



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 432 089 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90810831.9**

51 Int. Cl.⁵: **C10M 141/10**, //(C10M141/10,
129:10,129:14,129:76,133:02,
133:40,135:26,135:30,135:36,
137:06,137:10),C10N30:10

22 Anmeldetag: **30.10.90**

30 Priorität: **08.11.89 CH 4018/89**

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.06.91 Patentblatt 91/24

72 Erfinder: **Schumacher, Rolf, Dr.**
Chemin de la Combettaz 40
CH-1723 Marly(CH)
Erfinder: **Zinke, Horst, Dr.**
Höhenweg 34
W-6101 Reichelsheim/Odw.(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

54 **Schmierstoffzusammensetzungen.**

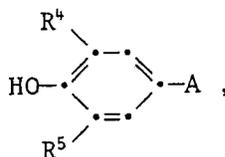
57 Zusammensetzung enthaltend

A) einen Schmierstoff und ein Gemisch aus

B) beispielsweise wenigstens eine der Verbindungen O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumthionophosphat, O,O-Bis-2-methyl-propyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-nonylphenyl-natriumdithiophosphat oder S-[O,O-Bis-2-ethylhexylthiophosphoryl]-kaliumthioglykolat

C) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der aromatischen Amine, beispielsweise der Diphenylamine oder Phenothiazine und

D) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der cyclischen sterisch gehinderten Amine, der nicht-cyclischen sterisch gehinderten Amine und der Phenole der Formel



wobei

R⁴, R⁵ und A beispielsweise Alkylreste bedeuten.

Derartige Schmierstoffzusammensetzungen weisen eine hohe Stabilität gegen oxidativen Abbau auf.

EP 0 432 089 A1

SCHMIERSTOFFZUSAMMENSETZUNGEN

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

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

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

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

Weiters übernimmt das Schmieröl im oberen Kolbenring- und Zylinderbereich die Feinabdichtung zum Verbrennungsraum. Hier kann es zur Kontamination mit hochsiedenden Kraftstoffkomponenten kommen. Diese vorgegebenen Bedingungen werden durch die Anwesenheit von NO_x verschärft.

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

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

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

Eine zusätzliche Erschwernis liegt darin, dass aus ökologischen und technischen Gründen darauf abgezielt wird, Schwermetalle aus den Schmierstoffzusätzen wenigstens teilweise zu eliminieren. Insbesondere wird heute danach gestrebt das in vielen Schmierstoffen anzutreffende, hochwirksame Additiv Zinkdialkyldithiophosphat zumindest teilweise zu ersetzen, um so den Schwermetallgehalt im Schmierstoff herabzusetzen. Der verminderte Schwermetallgehalt im Schmierstoff hat eine positive Wirkung auf die Lebensdauer der heute im Abgasstrom von Benzinmotoren angebrachten Abgaskatalysatoren (Auto, Motor und Sport, Heft 13, 16. Juni 1989, Seiten 70-72).

30 Beispielsweise bei Motoren mit Eigenzündung, wie Dieselmotoren, durch die kleineren im Schmierkreislauf befindlichen Oelmengen und die höheren Betriebstemperaturen, wie sie heute gefordert werden, ist das Schmieröl höherer Reibbeanspruchung bei höherer Betriebstemperatur ausgesetzt. Unter solchen Bedingungen neigen bekannte Schmieröle vermehrt zu unerwünschter Verdickung und Viskositätsanstieg.

Mineralschmierölmischungen und insbesondere Dampfturbinenöle mit verbesserter Stabilität sind beispielsweise aus der DE-AS 1 594 405 bekannt. Es werden Dampfturbinenöle beschrieben, enthaltend eine aliphatische Carbonsäure mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen, ein Alkylphenol, ein aromatisches Amin und ein Dialkyldithiophosphat. Es werden die Alkalimetallsalze von Dialkyldithiophosphaten genannt, bevorzugt und in den praktischen Beispielen Eingang gefunden haben jedoch nur die Zinkdialkyldithiophosphate.

Aus der EP-A 239 536 sind Schmiermittelzusammensetzungen bekannt geworden, die neben einem Metalldeaktivator vom Azol-Typ und einem Hydroxyalkylalkanolamin-Korrosionsinhibitor ein phenolisches und/oder ein aminisches Antioxidans in einem mineralischen Schmieröl enthalten.

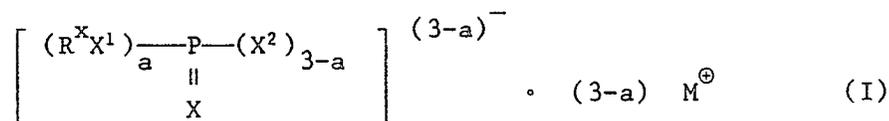
40 Es wurde nun gefunden, dass ein Gemisch von wenigstens drei Zusatzstoffen die Verwendung von Alkalimetaldialkyldithiophosphaten in Schmierstoffen ermöglicht, wobei überraschenderweise die Antioxidans-Wirkung verbessert wird, dies bei gleichzeitig bemerkenswert guter Leistungsfähigkeit derartiger Schmierstoffzusammensetzungen. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen vermögen insbesondere die unter Reibbeanspruchung bei höherer Temperatur auftretende Ölverdickung zu verhindern oder zu vermindern.

Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend

A) einen Schmierstoff und ein Gemisch aus

B) wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I

50



worin X, X¹ und X², unabhängig voneinander, Sauerstoff oder Schwefel sind; oder X² die Bedeutung von

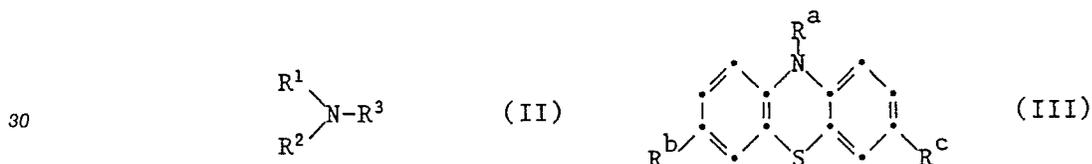


oder von



15 hat, wobei r = 1 oder 2 ist und R^y H oder CH₃ ist; worin R^x C₁-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₁₂-Alkyl, das durch -O-, -S- und/oder -C(O)O- unterbrochen ist; unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Phenyl; C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₅-C₁₂-Cycloalkyl, das durch C₁-C₄-Alkyl substituiert ist; oder C₇-C₁₃-Aralkyl oder C₇-C₁₃-Aralkyl, das im Alkylrest mit -O- oder -S- unterbrochen ist, bedeutet, a die Zahlen 1 oder 2, wobei im Falle von a gleich 2, die Reste R^x gleich oder verschieden sind oder zwei Reste R^x zusammen mit den zwei Heteroatomen X¹ und dem P-Atom, an das sie gebunden sind, mittels einer Dimethylen- oder Trimethylengruppe oder mittels einer Dimethylen- oder Trimethylengruppe, die mit wenigstens einer C₁-C₄-Alkylgruppe substituiert ist, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden; und worin M^e ein Alkalimetallkation darstellt, mit der Massgabe, dass, wenn a gleich 1 ist, zwei verschiedene Reste M^e möglich sind,

25 C) wenigstens einer Verbindung aus der Reihe der aromatischen Amine der Formeln II und III



35 worin R¹ C₁-C₁₈-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, C₇-C₁₈-Alkylphenyl, C₇-C₁₈-Alkoxyphenyl oder Naphthyl bedeutet,

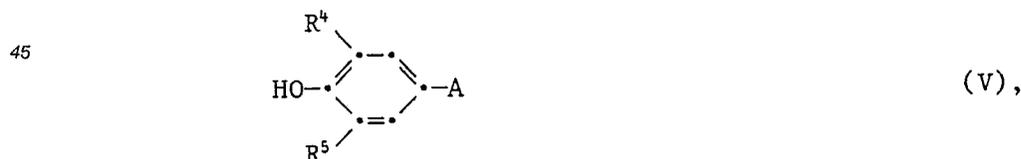
R² Phenyl, C₇-C₁₈-Alkylphenyl, C₇-C₁₈-Alkoxyphenyl oder Naphthyl bedeutet,

R³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Benzyl, Allyl, Methallyl, Phenyl oder eine Gruppe -CH₂SR⁹ bedeutet, wobei R⁹ -H, Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Phenyl oder Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen ist,

40 R^a H, C₁-C₁₈-Alkyl, -CH₂COO(C₄-C₁₈-Alkyl) oder -CH₂CH₂COO(C₄-C₁₈-Alkyl) bedeutet, und

R^b und R^c, unabhängig voneinander, -H, C₁-C₁₈-Alkyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeuten und

D) wenigstens einer Verbindung aus der Reihe der cyclischen sterisch gehinderten Amine, der nicht-cyclischen sterisch gehinderten Amine und der Phenole der allgemeinen Formel V

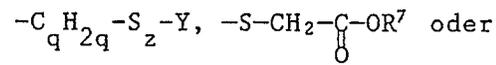


50 wobei

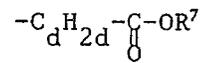
R⁴ die Bedeutung von H, Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit C₁-C₄-Alkyl substituiertem Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder -CH₂-S-R¹⁰ hat,

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

A die Bedeutung von -H, Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen, -C₆H₂₀-N(R')(R''),



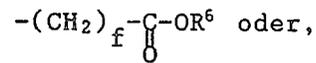
5



hat, und

Y -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Phenyl, C₁-C₂₄-alkylsubstituiertes Phenyl, Benzyl,

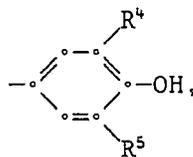
10



15

wenn q = 0 ist,

20



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

25

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und -H oder C₁-C₂₄-Alkyl bedeuten,

und

f = 1 oder 2 ist,

d = 0, 1, 2 oder 3 ist,

q = 0, 1, 2 oder 3 ist,

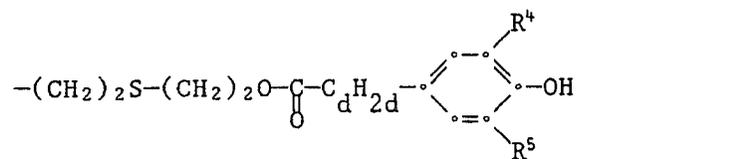
30

z = 1, 2, 3 oder 4 ist,

R⁶ = C₁-C₂₄-Alkyl bedeutet,

R⁷ = Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen,

35

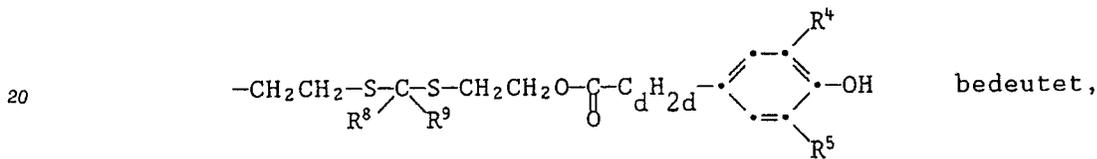
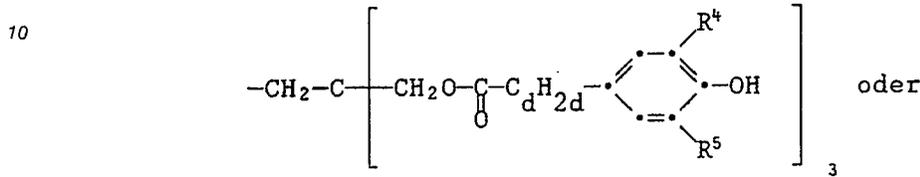
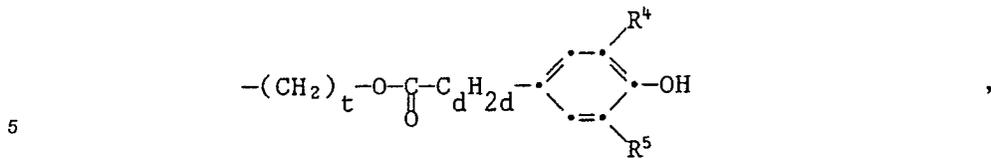


40

45

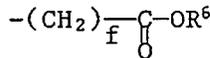
50

55



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

30



35 bedeutet, wobei f und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben. Demzufolge handelt es sich bei der erfindungsgemässen Zusammensetzung um einen Schmierstoff, der wenigstens eine ternäre Mischung als Antioxidans-Additiv enthält.

Die Bezeichnungen für R^x, M^q, X, X¹, X², a und b in Verbindungen der allgemeinen Formel I haben

40 beispielsweise die nachfolgenden Bedeutungen.

Stellt R^x C₁-C₂₄-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, 2-Methylpropyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl oder Eicosyl. Bevorzugt sind Reste mit 3 bis 12 C-Atomen, besonders bevorzugt sind

45 Reste mit 3 bis 8 C-Atomen.

Stellt R^x 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 R^x durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Phenyl dar, so kann der Phenylrest ein- oder mehrfach, bevorzugt jedoch ein- oder 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. Bevorzugt ist einfach substituiertes Phenyl, wobei der Alkylrest zweckmässig 3-12 C-Atome und bevorzugt 8-12 C-Atome aufweist. Besonders zweckmässig ist Nonylphenyl.

Stellt R^x C₅-C₁₂-Cycloalkyl dar, so handelt es sich beispielsweise um Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl, vorzugsweise um Cyclohexyl.

Stellt R^x durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl dar, so kann es sich um einfache oder mehrfache Substitution, bevorzugt jedoch um einfache Substitution, handeln; wie beispielsweise um Methyl-

cyclohexyl, Trimethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl oder Propylcyclopentyl.

Stellt R^x C₇-C₁₃-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.

5 Stellt R^x C₇-C₁₃-Aralkyl dar, das im Alkylrest mit -O- oder -S- unterbrochen ist, so ist ein typisches Beispiel dafür eine Phenoxyethylgruppe.

Stellen zwei Reste R^x zusammen mit den zwei Heteroatomen X¹ und dem P-Atom, an das sie gebunden sind, mittels einer Dimethylen- oder Trimethylengruppe, die mit wenigstens einer C₁-C₄-Alkylgruppe substituiert ist, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring dar, so trägt die Dimethylen- oder Trimethylengruppe zweckmässig eine, zwei oder drei Alkylgruppen mit 1,2,3 oder 4 C-Atomen und bevorzugt eine oder zwei Alkylgruppen mit 1, 2 oder 4 C-Atomen.

M^o stellt ein Alkalimetallkation dar, so z.B. Li^o, Na^o, K^o oder Rb^o. Bevorzugte Metallkationen M^o sind Na^o und K^o.

Eine zweckmässige Ausführungsform stellen Zusammensetzungen dar, worin in den Verbindungen der Formel I R^x C₁-C₁₂-Alkyl, das gegebenenfalls durch -O-, -S- oder -C(O)O-, unterbrochen ist, oder unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl, insbesondere C₈-C₁₂-Alkyl, substituiertes Phenyl; Cyclohexyl oder Benzyl bedeutet, und für R^x wird C₃-C₁₂-Alkyl, das gegebenenfalls durch -C(O)O- unterbrochen ist, oder Phenyl bzw. Nonylphenyl ist, bevorzugt.

Auch von Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I X Sauerstoff bedeutet, weiter solche, worin in den Verbindungen der Formel I X¹ und X² Sauerstoff bedeuten, oder solche, worin in den Verbindungen der Formel I X und X² Schwefel und X¹ Sauerstoff bedeuten.

Weiter von Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I M^oNa^o bedeutet.

Von zusätzlichem Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I X Schwefel bedeutet, weiter solche, worin in den Verbindungen der Formel I X Schwefel und X¹ und X² Sauerstoff bedeuten; oder solche, worin in den Verbindungen der Formel I X Schwefel, X¹ Sauerstoff und X² Schwefel bedeuten.

Von besonderem Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I X Schwefel, X¹ Sauerstoff, X² Schwefel oder Sauerstoff, R^x C₃-C₈-Alkyl oder mit einem C₈-C₁₂-Alkylrest substituiertes Phenyl, a die Zahl 2, b die Zahl 1 und M^o = Na^o oder K^o bedeuten. Insbesondere kann M Natrium bedeuten.

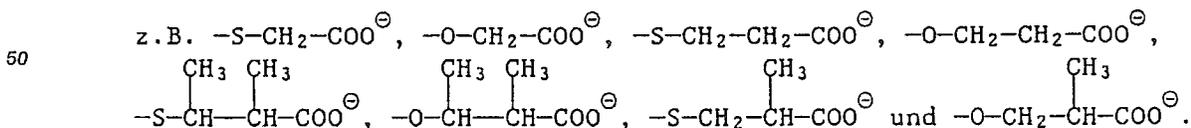
Stellt X² beispielsweise



oder



45 dar, so bedeuten Ry H oder CH₃ und r 1 oder 2. Besonders bevorzugte Gruppen sind



55 Ganz besonderes Interesse besteht an den Verbindungen O,O-Bis-nonylphenyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-nonylphenyl-natriumthionophosphat, O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumdithiophosphat, O,O-Dibutyl-natriumdithiophosphat, O,O-Dicyclohexyl-natriumdithiophosphat, O,O-Di-n-octyl-kaliumthionophosphat, O,O-Di-nonyl-lithiumdithiophosphat, O,O-Diäthyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-dodecylphenyl-natriumdithiophosphat, O,O-Dipentyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumthionophosphat, O,O-Dipropyl-

kaliumdithiophosphat, O,O-Bis-2-methylpropyl-natriumdithiophosphat, O,O-Di-i-decyl-kaliumthionophosphat, S-[O,O-Di-n-dodecyl-phosphoryl]-kaliumthioglykolat, 2-Kaliummercapto-2-thiono-5,5-dimethyl-[1,3,2]-dioxaphosphorinan, 2-Natriummercapto-2-oxo-5-butyl-5-ethyl-[1,3,2]-dioxaphosphorinan, O,O-Dibenzyl-kaliumdithiophosphat, S-[2-Thiono-5,5-dimethyl-[1,3,2]-dioxaphosphorinanyl]- β -mercapto-lithiumpropionat, O,O-Bis-1-
 5 methyl-ethyl-natriumdithiophosphat, O-Aethyl-O-1-methylpropyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-phenoxy-ethyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-dodecylphenyl-natriumthionophosphat, O,O-Bis-1-methylpropyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-butoxiethyl-lithiumdithiophosphat, O-Tridecyl-O-pentadecyl-kaliumdithiophosphat, O,O-Bis-iso propylphenyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-butylthioethyl-natriumdithiophosphat, S-[O,O-Bis-2-ethylhexyl-thiophosphoryl]-natriumthioglykolat, S-[O,O-Bis-2-ethylhexylphosphoryl]-kaliumthio-
 10 glykolat, S-[O,O-Diisopropylthiophosphoryl]- β -mercaptolithiumpropionat, S-[O,O-Dipentylthiophosphoryl]-3-mercapto-2-methyl-lithiumpropionat, O,O-Bis-2-decyltetradecyl-kaliumdithiophosphat.

In beispielhafter Form sind nachfolgend die Bedeutungen der Substituenten in Verbindungen der Formeln II und III, sowie zweckmässige und vorzugsweise Verbindungen der Formeln II und III angeführt.

R³ als C₁-C₁₂-Alkyl kann lineares oder verzweigtes Alkyl sein und kann z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, n-
 15 Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl sein. R¹, R^a, R^b und R^c als C₁-C₁₈-Alkyl können darüber hinaus auch z.B. Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl oder Octadecyl sein. R^a kann zweckmässig C₄-C₁₈ darstellen, so z.B. n-Butyl, tert. Butyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, n-Dodecyl oder Octadecyl.

R¹, R^b und R^c als C₇-C₉-Phenylalkyl können z.B. Benzyl, 2-Phenylethyl, α -Methylbenzyl, 2-Phenylpropyl oder α,α -Dimethylbenzyl sein.
 20

R¹ und R⁹ als Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen stellen beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl dar. Cyclohexyl ist bevorzugt.

R¹ und R² als C₇-C₁₈-Alkylphenyl können einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl bedeuten, die
 25 lineare oder verzweigte Alkylgruppen haben. Zweckmässig sind Phenylreste, die mit einer oder zwei Alkylgruppen substituiert sind. Beispiele sind Toly, Ethylphenyl, Isopropylphenyl, tert. Butylphenyl, sec. Pentylphenyl, n-Hexylphenyl, tert. Octylphenyl, iso-Nonylphenyl oder n-Dodecylphenyl. Es kann sich bei R¹ und R² auch um Gemische von Alkylphenylgruppen handeln, wie sie bei technischen Alkylierungen von Diphenylamin mittels Olefinen entstehen. Bevorzugt steht die Alkylgruppe in para-Stellung des aromatischen Amins.
 30

Bedeutet R¹ und R² C₇-C₁₈-Alkoxyphenyl, so sind Beispiele dafür Methoxyphenyl und Ethoxyphenyl.

Bevorzugt verwendet man als Komponente C) eine Verbindung der Formel II oder III, worin

R¹ C₁-C₄-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Cyclohexyl, Phenyl, C₁₀-C₁₈-Alkylphenyl oder Naphthyl bedeutet,

R² C₁₀-C₁₈-Alkylphenyl oder Phenyl bedeutet,

35 R³ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Benzyl, Allyl oder eine Gruppe -CH₂SR⁹, wobei R⁹ -H, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl ist, bedeutet,

R^a H, C₁-C₁₈-Alkyl oder -CH₂COO(C₈-C₁₈-Alkyl) bedeutet, und

R^b und R^c unabhängig voneinander H, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeuten.

Weitere Verbindungen der Formel III sind solche in denen R^a zweckmässig C₄-C₁₈-Alkyl oder
 40 -CH₂COO(C₈-C₁₈-Alkyl) bedeutet.

Unter den Verbindungen der Formel II sind solche besonders bevorzugt, worin R¹ und R² unabhängig voneinander Phenyl oder C₁₀-C₁₈-Alkylphenyl, insbesondere mono- oder di-tert. Butylphenyl oder tert.-Octylphenyl, bedeuten und R³ Wasserstoff ist.

Unter den Verbindungen der Formel III sind solche besonders bevorzugt, worin R^a Wasserstoff ist und
 45 R^b und R^c unabhängig voneinander H oder C₄-C₁₂-Alkyl bedeuten.

Beispiele für Verbindungen der Formeln II und III sind:

Diphenylamin

N-Allyldiphenylamin

4-Isopropoxydiphenylamin

50 N-Phenyl-1-naphthylamin

N-Phenyl-2-naphthylamin

Di-4-methoxyphenyl-amin

Di-[4-(1,3-dimethylbutyl)-phenyl]-amin

Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-amin

55 tert. octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin

technische Gemische erhalten durch Alkylierung von Diphenylamin mit Alkenen, insbesondere mit Octenen, z.B. mit Diisobutylen (z.B. mono-, di- und trialkylierte tert. Butyl- und tert. Octyldiphenylamine)

Phenothiazin

N-Allylphenothiazin

3,7-Di-tert.octyl-phenothiazin

technische Gemische erhalten durch Alkylierung von Phenothiazin mit Alkenen, insbesondere mit Octenen, z.B. mit Diisobutylene

5 Besonders bevorzugt verwendet man als Komponente C) 4,4'-Di-tert.octyldiphenylamin oder 3,7-Di-tert.octyl-phenothiazin oder ein technisches Gemisch erhalten durch Reaktion von Diphenylamin mit Diisobutylene, insbesondere ein solches Gemisch, das folgende Bestandteile enthält:

1 bis 5 Gew.-% a) Diphenylamin

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

10 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

15 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

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

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

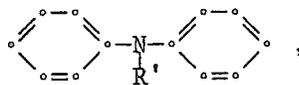
Ein besonders bevorzugtes Diphenylamin-Gemisch als Komponente C) enthält 3,2 % Diphenylamin, 13,2 % Mono-t-butyldiphenylamine, 25,3 % Mono-t-octyldiphenylamine und Di-t-butyldiphenylamine, 24,2 % t-Butyl-t-octyldiphenyl-amine, 24,3 % Di-t-octyldiphenylamine und andere höher alkylierte Diphenylamine, wobei der Gehalt an 4,4'-Di-t-octyldiphenylamin 18,2 % beträgt, und weitere kleinere Mengen an

25 Diphenylaminen mit teilweise modifizierten Seitenketten und Polymeren auf 100 %.

Beispiele weiterer Komponenten C), enthaltend Verbindungen der Formel II und III sind:

N-substituierte Diphenylamine der allgemeinen Formel

30



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

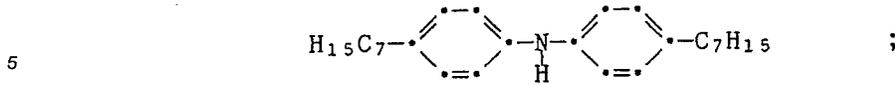
40

45

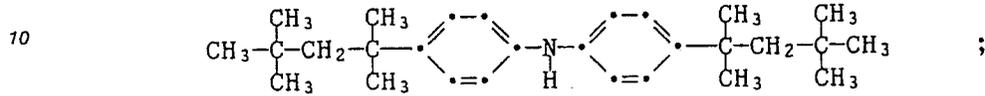
50

55

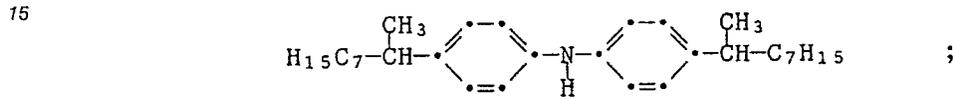
eine Diphenylamin-Verbindung der Formel



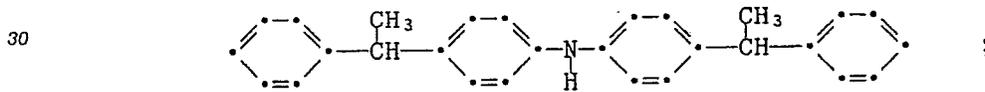
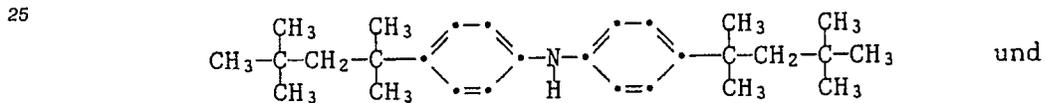
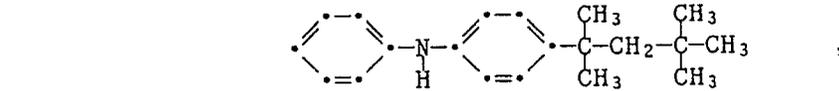
eine Diphenylamin-Verbindung der Formel



eine Diphenylamin-Verbindung der Formel



ein Gemisch enthaltend Diphenylamin-Verbindungen der Formeln



35

40

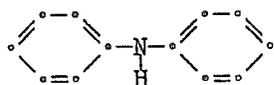
45

50

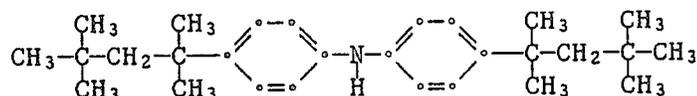
55

ein Gemisch enthaltend Diphenylamin-Verbindungen der Formeln

5

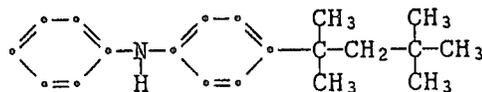


10



und

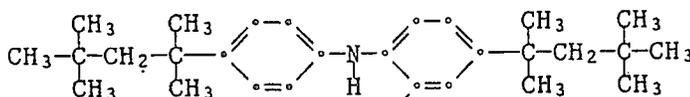
15



;

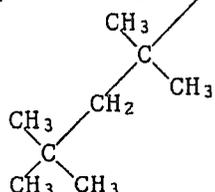
eine Diphenylamin-Verbindung der Formel

20



;

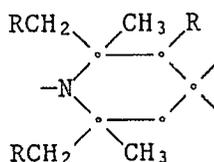
25



30

Die Komponente (D) kann irgendein cyclisches oder nicht-cyclisches sterisch gehindertes Amin sein. Bevorzugt ist (D) ein cyclisches sterisch gehindertes Amin, insbesondere eine Verbindung, die mindestens eine Gruppe der Formel (VI)

35



(VI)

40

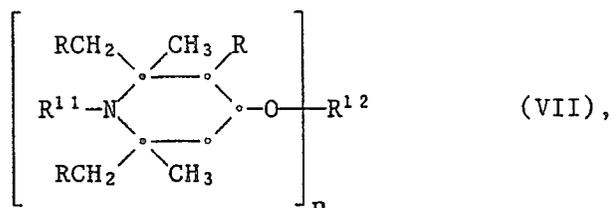
enthält, worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet. Bevorzugt ist R Wasserstoff. Es handelt sich dabei um Derivate von Polyalkylpiperidinen, insbesondere von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin. Bevorzugt tragen diese Polyalkylpiperidine in 4-Stellung einen oder zwei polare Substituenten oder ein polares Spiro-Ringsystem.

Von Bedeutung sind insbesondere die folgenden Klassen von Polyalkylpiperidinen.

45

a) Verbindungen der Formel VII

50



55

worin n eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R¹¹ Wasserstoff, Oxyl, Hydroxyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈ Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₅-

C₈-Cycloalkoxy, C₇-C₉-Phenylalkoxy, C₁-C₈-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl, C₁-C₁₈-Alkanoyloxy, Benzyloxy, 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, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes C₁-C₁₈-Alkyl, Cyanethyl, Benzyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Carbonsäure, Carbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen, einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen bedeutet, wenn n 2 ist, C₁-C₁₂-Alkylen, C₄-C₁₂-Alkenylen, Xylylen, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, Dicarbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen zweiwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 C-Atomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 - 14 C-Atomen oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8 - 14 C-Atomen bedeutet, wenn n 3 ist, einen dreiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure oder einen dreiwertigen Silylrest bedeutet und wenn n 4 ist, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure bedeutet.

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

In der Bedeutung von C₁-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.

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

R¹¹ ist als C₃-C₈-Alkynyl bevorzugt Propargyl.

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

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

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

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

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

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

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

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

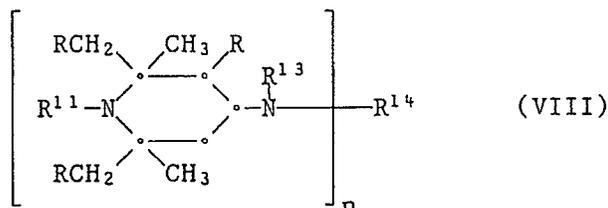
Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 1) 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 2) 1-Allyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 3) 1-Benzyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 4) 1-(4-tert.-Butyl-2-butenyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 5) 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 6) 1-Ethyl-4-salicyloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 7) 4-Methacryloyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin
- 8) 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl- β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat
- 9) Di-(1-benzyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-maleinat
- 10) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succinat
- 11) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-glutarat
- 12) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipat
- 13) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 14) Di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat

- 15) Di-(1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diethyl-piperidin-4-yl)-sebacat
 16) Di-(1-allyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phthalat
 17) 1-Hydroxy-4- β -cyanoethoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
 18) 1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-acetat
 5 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
 10 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
 15 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
 20 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 (VIII)

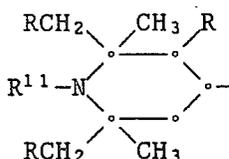
25

30



35 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

40



45 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.

55 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.

5 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.

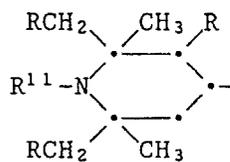
Stellen etwaige Substituenten C₂-C₁₂-Alkylen dar, so handelt es sich z.B. um Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

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

15



20

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:

25 37) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diamin, welche als besonders bevorzugt gilt, ferner

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

30 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

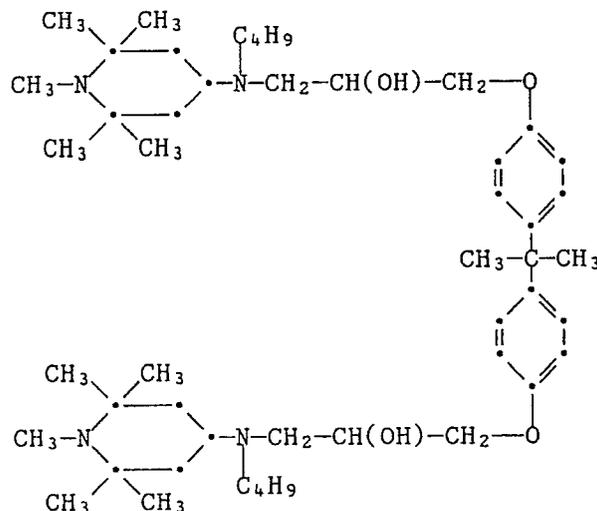
43) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-p-xylylen-diamin

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

35 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

40



45

50

55

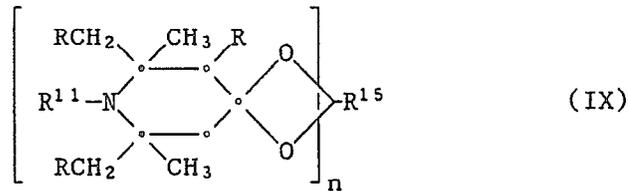
47) 4-(Bis-2-hydroxyethyl-amino)-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin

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

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

5

10



15

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:

20

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

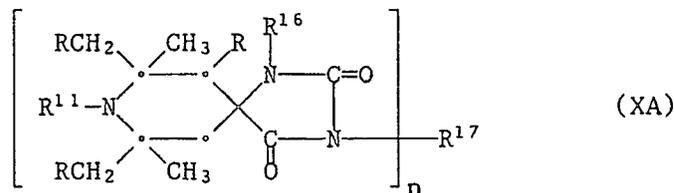
25

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).

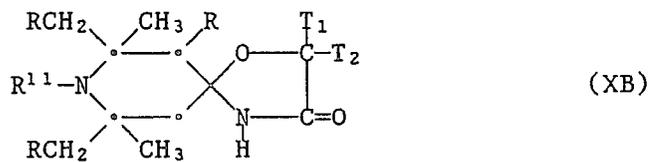
d) Verbindungen der Formeln XA, XB und XC

30

35

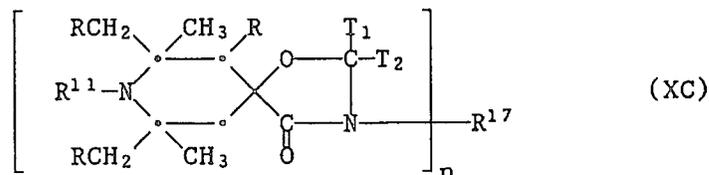


40



45

50



55

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 Cy-

cloalkylen ist, oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}')\text{CH}_2-(\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OZ}')\text{CH}_2)_2-$ bedeutet, worin Z' Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Allyl, Benzyl, C_2 - C_{12} -Alkanoyl oder Benzoyl ist, T_1 und T_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_9 -Aralkyl bedeuten oder T_1 und T_2 zusammen mit dem sie bindenden C-Atom einen C_5 - C_{12} -Cycloalkanring bilden.

Bedeutet etwaige Substituenten C_1 - C_{12} -Alkyl, so stellen sie z.B. 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.

Etwaige Substituenten in der Bedeutung von C_1 - C_{18} -Alkyl können z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl darstellen.

Bedeutet etwaige Substituenten C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, so stellen sie z.B. Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, n-Butoxyethyl, tert.-Butoxyethyl, Isopropoxyethyl oder Propoxypropyl dar.

Stellt R^{17} C_3 - C_5 -Alkenyl dar, so bedeutet es z.B. 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl oder 2-Pentenyl.

Als C_7 - C_9 -Aralkyl sind R^{17} , T_1 und T_2 insbesondere Phenethyl oder vor allem Benzyl. Bilden T_1 und T_2 zusammen mit dem C-Atom einen Cycloalkanring, so kann dies z.B. ein Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cyclooctan- oder Cyclododecanring sein.

Bedeutet R^{17} C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, so stellt es z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl dar.

Als C_6 - C_{10} -Aryl bedeuten R^{17} , T_1 und T_2 insbesondere Phenyl, α - oder β -Naphthyl, die gegebenenfalls mit Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sind.

Stellt R^{17} C_2 - C_{12} -Alkylen dar, so handelt es sich z.B. um Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Als C_4 - C_{12} -Alkenylen bedeutet R^{17} insbesondere 2-Butenylen, 2-Pentenylen oder 3-Hexenylen.

Bedeutet R^{17} C_6 - C_{12} Arylen, so stellt es beispielsweise o-, m- oder p-Phenylene, 1,4-Naphthylene oder 4,4'-Diphenylene dar.

Bedeutet Z' C_2 - C_{12} Alkanoyl, so stellt es beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, aber bevorzugt Acetyl dar.

D hat als C_2 - C_{10} Alkylen, C_6 - C_{15} Arylen oder C_6 - C_{12} Cycloalkylen die unter b) angegebene Bedeutung.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen Klasse sind folgende Verbindungen:

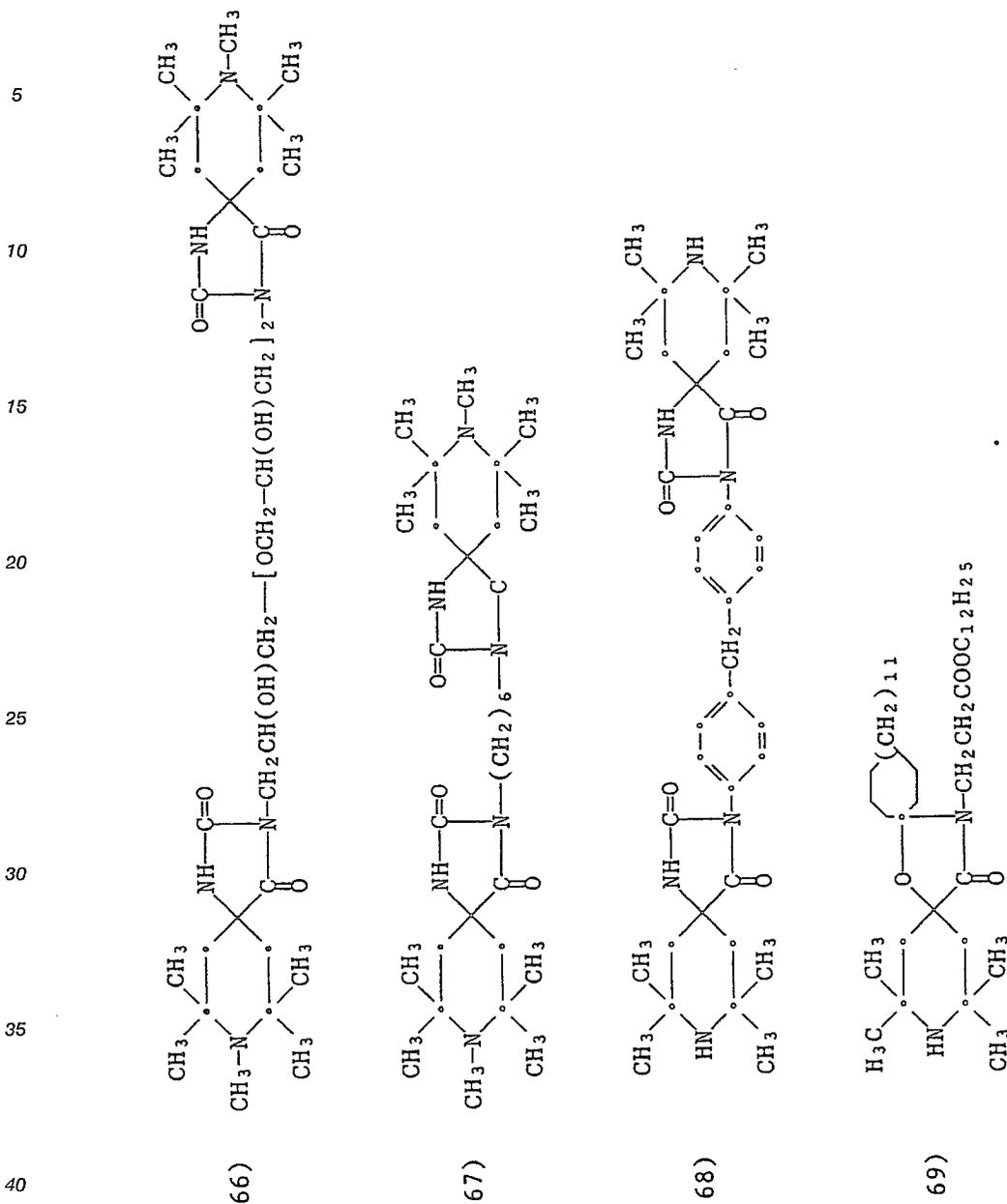
- 56) 3-Benzyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion
- 57) 3-n-Octyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion
- 58) 3-Allyl-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion
- 59) 3-Glycidyl-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion
- 60) 1,3,7,7,8,9,9-Heptamethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion
- 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:

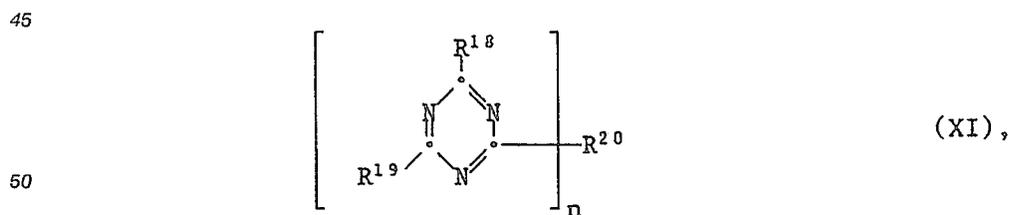
45

50

55

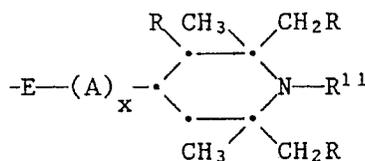


e) Verbindungen der Formel XI

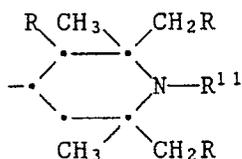


worin n die Zahl 1 oder 2 ist und R¹⁸ eine Gruppe der Formel

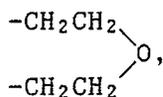
55



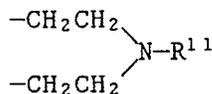
bedeutet, worin R und R¹¹ die unter a) angegebene Bedeutung haben, E -O- oder -NR¹¹- ist, A C₂-C₆-Alkylen oder -(CH₂)₃-O- und x die Zahlen 0 oder 1 bedeuten, R¹⁹ gleich R¹⁸ oder eine der Gruppen -NR²¹R²², -OR²³, -NHCH₂OR²³ oder -N(CH₂OR²³)₂ ist, R²⁰, wenn n = 1 ist, gleich R¹⁸ oder R¹⁹, und wenn n =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



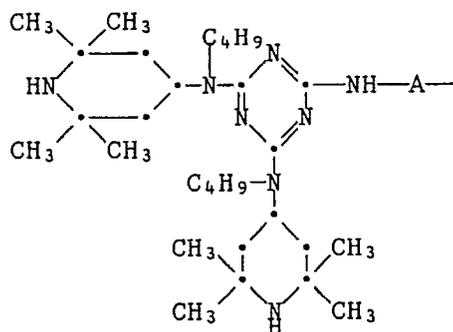
20 ist, R²² C₁-C₁₂ Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, C₁-C₄ Hydroxyalkyl und R²³ Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl oder Phenyl bedeuten oder R²¹ und R²² zusammen C₄-C₅-Alkylen oder -Oxaalkylen, beispielsweise



oder eine Gruppe der Formel



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



50 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.
55 Bedeutet 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.

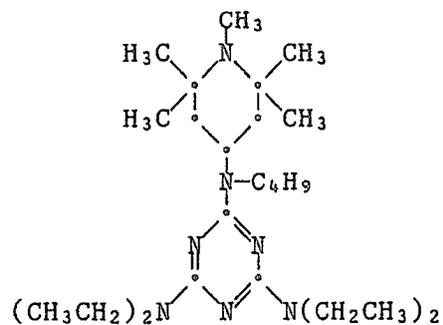
Stellen R^{21} und R^{22} zusammen C_4 - C_5 -Alkylen oder Oxaalkylen dar, so bedeutet dies z.B. Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentamethylen.

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

5

10

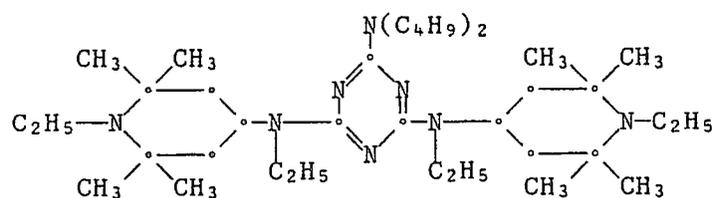
70)



15

20

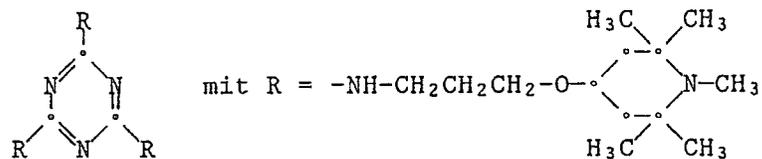
71)



25

30

72)



35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

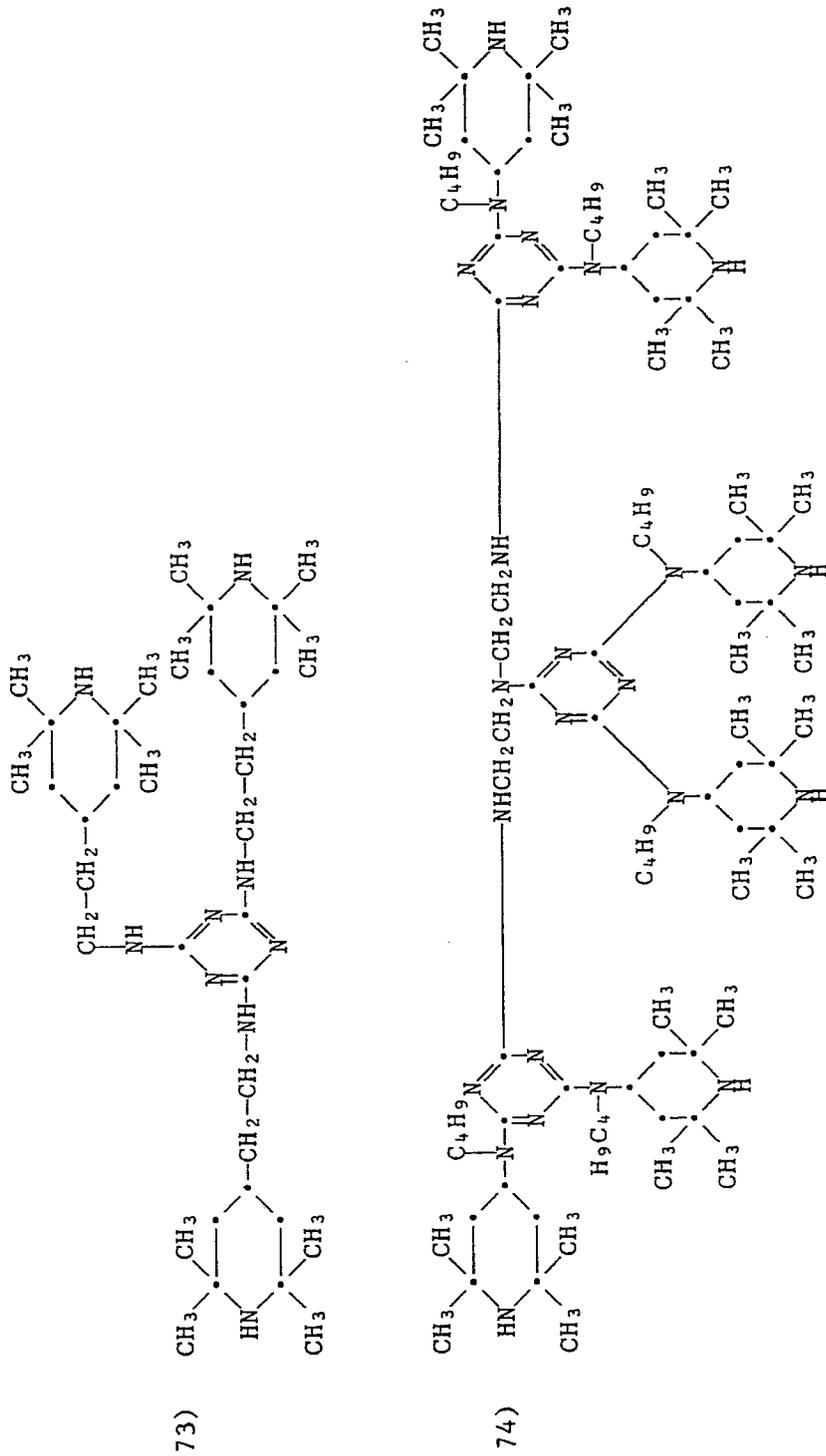
35

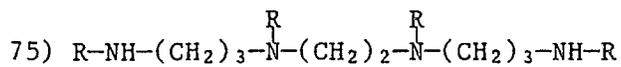
40

45

50

55



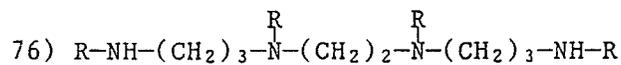
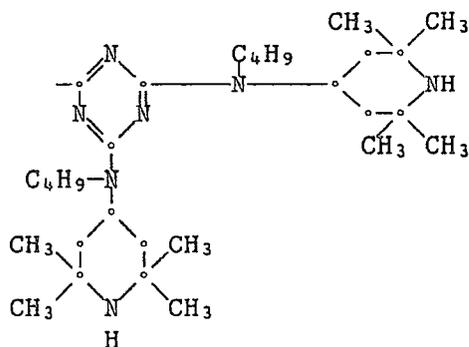


5

mit R =

10

15

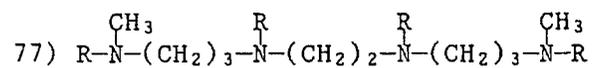
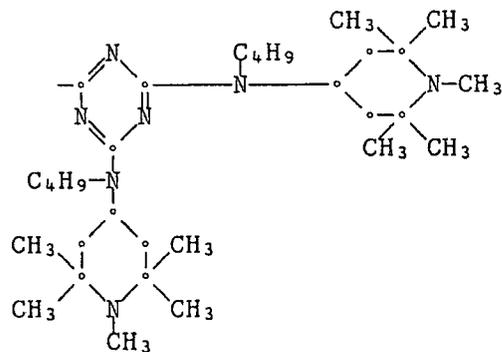


20

mit R =

25

30

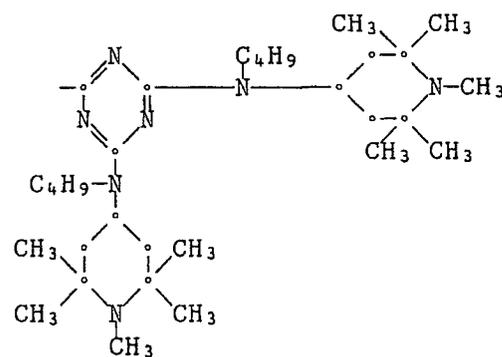


35

mit R =

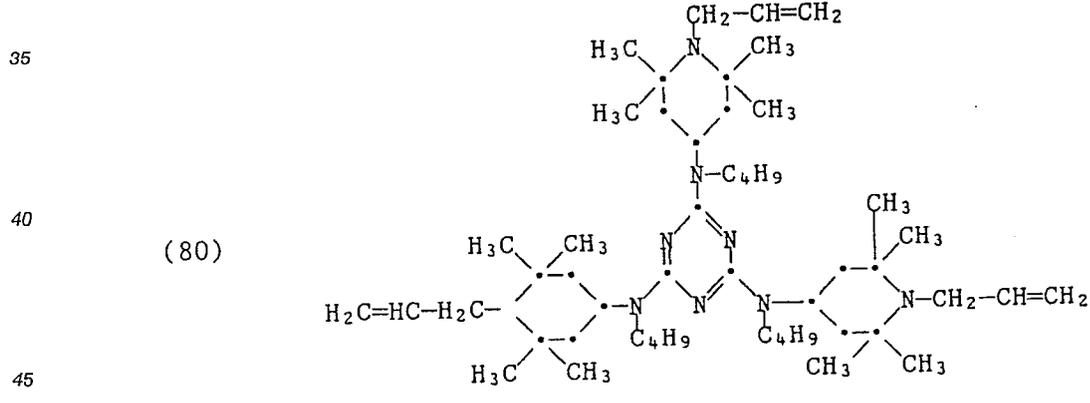
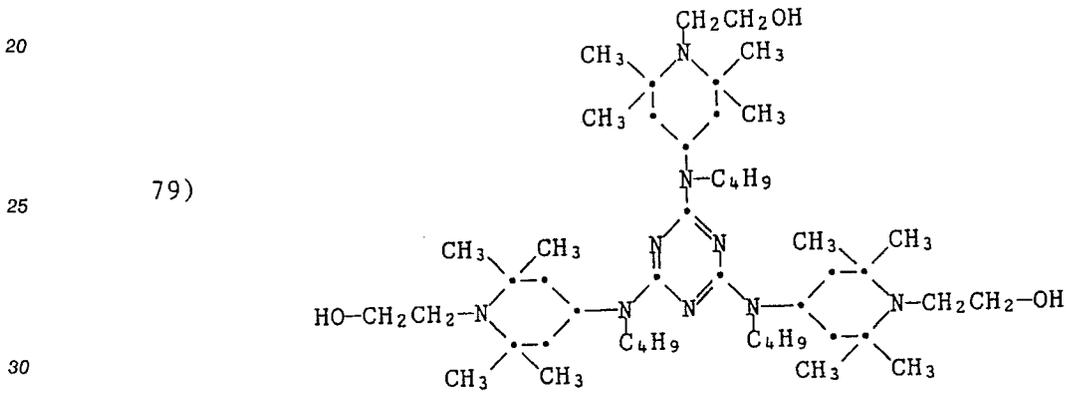
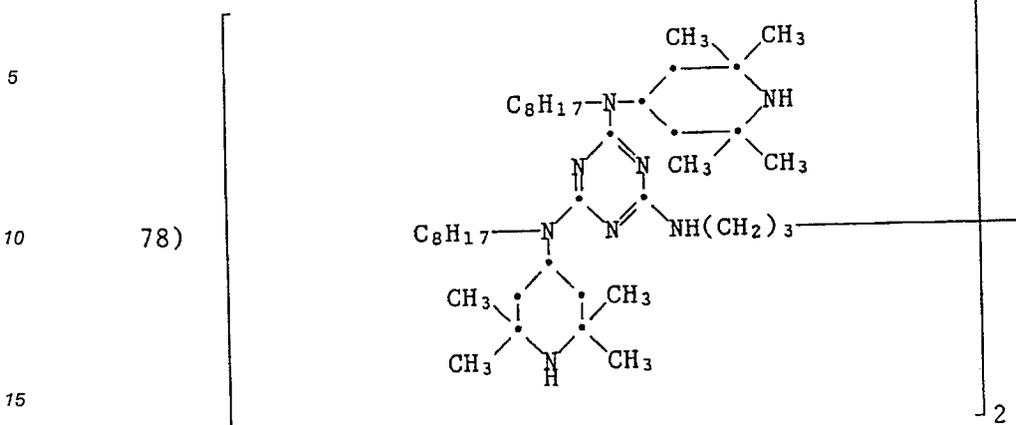
40

45



50

55

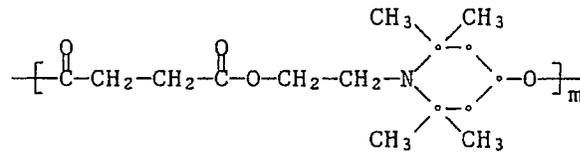


f) Oligomere oder polymere Verbindungen, deren wiederkehrende Struktureinheit einen 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinrest der Formel (VI) enthält, insbesondere Polyester, Polyäther, Polyamide, Polyamine, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyaminotriazine, Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide und deren Copolymere,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

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

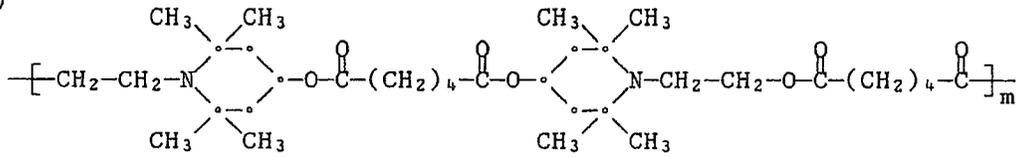
81)

5



82)

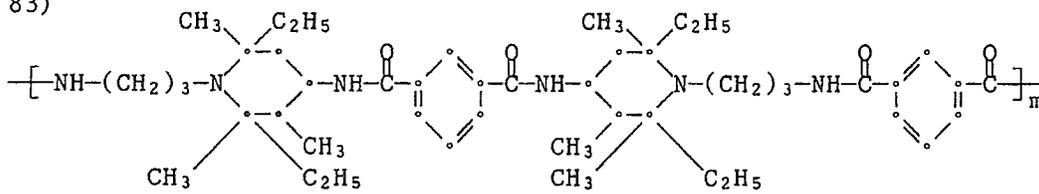
10



15

83)

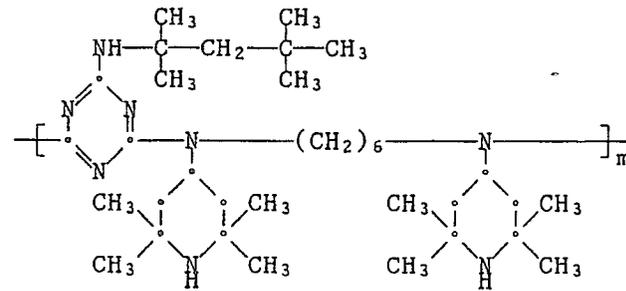
20



84)

25

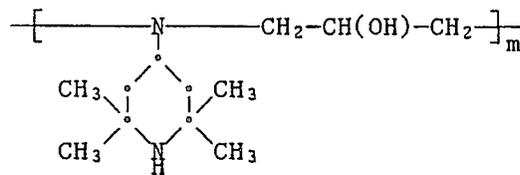
30



85)

35

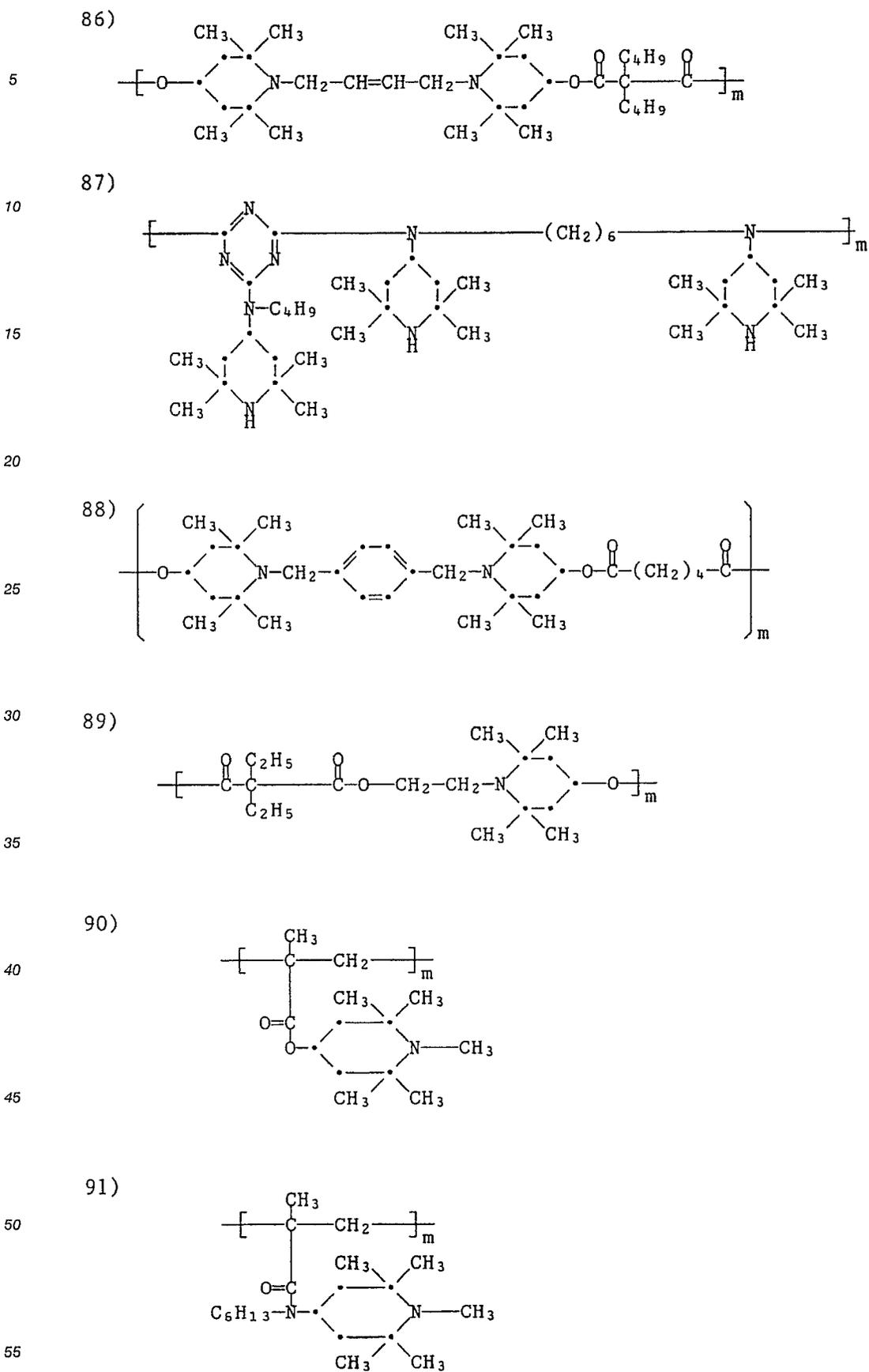
40



45

50

55

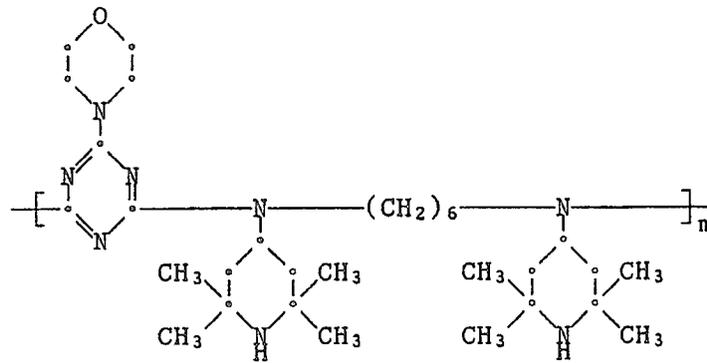


92)

5

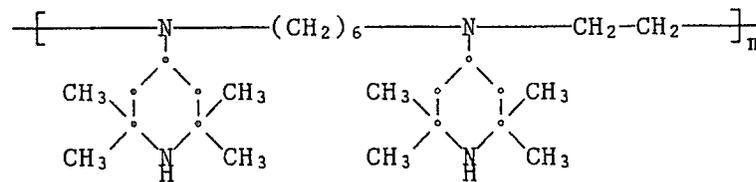
10

15



93)

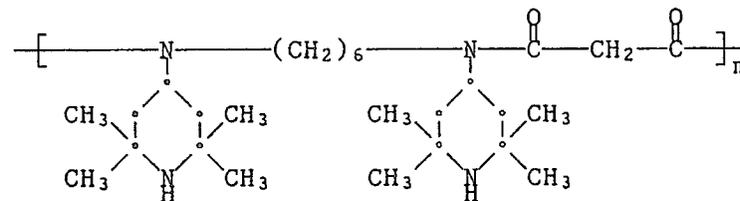
20



94)

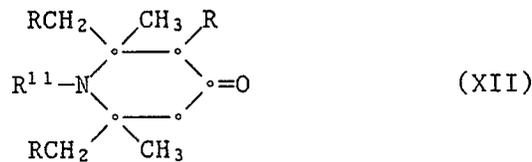
25

30



g) Verbindungen der Formel XII

35



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

40

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel XII, 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)

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

45

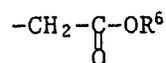
97) 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon-1-oxyl

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

Die Komponente (D) kann auch ein Phenol der allgemeinen Formel V, wie oben beschrieben, darstellen.

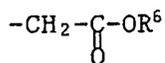
Zweckmäßige Verbindungen der Formel V sind solche, worin A in der Formel V -C_qH_{2q}-S_z-Y bedeutet, q = 0 oder 1 und z = 1 oder 2 ist und Y Alkyl mit 4 bis 18 C-Atomen, Phenyl, C₂- bis C₈-alkylsubstituiertes Phenyl oder

50



55

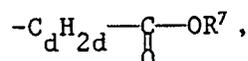
bedeutet, wobei R⁶ C₁ bis C₁₈-Alkyl ist, und vorzugsweise A die Bedeutung von -CH₂-S-Y hat, wobei Y C₈-C₁₂-Alkyl oder



5 bedeutet und R⁶ dabei die Bedeutung von C₆ bis C₁₈-Alkyl und insbesondere iso-C₈- bis iso-C₁₃-Alkyl hat.

In bevorzugten Verbindungen der Formel V hat A die Bedeutung von -H, C₁-C₁₈-Alkyl, besonders bevorzugt

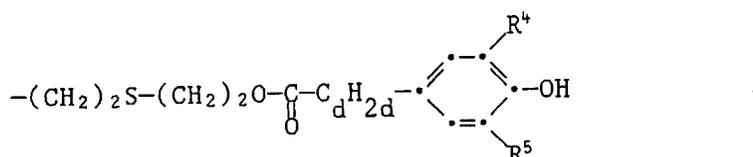
10



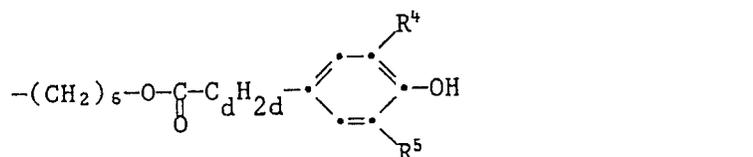
wobei d = 2 oder 3 ist, und R⁷ Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, und besonders bevorzugt

15

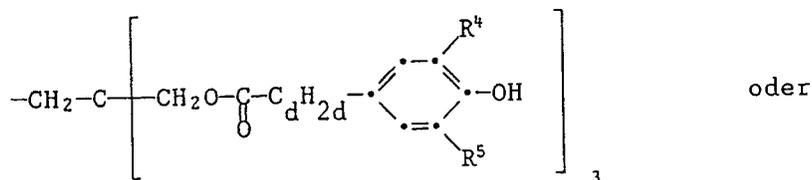
20



25

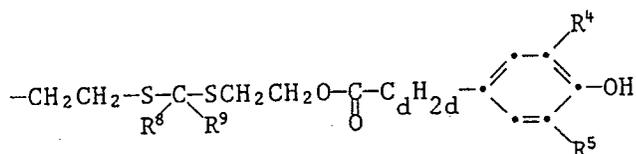


30



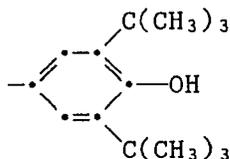
35

40



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

50

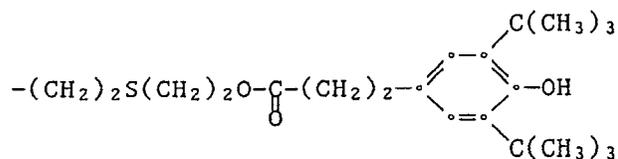


55

darstellen.

R⁷ stellt vorzugsweise

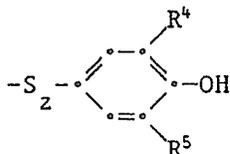
5



dar.

10 In einer anderen zweckmässigen Ausführungsform hat A in den Verbindungen der Formel V die Bedeutung

15



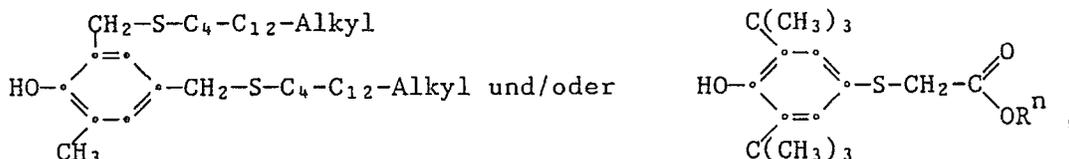
20 wobei $z = 1$ oder 2 , R^4 -H oder C_1 - bis C_5 -Alkyl und R^5 C_1 - bis C_5 -Alkyl ist und vorzugsweise R^4 und R^5 jeweils tert-Butyl sind.

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

25 Zusammensetzungen, die einer zweckmässigen Ausführungsform entsprechen, sind solche, in denen R^5 in Verbindungen der Formel V die Bedeutung von Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und vorzugsweise von tert-Butyl hat.

Den bevorzugten Verbindungen der Formel V sind weiters

30



35

wobei $\text{R}^n = \text{C}_6$ - C_{18} -Alkyl und insbesondere $i\text{-C}_8\text{H}_{17}$ oder $i\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$, darstellt, zuzuordnen.

40 Bedeuten R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , A, R' und R'' Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen, so werden damit beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, 2-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, 3-Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl, und weiteres Isoamyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, 1-Methylheptyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1-Methylundecyl, Eicosyl, Henicosyl und Docosyl umfasst.

Bevorzugtes Alkyl für R^7 ist C_1 - C_{18} -Alkyl, wobei Methyl, Octyl, Nonyl, Tridecyl und Octadecyl besonders interessant sind.

45 Die Bedeutung von Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen für R^4 und R^5 kann Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl, vorzugsweise Cyclohexyl, sein oder darüberhinaus kann die C_5 - C_{12} -Cycloalkylgruppe durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein und beispielsweise 2- oder 4-Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl oder t-Butylcyclohexyl darstellen.

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

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

55 Bevorzugte Alkylgruppen für A sind Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylgruppen, besonders bevorzugt ist Methyl und tert.-Butyl.

Bedeutet A den Rest $-\text{C}_q\text{H}_{2q}-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$, so sind typische Beispiele dafür $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4-\text{Alkyl})_2$ und

insbesondere $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Die Verbindungen B) der allgemeinen Formel I sind an sich bekannt und können beispielsweise hergestellt werden, wie beschrieben in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Band 12, Teil 2, 4. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1964, auf den Seiten 53-77, 143-210, 226-274, 299-376, sowie 587-748.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel II sind an sich ebenfalls bekannt und können beispielsweise durch Alkylierung von Diphenylamin hergestellt werden. Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von besonders wertvollen technischen Gemischen von alkylierten Diphenylaminen, wie sie vorstehend beschrieben werden, ist gekennzeichnet durch die Reaktion von Diphenylamin 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 29 Gew.-%, vorzugsweise unter 25 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.

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 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 Probenahme bis das Produkt, ohne Katalysator, weniger als 29 Gew.-% an 4,4'-Di-tert.-octyldiphenylamin und weniger als 10 Gew.-% an Diphenylamin enthält.

Die Temperatur, bei der das 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 zugegeben 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 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 Vakuumdestillation des Reaktionsgemischs erfolgen.

Der im 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 erhältliche 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 Schwefelsäure aktivierte Tonerde). Die Fulcat und Fulmont Katalysatoren sind im Handel von Laporte Industries erhältlich.

Die Verbindungen der Formel III sind erhältlich beispielsweise durch Reaktion von Diphenylamin mit Schwefel (US 2 433 658).

Die Verbindungen der Reihe der cyclischen sterisch gehinderten Amine sind nach an sich bekannten Verfahren, die sich der einschlägigen Literatur entnehmen lassen, erhältlich.

Die Verbindungen der Reihe der Phenole mit der allgemeinen Formel V können beispielsweise gemäss den Verfahren nach der DE-A 23 64 121 oder der DE-A 23 64 126 hergestellt werden.

Wie vorstehend erwähnt enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen A) einen Schmierstoff und ein wenigstens ternäres Gemisch aus Verbindungen die mit B), C) und D) benannt und obenstehend näher erläutert werden.

Für C) können sowohl Verbindungen der allgemeinen Formel II, als auch III, sowie Gemische von Verbindungen der Formeln II und III, für D) sowohl Verbindungen der Reihe der sterisch gehinderten Amine, als auch der Phenole der allgemeinen Formel V, sowie Gemische von sterisch gehinderten Aminen und Phenolen der allgemeinen Formel V, angewendet werden. Die Bedeutung von C) und D) ist vorstehend erläutert.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend

A) einen Schmierstoff und

B) eine Verbindung

5 O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumthionophosphat, O,O-Bis-2-methylpropyl-natriumdithiophosphat,

O,O-Bis-nonyl-phenyl-natriumdithiophosphat oder S-[O,O-Bis-2-ethylhexylthiophosphoryl]-natriumthioglykolat,

C) ein Gemisch von Diphenylamin-Verbindungen enthaltend

1 bis 5 Gew.-% a) Diphenylamin

10 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,

15 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

20 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

D) eine der Verbindungen

25 Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat

N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diamin oder 2,2-Thiodiethylen-bis-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat oder Pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat].

Die Zusammensetzungen nach vorliegender Erfindung können A) einen Schmierstoff und beispielsweise 30 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, eines Gemisches aus B), C) und D), wie oben beschrieben, enthalten.

Zweckmässig sind 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, eines Gemisches aus B), C) und D) enthalten.

Bevorzugt sind 0,3 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 Gew.-%, ganz besonders 35 bevorzugt 1,0 bis 1,8 Gew.-%, des Gemisches aus B), C) und D) in der Zusammensetzung enthalten.

Das Gemisch aus B), C) und D) kann beispielsweise 20 bis 88 Gew.-% an B), 10 bis 60 Gew.-% an C) und 2 bis 20 Gew.-% an D) enthalten, wobei die Prozentangaben auf das Gemisch bezogen sind. Vorzugsweise ist B) zu 30 bis 80 Gew.-%, C) zu 10 bis 60 Gew.-% und D) zu 4 bis 15 Gew.-% im Gemisch aus B), C) und D) enthalten.

40 Ganz besonders bevorzugt sind Gemische aus B), C) und D), enthaltend an B) 40 bis 65 Gew.-%, an C) 15-50 Gew.-% und an D) 4 bis 10 Gew.-%.

Insbesondere bevorzugt sind Gemische aus B), C) und D), enthaltend 60 bis 65 Gew.-% an B), 25 bis 35 Gew.-% an C) und 5-10 Gew.-% an D).

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist im Gemisch der Gewichtsanteil an 45 Verbindungen der Reihe C) grösser als der Gewichtsanteil von Verbindungen der Reihe D), insbesondere beträgt das Verhältnis von C):D) = 3-5:1, wobei C):D) = 4:1 bevorzugt wird.

Ganz besonders bevorzugt sind die nachfolgend angegebenen Zusammensetzungen, enthaltend

A) einen Schmierstoff und

als B) 0,8 - 1,2 Gew.%, O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumthionophosphat, O,O-Bis-2-methyl-propylnatriumdithiophosphat, O,O-Bis-nonylphenyl-natriumdithiophosphat oder 50 S-[O,O-Bis-2-ethylhexylthiophosphoryl]-natriumthioglykolat,

als C) 0,45-0,5 Gew.-% technisches Diphenylamin-Gemisch und

als D) 0,1 bis 0,15 Gew.-% Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2-Thiodiethylenglykol-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diamin 55 oder Pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat].

Die vorstehenden Angaben in Gew.-% für B), C) und D) beziehen sich auf die Zusammensetzung.

Das vorstehend jeweils unter C) angegebene technische Diphenylamin-Gemisch stellt vorzugsweise eine Mischung enthaltend 3,2 % Diphenylamin, 13,2 % Mono-t-butyldiphenylamine, 25,3 % Mono-t-

octyldiphenylamine und Di-t-butyl-diphenylamine, 24,2 % t-Butyl-t-octyldiphenyl-amine, 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 %, dar.

5 Die Zusätze B), C) und D) können dem Schmierstoff auf an sich bekannte Weise beigemischt werden. Die Zusätze B), C) und D) können einzeln oder unter sich vorgemischt in den angegebenen Mengenverhältnissen zum Schmierstoff zugegeben werden. Die Verbindungen sind beispielsweise in Oel gut löslich. Es ist auch möglich, einen sogenannten Masterbatch herzustellen, der nach Massgabe des Verbrauchs auf Einsatzkonzentrationen mit dem entsprechenden Schmierstoff verdünnt werden kann.

10 Die in Frage kommenden Schmierstoffe basieren beispielsweise auf mineralischen oder synthetischen Oelen 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.

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

Eine weitere Gruppe von Schmierstoffen die zur Anwendung gelangen können sind pflanzliche oder tierische Oele, Fette, Talge und Wachse oder deren Gemische untereinander oder Gemische mit den
20 erwähnten mineralischen oder synthetischen Oelen.

Die Mineralöle basieren insbesondere auf Kohlenwasserstoffverbindungen.

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
25 z.B. Dioctylsebacat oder Dinonyladipat, eines Triesters von Trimethylolpropan mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z.B. Trimethylolpropantripelargonat, Trimethylolpropantricaprylat 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
30 Mineralölen z.B. Poly- α -Olefine, Schmierstoffe auf Esterbasis, Phosphate, Glykole, Polyglykole und Polyalkylenglykole, sowie deren Mischungen mit Wasser.

In vorliegenden Zusammensetzungen sind teilsynthetische Schmierstoffe bevorzugt und synthetische Schmierstoffe besonders bevorzugt. Die ganz besonders interessierenden synthetischen Schmierstoffe sind
35 die Trimellithsäureester, Pentaerytritester, Poly- α -olefine und Adipinsäureester, sowie Gemische solcher Schmierstoffe untereinander.

Die Schmierstoffe können beispielsweise auch Festschmierstoffe in den an sich üblichen Mengen enthalten. Solche Festschmierstoffe können beispielsweise Graphit, Bornitrid, Molybdändisulfid oder Polytetrafluorethylen sein.

40 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. Beispiele dafür sind:

45 Beispiele für phenolische Antioxidantien

1. Alkylierte Monophenole

2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, o-tert-Butylphenol.

2. Alkylierte Hydrochinone

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

3. Hydroxylierte Thiodiphenylether

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

4. Alkylierten-Bisphenole

55 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-butyl-phenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Di-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis- [3,3-bis-(3-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat.

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

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.

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

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Neopentylglycol, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Bis-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.

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

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Neopentylglycol, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.

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.

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-Isopropoxydiphenylamin, 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-methoxyphenyl)-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, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, N-Allylphenothiazin.

Beispiele für weitere Antioxidantien:

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, Benzotriazole 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.

5 c) Phosphorhaltige Verbindungen, z.B.:

Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern oder Phosphonsäurepartialestern, Zinkdialkyldithiophosphate.

d) Schwefelhaltige Verbindungen, z.B.:

Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind:

10

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

Beispiele für Stockpunkterniedriger sind:

15

Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispergiermittel/Tenside sind:

20

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

Beispiele für Verschleisschutz-Additive sind:

25

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

Die vorliegende Erfindung umfasst auch die Verwendung von Gemischen aus B), C) und D) gemäss vorliegender Erfindung als Antioxidantien in Schmierstoffen und insbesondere in Schmierstoffen auf Basis synthetischer oder teilsynthetischer Oele. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der Gemische aus B), C) und D) gemäss vorliegender Erfindung in Schmierstoffen für Verbrennungsmotoren mit Eigenzündung, z.B. für Verbrennungsmotoren nach dem Dieselprinzip. Die Schmierstoffe sind vorzugsweise zur Anwendung in der Kurbelgehäuseschmierung vorgesehen.

Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die Erfindung näher.

35 Alle Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Beispiele 1-7

Folgende Prüfmuster werden hergestellt:

40

Oele:

Oel A 1)

Synthetisches Oel aus 70 Gew.-% Pentaerythryltetraester und 30 Gew.-% Poly- α -olefin mit 8 Gew.-%, bezogen auf das synthetische Oel, eines kommerziellen Additivpaketes, enthaltend Viskositäts-Index-Verbesserer, Dispergatoren, Detergentien usw., jedoch ohne Zinkdialkyldithiophosphat.

45

Oel A 2)

Mineralöl des Typs SAE 30 mit 8 Gew.-%, bezogen auf das Mineralöl, eines kommerziellen Additivpaketes, enthaltend Viskositätsindex-Verbesserer, Dispergatoren, Detergentien usw., jedoch ohne Zinkdialkyldithiophosphat.

50

Komponente C): technisches Diphenylamin-Gemisch, aus 3,2 % Diphenylamin, 13,2 % Mono-t-butyl-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 %.

55

Tabelle

Zusammensetzungen enthaltend:							
Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
A) Oel (s.o.) auf 100 Gew.-%	A 1)	A 2)					
B) 0,0-Di(2-ethylhexyl)-natriumdithiophosphat 0,0-Di(2-methylpropyl)-natriumdithiophosphat 0,0-Di(2-ethylhexyl)-natriumthionophosphat	1%	1%	1%	1%	1%	1,0 %	0,69 %
C) technisches Diphenylamin-Gemisch (s.o.)	0,42 %	0,48 %	0,48 %	0,48 %	0,42 %	0,42 %	0,29 %
D) 2,2-Thiodiethylenglycol-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxycinnamat) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diamin Pentaerytrityl-tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat]	0,09 %	0,12 %	0,12 %	0,12 %	0,09 %	0,09 %	0,06 %
Die Zahlenangaben sind in Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.							

Beispiel 8: Charakterisierung der Zusammensetzung nach Beispiel 1 unter Reibbeanspruchung.

5 Die Verschleisschutzwirkung wird mit einem kommerziellen Schwing-Reib-Verschleissgerät (SRV-Gerät) der Firma Optimol GmbH, München bestimmt.

Das Verfahren ist ausführlich beschrieben in R. Schumacher, D. Landolt, H.J. Mathieu und H. Zinke, Surface Reaction of Iso geometrical Phosphorus Compounds, ASLE Transaction, 26 (1982) 94-101.

10 Dieses Gerät basiert auf dem folgenden Prinzip: Eine Stahlkugel (100 Cr 6), auf die eine Kraft F_N wirkt, oszilliert auf einem Stahlzylinder. Die Kugel ist in einer Halterung fixiert und führt demnach eine oszillierende Gleitbewegung aus. Die Horizontal- und Vertikalkraft wird durch einen piezoelektrischen Kraftaufnehmer bestimmt. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen beträgt die maximale Hertz'sche Normalspannung 2740 N/mm², die maximale Schubspannung 850 N/mm². Kugel und Zylinder sind aus demselben Werkzeugstahl hergestellt worden.

15 Einige Tropfen Oel, welche das zu untersuchende Gemisch gelöst enthält, werden zwischen Zylinder und Kugel aufgebracht. Die folgenden Testbedingungen werden gewählt:

Prüfbedingungen:

Last 200 N

Temperatur 180 ° C

20 Prüfdauer 50 Stunden

Frequenz 50 Hz

Amplitude 1000 µm

25

Zusammensetzung, Formulierung gemäss Beispiel	Aspekt des Oels nach dem Test	Versuchsdauer
nur Oel A 1), Vergleich	zähes Wachs	28,5 h*
1	Oel	50 h

30

*Gerät schaltet wegen Ueberbeanspruchung ab.

Es ist sichtbar, dass bei erfindungsgemässer Formulierung keine Oelverdickung eintritt.

35

Zur Charakterisierung des Verschleisses wird nach Testende mit einem Tastschnittgerät (Talysurf der Firma Rank Taylor Hobson, Leicester, England) ein Querprofil aufgenommen. Als Verschleissmass dient die integrierte Querprofilfläche. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um ein relatives Verschleissmass. Der wahre Verschleisswert berechnet sich durch Multiplikation mit dem Faktor $F = 2 \times 10^{-4}$.

40

Beispiele 9-14: Thermische Stabilisierung eines synthetischen Oeles.

Die thermische Alterung der Formulierungen wird in einem Druck-Differenz-Kalorimeter (Pressure-Differential-Scanning Calorimetry, PDSC) durchgeführt.

45

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

50

55 Während der thermischen Alterung nimmt die Konzentration der zugefügten Additive laufend ab. Bei einer kritischen Additivkonzentration steigt die Wärmeströmung dQ/dt an. Die Zeit, die verstreicht bis dieser Anstieg erfolgt, wird als Induktionszeit (onset) bezeichnet. Demnach deuten lange Induktionszeiten auf eine hohe Alterungsstabilität der Oele hin. Die mittels PDSC charakterisierten Formulierungen sind aus Tabelle 2

ersichtlich.

Tabelle 2

5

10

15

20

Prüfbedingungen: 170 ° C, 8 bar, Luft + 400 ppm NOx		
Basisöl: A 1) Synthetisches Oel + 8 % des Additiv-Pakets (s.o.)		
Beispiel	Zusammensetzung, Formulierung gemäss Beispiel	Induktionszeit (Min.)
Vergleich	nur Oel A 1)	50
9	1	107
10	2	113
11	3	130
12	4	110
13	5	109
14	6	110

Beispiel 15: Thermische Stabilisierung eines Mineralöles.

25

Die thermische Alterung der Formulierung gemäss Beispiel 7 wird wie in Beispielen 9-14 mit Hilfe einer PDSC-Zelle bestimmt.

Prüfbedingungen: 190 ° C, 8 bar, Luft + 400 ppm NO_x

Basisöl: A 2) Mineralöl + 8 % des Additiv-Pakets (s.o.)

30

Tabelle 3:

35

Zusammensetzung, Formulierung gemäss Beispiel	Induktionszeit (Min.)
Oel A 2), Vergleich	28
7	36

40

Ansprüche

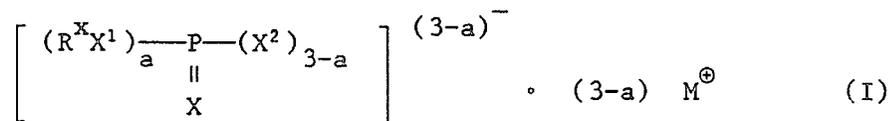
45

1. Zusammensetzung, enthaltend

A) einen Schmierstoff und ein Gemisch aus

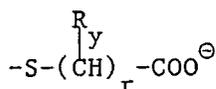
B) wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I

50



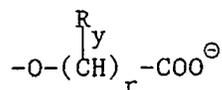
55

worin X, X¹ und X², unabhängig voneinander, Sauerstoff oder Schwefel sind; oder X² die Bedeutung von



5

oder von



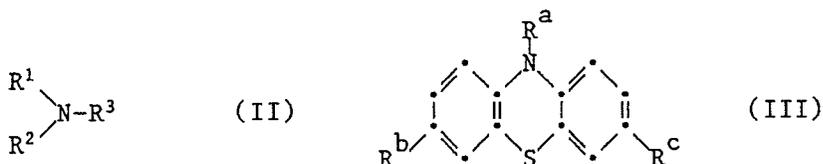
10

15 hat, wobei $r = 1$ oder 2 ist und R_y H oder CH_3 ist; worin R^x C_1 - C_{24} -Alkyl oder C_2 - C_{12} -Alkyl, das durch -O-, -S- und/oder -C(O)O- unterbrochen ist; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_{12} -Alkyl substituiertes Phenyl; C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, das durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; oder C_7 - C_{13} -Aralkyl oder C_7 - C_{13} -Aralkyl, das im Alkylrest mit -O- oder -S- unterbrochen ist, bedeutet, a die Zahlen 1 oder 2, wobei im Falle von a gleich 2, die Reste R^x gleich oder verschieden sind oder zwei Reste R^x zusammen mit den zwei Heteroatomen X^1 und dem P-Atom, an das sie gebunden sind, mittels einer Dimethylen- oder Trimethylengruppe oder mittels einer Dimethylen- oder Trimethylengruppe, die mit wenigstens einer C_1 - C_4 -Alkylgruppe substituiert ist, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden; und worin M^\oplus ein Alkalimetallkation darstellt, mit der Massgabe, dass, wenn a gleich 1 ist, zwei verschiedene Reste M möglich sind,

20

C) wenigstens einer Verbindung aus der Reihe der aromatischen Amine der Formeln II und III

25



30

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

35

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

R^3 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Benzyl, Allyl, Methallyl, Phenyl oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{SR}^9$ bedeutet, wobei R^9 -H, Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Phenyl oder Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen ist,

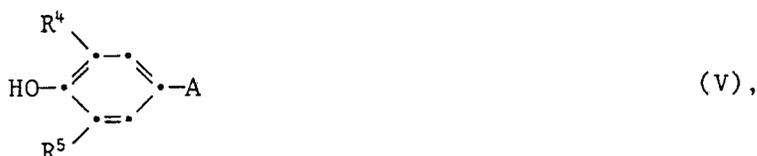
R^a H, C_1 - C_{18} -Alkyl, $-\text{CH}_2\text{COO}(\text{C}_4$ - C_{18} -Alkyl) oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{C}_4$ - C_{18} -Alkyl) bedeutet, und

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

40

D) wenigstens einer Verbindung aus der Reihe der cyclischen sterisch gehinderten Amine, der nicht-cyclischen sterisch gehinderten Amine und der Phenole der allgemeinen Formel V

45



50

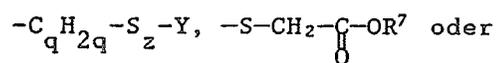
wobei

R^4 die Bedeutung von H, Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiertem Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder $-\text{CH}_2\text{-S-R}^{10}$ hat,

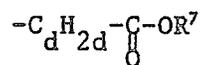
R^5 die Bedeutung von Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiertem Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder $-\text{CH}_2\text{-S-R}^{10}$ hat, und

55

A die Bedeutung von -H, Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen, $-\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{-N}(\text{R}')(R'')$,



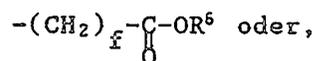
5



hat, und

Y -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Phenyl, C₁-C₂₄-alkylsubstituiertes Phenyl, Benzyl,

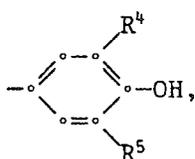
10



15

wenn q = 0 ist,

20



wobei R⁴ und R⁵ jeweils die oben angegebene Bedeutung haben, ist, R' und R'' gleich oder verschieden sind und -H oder C₁-C₂₄-Alkyl bedeuten, und

25

f = 1 oder 2 ist,

d = 0, 1, 2 oder 3 ist,

q = 0, 1, 2 oder 3 ist,

z = 1, 2, 3 oder 4 ist,

30

R⁶ = C₁-C₂₄-Alkyl bedeutet,

R⁷ = Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen,

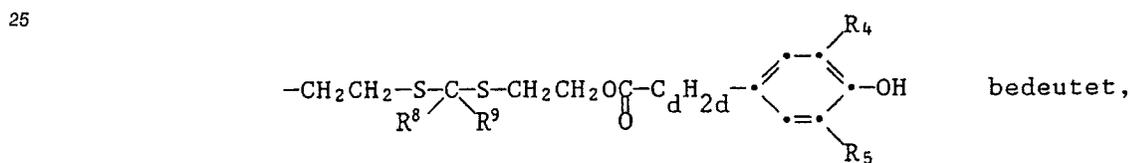
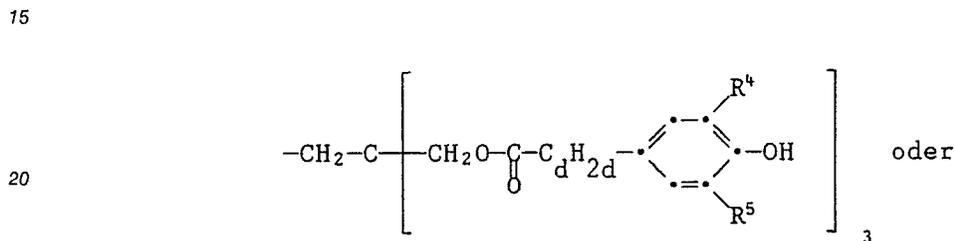
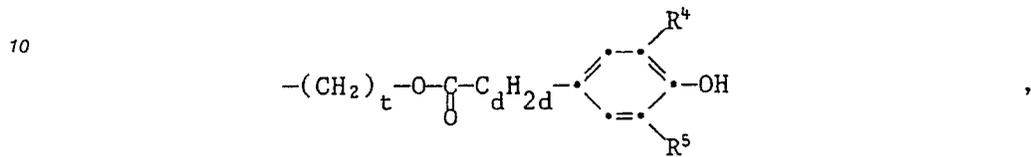
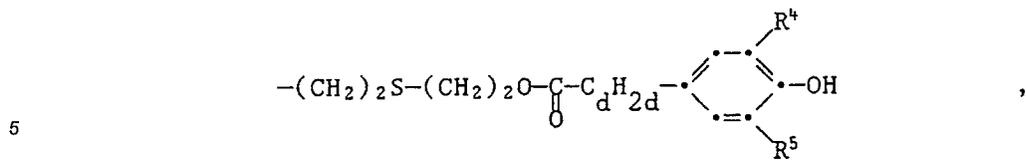
35

40

45

50

55



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



bedeutet, wobei f und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben,
 45 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend B) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, worin X Schwefel, X¹ Sauerstoff, X² Schwefel oder Sauerstoff, R^x C₃-C₈-Alkyl oder durch C₈-C₁₂-Alkyl substituiertes Phenyl, a die Zahl 2, b die Zahl 1 und M^a Na^a oder K^a bedeuten.
 3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend B) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, worin M = Na bedeutet.
 4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend B) wenigstens eine der Verbindungen
 50 O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumthionphosphat, O,O-Bis-2-methylpropyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-nonylphenyl-natriumdithiophosphat oder S-[O,O-Bis-2-ethylhexylthiophosphoryl]-natriumthioglykolat.
 5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend C) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der aromatischen Amine der Formeln II und III, worin
 55 R¹ C₁-C₄-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Cyclohexyl, Phenyl, C₁₀-C₁₈-Alkylphenyl oder Naphthyl bedeutet, R² C₁₀-C₁₈-Alkylphenyl oder Phenyl bedeutet,
 R³ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Benzyl, Allyl oder eine Gruppe -CH₂SR⁹, wobei R⁹ -H, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl ist, bedeutet,

R^a -H, C₁-C₁₈-Alkyl oder -CH₂COO(C₈-C₁₈-Alkyl) bedeutet, und

R^b und R^c unabhängig voneinander H, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeuten.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend C) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der aromatischen Amine der Formel II, worin R¹ und R², unabhängig voneinander, Phenyl oder C₁₀-C₁₈-Alkylphenyl bedeuten und R³ Wasserstoff ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend C) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der aromatischen Amine der Formel III, worin R^a Wasserstoff ist und R^b und R^c, unabhängig voneinander, -H oder C₄-C₁₂-Alkyl bedeuten.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als C) 4,4'-Di-tert.octyldiphenylamin oder 3,7-Di-tert.octyl-phenothiazin oder Gemische davon.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als C) ein Gemisch von Diphenylamin-Verbindungen enthaltend

1 bis 5 Gew.-% a) Diphenylamin

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

15 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

20 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

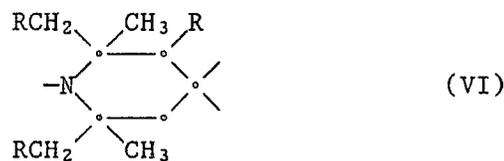
i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin oder der Verbindungen

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

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

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend D) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der cyclischen sterisch gehinderten Amine, die mindestens eine Gruppe der Formel VI

30

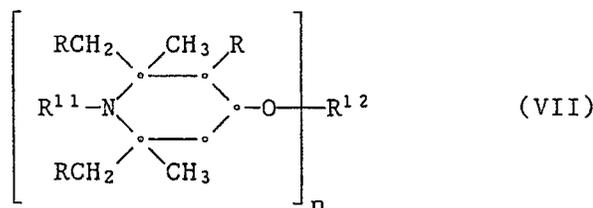


35

enthält, worin R Wasserstoff oder Methyl ist.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend D) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der cyclischen sterisch gehinderten Amine der Formel VII

40

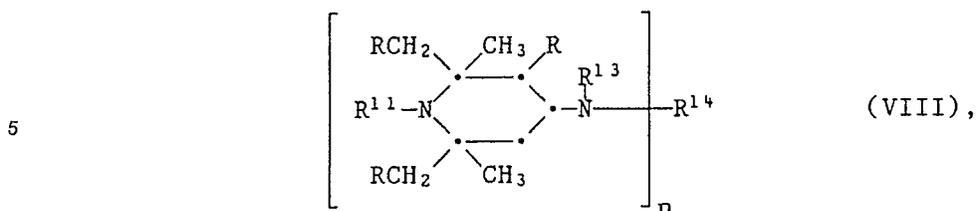


45

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

12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend D) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der cyclischen sterisch gehinderten Amine der Formel VIII

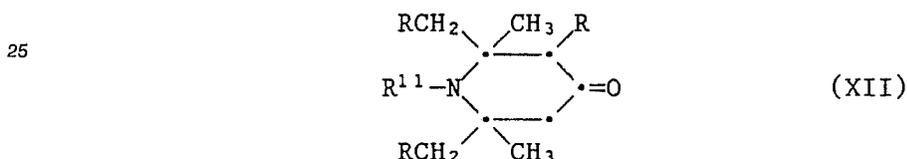
55



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



20 ist und R¹⁴ im Fall von n=1, Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl ist, und im Fall von n=2 C₂-C₈-Alkylen ist.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend D) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der cyclischen sterisch gehinderten Amine der Formel XII



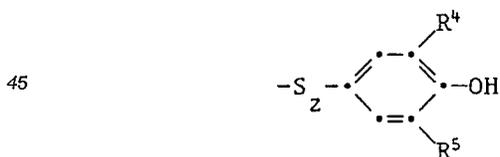
30 worin R Wasserstoff oder Methyl ist und R¹¹ Wasserstoff oder Methyl ist.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend D) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der Phenole der Formel V, worin A -C_qH_{2q}-S_z-Y bedeutet, q = 0 oder 1 und z = 1 oder 2 ist und Y Alkyl mit 4 bis 18 C-Atomen, Phenyl, C₂- bis C₈-alkylsubstituiertes Phenyl oder



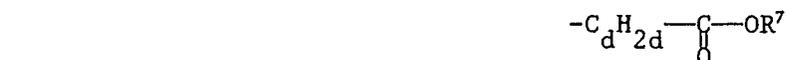
40 wobei R⁶ C₁ bis C₁₈-Alkyl ist, bedeutet.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin A in den Verbindungen der Formel V

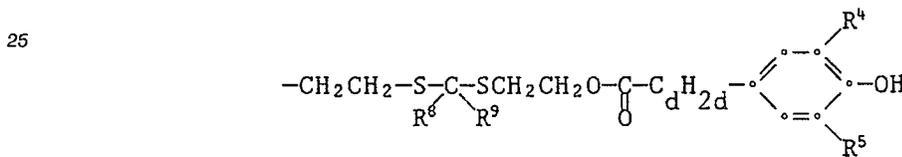
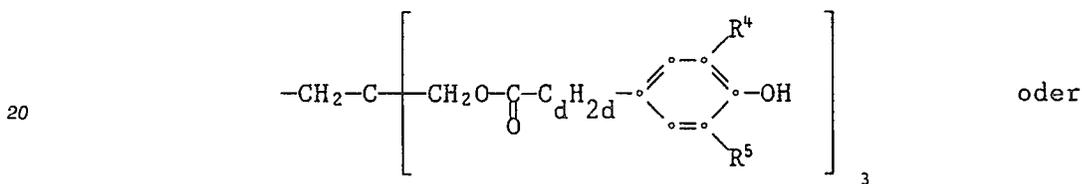
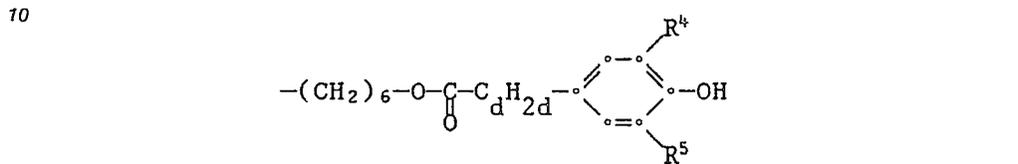
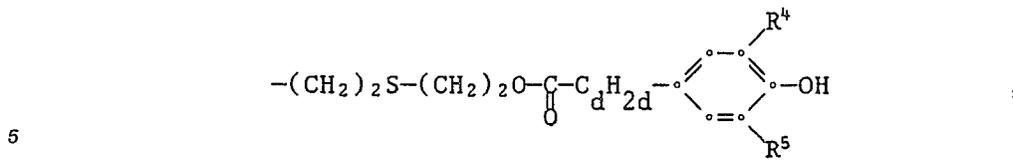


50 darstellt und z = 1 oder 2, R⁴ H oder C₁ bis C₅-Alkyl und R⁵ C₁ bis C₅-Alkyl sind.

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



hat und d = 2 oder 3 ist, und R⁷



25 bedeutet, wobei d jeweils 2 oder 3 ist, R⁴ und R⁵ die Bedeutung gemäss Anspruch 1 haben und R⁸ und R⁹, unanhängig voneinander, -H, C₁ bis C₃-Alkyl oder Phenyl oder

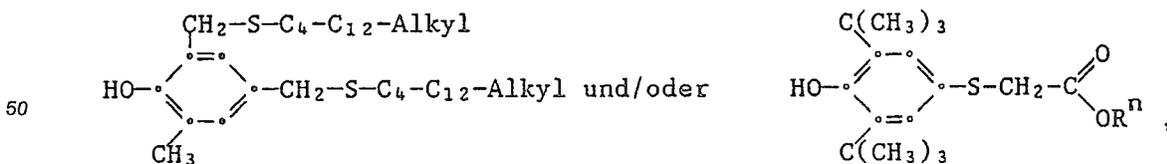


35 darstellen.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin R⁴ in Formel V die Bedeutung von Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und R⁵ die Bedeutung von Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen hat.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin R⁴ und R⁵ in Formel V die Bedeutung von tert-Butyl haben.

45 19. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin als Verbindungen der Formel V



wobei Rⁿ = C₆-C₁₈-Alkyl darstellt, enthalten sind.

55 20. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als B) O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumthionophosphat, O,O-Bis-2-methylpropyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-nonylphenyl-natriumdithiophosphat oder S-[O,O-Bis-2-ethylhexylthiophosphoryl]-natriumthioglykolat,

- als C) ein Gemisch von Diphenylamin-Verbindungen aus
 1 bis 5 Gew.-% a) Diphenylamin
 8 bis 18 Gew.-% b) 4-tert-Butyldiphenylamin
 21 bis 31 Gew.-% c) einer oder mehrerer der Verbindungen
- 5 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
- 10 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
- 15 ii) 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyldiphenylamin;
 und als D) eine der Verbindungen Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diamin oder 2,2-Thiodiethylen-glycol-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) oder Pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat].
21. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend
- 20 A) einen Schmierstoff und 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, eines Gemisches aus B), C) und D).
22. Zusammensetzung nach Anspruch 21, worin das Gemisch aus B), C) und D) 20 bis 88 Gew.-% an B), 10 bis 60 Gew.-% an C) und 2 bis 20 Gew.-% an D) enthält.
23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, worin das Gewichts-Verhältnis der Verbindungen der Reihe C) zu Verbindungen der Reihe D) 3-5:1 beträgt.
- 25 24. Verwendung von Gemischen aus B), C) und D) gemäss Anspruch 1 als Antioxidantien in Schmierstoffen.

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 267 875 (CIBA-GEIGY) * Seite 1, Zeile 60 - Seite 3, Zeile 21; Seite 4, Zeile 12; Seite 6, Zeilen 1-27,52; Seite 7, Zeilen 37,41,56,57 *	1-3,5,6, 14,15,17, 18,19,21, 24	C 10 M 141/10 // (C 10 M 141/10 C 10 M 129:10 C 10 M 129:14 C 10 M 129:76 C 10 M 133:02 C 10 M 133:40 C 10 M 135:26 C 10 M 135:30 C 10 M 135:36 C 10 M 137:06 C 10 M 137:10) C 10 N 30:10
A	EP-A-0 356 677 (CIBA-GEIGY) * Seite 1, Zeile 16 - Seite 6, Zeile 28; Seite 22, Zeilen 20-25; Ansprüche 11,12 *	8,9,20 1,5-12, 16,17, 20-24	
P,A	EP-A-0 059 168 (CIBA-GEIGY) * Seite 12, Zeilen 1-18 *	1,5-8,17, 18,24	
A	DE-A-2 364 121 (CIBA-GEIGY) * Anspruch 1; Seite 9, Zeilen 16-31 *	1,16,24	
D,A	EP-A-0 346 283 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-22 *	1,5,6,8,9, 15-24	
P,A			
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 10 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		04 Februar 91	HILGENGA K.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		
O : mündliche Offenbarung		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			