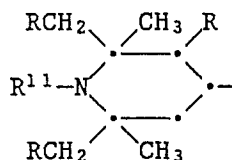
III

worin R Wasserstoff ist, R¹¹ Wasserstoff oder Methyl ist, n 1 ist und R¹² C₁-C₁₈-Alkyl ist oder n 2 ist und R¹² der Diacylrest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 4-12 C-Atomen ist.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, worin (B) eine Verbindung der Formel IV ist,

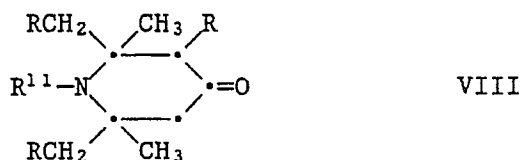


worin n 1 oder 2 ist, R Wasserstoff ist, R¹¹ Wasserstoff oder Methyl ist, R¹³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe der Formel



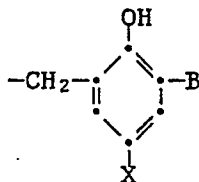
ist und R¹⁴ im Fall von n = 1 Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl ist, und im Fall von n = 2 C₂-C₈-Alkylen ist.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, worin (B) eine Verbindung der Formel VIII ist,



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

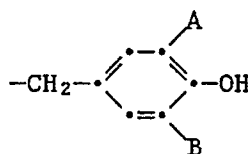
10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin (C) eine Verbindung der Formel I ist, worin A Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder eine Gruppe



bedeutet,

B C₁-C₈-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet,

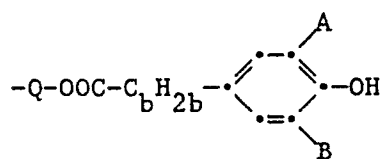
X C₁-C₈-Alkyl oder eine der Gruppen -C_aH_{2a}-S-R², -C_bH_{2b}-COOR³, -CH₂N(R¹⁰)(R¹¹) oder



bedeutet,

R² C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe -(CH₂)_c-COOR⁴ bedeutet,

R³ C₁-C₁₈-Alkyl oder eine Gruppe



5

ist,

worin Q C₂-C₆-Alkylen, -CH₂CH₂SCH₂CH₂- oder -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_d-bedeutet,

10 R⁴ C₁-C₁₈-Alkyl bedeutet,

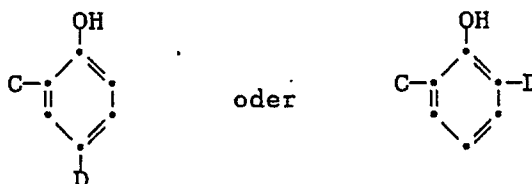
R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl sind oder

R¹⁰ und R¹¹ zusammen Pentamethylen oder 3-Oxapentamethylen bedeuten,

a 1 oder 2 ist, b 1 oder 2 ist, c 1 oder 2 ist und

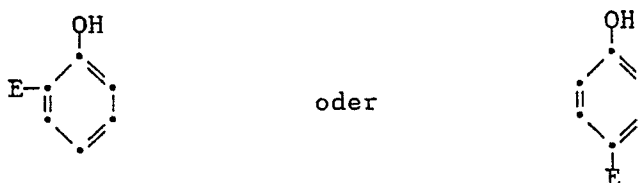
d 1 bis 3 ist,

15 oder worin (C) ein Reaktionsgemisch ist aus einem Phenol der Formel



20

25 mit einem Phenol der Formel



30

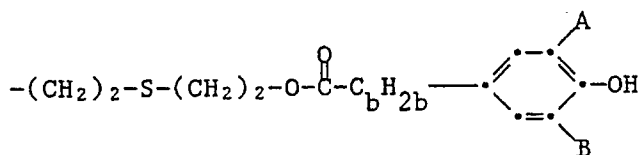
35 und (Para)Formaldehyd, worin C, D und E unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl bedeuten.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin (C) eine Verbindung der Formel I ist, worin A und B unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl bedeuten, X eine Gruppe -C_aH_{2a}-S_q-R² bedeutet, a 0 oder 1 ist, q 1 oder 2 ist, R² C₄-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder -CH₂-CO-OR⁴ bedeutet und R⁴ C₁-C₁₈-Alkyl ist.

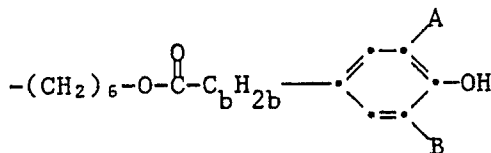
40 12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin (C) eine Verbindung der Formel I ist, worin A und B unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl bedeuten, X -CH₂-S-R² ist, R² C₈-C₁₂-Alkyl oder -CH₂-CO-OR⁴ ist und R⁴ C₈-C₁₈-Alkyl bedeutet.

13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin (C) eine Verbindung der Formel I ist, worin A und B unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl bedeuten, X eine Gruppe -C_bH_{2b}-CO-OR³ ist, b 1 oder 2 ist und R³ eine der Gruppen

45

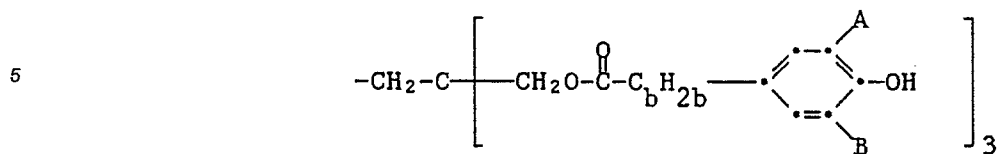


50



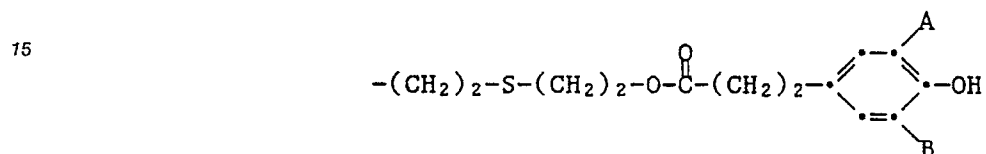
55

oder



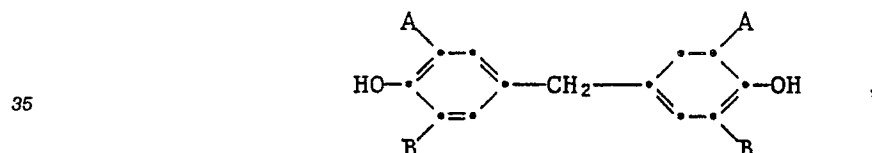
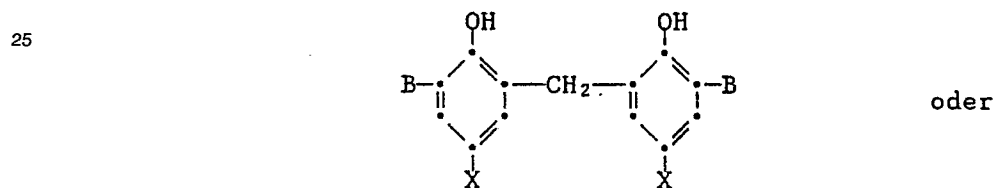
10 bedeutet.

14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin (C) eine Verbindung der Formel I ist, worin A und B unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl sind, X eine Gruppe -(CH₂)₂-CO-OR³ ist und R³ eine Gruppe



20 bedeutet.

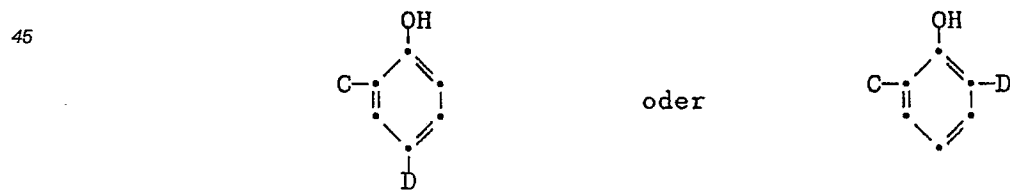
15. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin (C) eine Verbindung der Formel



ist, worin A, B und X unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

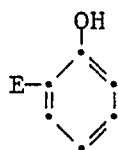
40 16. Zusammensetzung gemäss Anspruch 15, worin A, B und X tert. Butyl sind.

17. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin (C) ein Gemisch von Polyphenolen ist, das man durch Reaktion mindestens eines dialkylierten Phenols der Formel

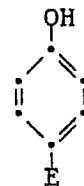


mit mindestens einem monoalkylierten Phenol der Formel

55



oder



5

und Formaldehyd oder Paraformaldehyd erhält, wobei C, D und E unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

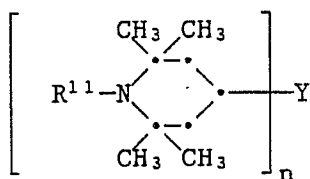
10

18. Zusammensetzung gemäss Anspruch 17, worin C, D und E tert. Butyl sind.

19. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin

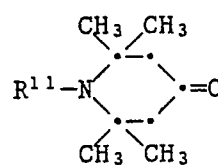
(B) eine Verbindung der Formel IX oder X ist,

15



20

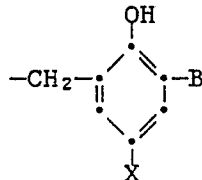
IX



X

worin n 1 oder 2 ist, R¹¹ Wasserstoff oder Methyl ist und Y, wenn n 1 ist, -O(C₈-C₁₅-Alkyl) bedeutet, und wenn n 2 ist, eine Gruppe -NH-(CH₂)₆-NH- oder -O-CO-(CH₂)_m-CO-O- bedeutet, worin m 2-8 ist, und (C) eine Verbindung der Formel I ist, worin A Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder eine Gruppe

25



30

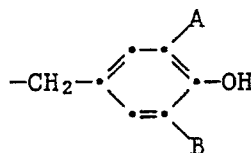
35

bedeutet,

B C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

X C₁-C₄-Alkyl oder eine der Gruppen -CH₂-S-R², -CH₂CH₂COOR³, -CH₂N(R¹⁰)(R¹¹) oder

40



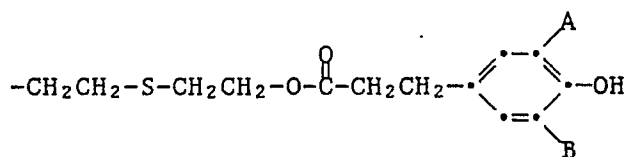
45

bedeutet,

R² C₁-C₁₈-Alkyl oder -(CH₂)₂-COOR⁴ ist,

R³ C₁-C₁₈-Alkyl oder

50



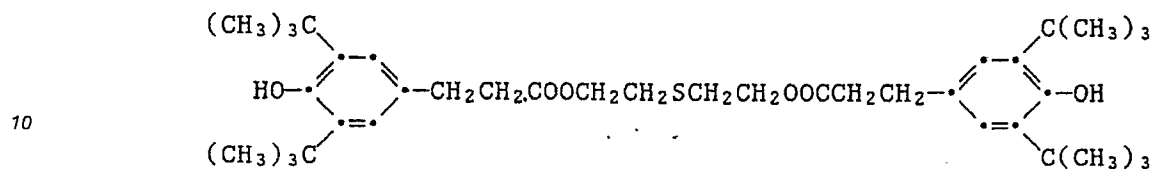
55

bedeutet,

R⁴ C₁-C₁₈-Alkyl ist und

R¹⁰ und R¹¹ C₁-C₈-Alkyl sind, oder (C) ein Reaktionsgemisch aus 2-tert. Butylphenol, 2,6-Di-tert. butylphenol und (Para)Formaldehyd ist.

20. Zusammensetzung gemäss Anspruch 19, worin (B) eine Verbindung der Formel IX ist, worin n 2 ist und Y eine Gruppe -NH-(CH₂)₆-NH- oder -O-CO-(CH₂)₈-CO-O ist, und (C) die Verbindung der Formel



ist.

15 21. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 als Motorenöl

22. Verwendung einer Kombination von (B) und (C), wie in Anspruch 1 definiert, zur Stabilisierung von Schmierstoffen gegen deren oxidativen Abbau.

23. Verwendung gemäss Anspruch 22 zur Verminderung der Schlammabildung in Motorenölen.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 2762

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 273 013 (CIBA-GEIGY) * Patentansprüche; Seite 5, Zeilen 24-30; Seite 4, Zeilen 40-50 *	1,5-7, 15,16, 21,22, 23	C 10 M 141/06 C 10 M 141/08 C 10 M 133/02 // (C 10 M 133/02
X	EP-A-0 224 442 (CIBA-GEIGY) * INsgesamt *	1,5-7, 15,16, 21,22, 23	C 10 M 133:08 C 10 M 133:16 C 10 M 133:40 C 10 M 133:38)
Y	---	13,14, 19,20	(C 10 M 141/06 C 10 M 129:10 C 10 M 129:68
X	US-A-4 836 943 (KAPUSCINSKI et al.) * Insgesamt *	1,2,4, 10,21- 23	C 10 M 133:40) (C 10 M 141/08 C 10 M 135:30 C 10 M 135:22
X	EP-A-0 059 168 (CIBA-GEIGY) * Patentansprüche; Seite 11, Zeile 9 *	1,10-12 ,21-23 5-9,13- 14	C 10 M 135:24 C 10 M 135:26 -/-
D,P	EP-A-0 356 677 (CIBA-GEIGY) * Patentansprüche; Seite 18, Zeilen 28-38; Seite 20, Zeilen 41-48; Seite 22 *	5-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Y	---	19,20	C 10 M
A	---	13,14, 19,20	
P,Y	EP-A-0 346 283 (CIBA-GEIGY) * Insgesamt *	1,10-14 ,19,20	
A	EP-A-0 210 030 (PETRO CANADA INC.) * Patentansprüche 1,3 *	---	-/-
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03-10-1990	Prüfer DE LA MORINERIE B.M.S.B.
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 : mündliche 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			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Seite 2

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 2762

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DE-A-3 446 646 (CIBA-GEIGY) * Patentansprüche * ---	1,10	C 10 M 133:40) C 10 N 30:10
A	EP-A-0 064 020 (GOODYEAR) * Seite 5 * ---	1,10-14 ,19,20	
A	US-A-3 336 226 (KAUTSKY et al.) * Insgesamt * ---	1,10,17 ,18	
A	US-A-3 480 635 (ALTWICKER) * Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 2, Zeile 10 * ---	9,19	
A	EP-A-0 208 455 (UNIROYAL) * Insgesamt * -----	8,19	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03-10-1990	Prüfer DE LA MORINERIE B.M.S.B.
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	