

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 773 281 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**19.10.2005 Patentblatt 2005/42**

(51) Int Cl.7: **C10M 173/00**, A01N 43/80,  
**C10M 141/08**  
// (C10M141/08, 133:40,  
135:36, 129:16), C10N30:16

(21) Anmeldenummer: **96250190.4**

(22) Anmeldetag: **05.09.1996**

### (54) Zubereitungen zur Herstellung wirkstoffstabilisierter Kühlschmiermittelprodukte

Preparations for production of stabilized coolantlubricants

Préparations pour réfrigérants lubrifiants stabilisées

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE DK ES FR GB IT NL SE**

(30) Priorität: **08.09.1995 DE 19534532**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**14.05.1997 Patentblatt 1997/20**

(73) Patentinhaber: **SCHÜLKE & MAYR GMBH**  
**22851 Norderstedt (DE)**

(72) Erfinder:

- **Siegert, Wolfgang**  
**25479 Ellerau (DE)**
- **Beilfuss, Wolfgang, Dr.**  
**22339 Hamburg (DE)**
- **Weber, Klaus, Dr.**  
**20149 Hamburg (DE)**

(74) Vertreter: **UEXKÜLL & STOLBERG**  
**Patentanwälte**  
**Beselerstrasse 4**  
**22607 Hamburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

<b>EP-A- 0 392 250</b>	<b>EP-A- 0 443 821</b>
<b>EP-A- 0 450 916</b>	<b>EP-A- 0 490 565</b>
<b>EP-A- 0 712 577</b>	<b>EP-A- 0 745 324</b>
<b>WO-A-94/16564</b>	<b>DE-C- 3 904 099</b>
<b>US-A- 3 870 795</b>	<b>US-A- 5 153 213</b>

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9529 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 95-220730 XP002057111 & JP 07 133 205 A (SHINTO TORYO KK) , 23.Mai 1995**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 075 (C-1163), 8.Februar 1994 & JP 05 286815 A (TAKEDA CHEM IND LTD), 2.November 1993,**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 773 281 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Additivmischungen für Kühlschmiermittelprodukte sowie Kühlschmiermittelprodukte, die ein Isothiazolon und einen gegen chemische Zersetzung des Isothiazolons wirksamen Stabilisator enthalten.

**[0002]** Isothiazolon-Verbindungen sind als wirksame bakterizide und/oder fungizide Wirkstoffe in Kühlschmiermitteln für die Metallverarbeitung bekannt. Allerdings neigen bestimmte Komponenten in Metallverarbeitungsfluiden zur Zerstörung der Isothiazolone und beseitigen somit ihre mikrobiologische Schutzaktivität. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Metallverarbeitungsfluide in konzentrierter Form vorliegen.

**[0003]** Auch andere Mikrobizide, die in Kombination mit Isothiazolonen vorhanden sind, können Isothiazolone angreifen. Ein Beispiel dafür ist das Natriumsalz von 2-Mercapto-pyridin-N-oxid (Natriumomadin), daß 5-Chloro-2-methylisothiazolon in jedem System zersetzt, in dem beide gemeinsam vorhanden sind.

**[0004]** Es wurde daher nach Möglichkeiten gesucht, die Stabilität von Isothiazolon-Lösungen zu verbessern.

**[0005]** Aus den US-A-3 870 795 und US-A-4 067 878 ist bekannt, daß Isothiazolone durch Addition eines Metallnitrats oder eines Metallnitrats gegen chemische Zersetzung stabilisiert werden können. Weiterhin wird offenbart, daß andere gewöhnliche Salze, einschließlich Carbonate, Sulfate, Chlorate, Perchlorate und Chloride zur Stabilisierung von Isothiazolon-Lösungen nicht effektiv sind.

**[0006]** Die EP-A-0 425 143, US-A-4 150 026 und US-A-4 241 214 offenbaren, daß Metallsalz-Komplexe von Isothiazolonen aufgrund ihrer verbesserten thermischen Stabilität verwendbar sind, während die biologische Aktivität beibehalten wird.

**[0007]** Weiterhin ist die Verwendung von bestimmten organischen Stabilisatoren für Isothiazolone bekannt, beispielsweise aus der EP-A-0 375 367 und der EP-A-0 530 986. Diese werden im allgemeinen dort eingesetzt, wo Metallsalze Probleme wie Korrosion, Koagulation von Latices, Unlöslichkeit in nicht-wäßrigen Medien, Wechselwirkung mit dem zu stabilisierenden Substrat und dergleichen hervorrufen.

**[0008]** In den US-A-4 165 318 und US-A-4 129 448 werden beispielsweise Formaldehyd oder Formaldehyd freisetzende Chemikalien als Stabilisatoren offenbart. Aus der EP-A-0 315 464 sind Orthoester und aus der EP-A-0 342 852 sind Epoxide als Stabilisierungsmittel bekannt.

**[0009]** Auch aus der EP-B-0 443 821 sind Additivmischungen für Kühlschmiermittelprodukte bekannt, die gemäß Oberbegriff von Patentanspruch 1 ein Isothiazolon und einen gegen chemische Zersetzung des Isothiazolons wirksamen Stabilisator enthalten. Zur Stabilisierung der Isothiazolone wird dort die Verwendung schwefelhaltiger Verbindungen oder Salze derselben offenbart, die mit dem EP 96 25 0190.4

**[0010]** Isothiazolon reversibel ein Addukt bilden können, in besondere Verbindungen, bei denen ein Schwefelatom an einen Stickstoffenthaltenden, aromatischen Ring gebunden ist. Als geeignete Verbindungen werden (in der EP-B-0 443 821) 4-Mercaptopyridin, das Natriumsalz von 2-Mercaptopyridin, 2-Mercaptobenzothiazol und 4-Methyl-4-H-1,2,4-triazol-3-thiol genannt. Andere genannte Verbindungen sind 2-Methylthiobenzothiazol, 2-Thiohydantoin, Methylenbisthiocyanat, L-Cystin und 4-R(Thiazoliden-thion-4-carbonsäure). Das zur Stabilisierung effektive Verhältnis von Stabilisator zu Isothiazolon ist gemäß der EP-B-0 443 821 mindestens 0,1 : 1, insbesondere zwischen 0,5 : 1 bis 1,5 : 1.

**[0011]** Die aus der EP-B-0 443 821 bekannten Zusammensetzungen aus Isothiazolon und Stabilisator können zusätzlich Lösungsmittel enthalten. Bevorzugte Lösungsmittel sind sogenannte "capped polyols", wie z.B. Triethylenglykoldimethylether.

**[0012]** Aus der EP-A-0 450 916 ist ein Verfahren zur Stabilisierung von 3-Isothiazolon bekannt, bei dem eine wirksame Menge Phenoxyalkanol eingeschlossen wird, wobei vorzugsweise das 3-Isothiazolon in dem Phenoxyalkanol aufgelöst wird.

**[0013]** Bei dem Versuch, einsatzfähige Zubereitungen gemäß dem Stand der Technik zu formulieren, erhält man aber meist inhomogene oder instabile Lösungen, insbesondere nach kurzen Lagerzeiten. Diese Inhomogenitäten erschweren eine genaue Dosierung der Isothiazolon/Stabilisator-Zusammensetzungen oder machen diese unmöglich. Eine getrennte Zugabe von Wirkstoff und Stabilisator ist zwar möglich, in der Praxis aber nicht erwünscht und zu fehleranfällig.

**[0014]** Demgemäß liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Additivmischungen für Kühlschmiermittelprodukte zur Verfügung zu stellen, welche Isothiazolone als bakterizide und/oder fungizide Wirkstoffe enthalten, die Kühlschmiermittelkonzentrate bzw. daraus hergestellte Kühlschmiermittel vor mikrobiellem Angriff schützen und die Haltbarkeit und Standzeit der Kühlschmiermittelprodukte verbessern. Die erfindungsgemäßen Additivmischungen sollen selbst hinreichend stabil und unter Praxisbedingungen lagerfähig und haltbar sein.

**[0015]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ferner, Isothiazolon und Stabilisator enthaltende Zusammensetzungen so zu formulieren, daß sie einfach zu handelsüblichen Kühlschmiermitteln, zum Beispiel durch Zugabe einer flüssigen Zubereitung dosiert werden können. Die Zudosierung soll in ein Kühlschmiermittelkonzentrat oder in ein Kühlschmiermittel, vorzugsweise ein wassergemischtes Kühlschmiermittel, erfolgen können.

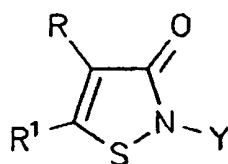
**[0016]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es auch, wirksame Kühlschmiermittelprodukte zur Verfügung zu stel-

len, die sich gegenüber dem Stand der Technik dadurch auszeichnen, daß sie eine erhöhte Stabilität und eine verbesserte Wirksamkeit aufweisen.

**[0017]** Die Aufgaben werden durch die kennzeichnenden Merkmale der Patentansprüche 1 und 11 gelöst. Gemäß Patentanspruch 1 ist in den Additivmischungen zusätzlich ein Lösungsvermittler vorgesehen, der aus Phenoxyethanol, Phenoxypropanolen, 1-Methoxypropanol-2, und Mischungen derselben ausgewählt ist. Der Lösungsvermittler ist beispielsweise in einer Menge von 30 bis 91,7 Gew.-%, beispielsweise 30 bis 75, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, bevorzugter 50 bis 65 Gew.-% und insbesondere etwa 58 Gew.-% in der Additivmischung, enthalten.

**[0018]** Die Kühlschmiermittelprodukte enthalten neben den üblichen Bestandteilen eine erfindungsgemäße Additivmischung. Die Kühlschmiermittelprodukte können als Kühlschmiermittelkonzentrat vorliegen oder das Kühlschmiermittelkonzentrat enthalten. Demgemäß können die erfindungsgemäßen Additive in Kühlschmiermittelkonzentraten eingebracht werden, die anschließend zu Kühlschmiermitteln verdünnt werden. Die Kühlschmiermittelprodukte können als Lösung oder als Emulsion vorliegen. Vorzugsweise werden wassergemischte Kühlschmiermittel hergestellt.

**[0019]** Die in der erfindungsgemäßen Additivmischung verwendeten Isothiazolone sind halogenfrei und werden durch die Formel



wiedergegeben, in der

Y eine (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl- oder (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-Cycloalkylgruppe ist, die mit einer oder mehreren Hydroxy-, Cyano-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Aryl-, Amino-, Carboxy-, Carbalkoxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylthio-, Arylthio-, Cycloalkylamino-, Carbamox- oder Isothiazolonylgruppen substituiert sein kann, eine unsubstituierte (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkenyl- oder -Alkynylgruppe, eine (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>)-Aralkylgruppe, die mit einer oder mehreren (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl- oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppen substituiert sein kann, oder eine Arylgruppe ist, die mit einer oder mehreren Nitro-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-acrylamino-, Carb-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxy- oder Sulfamylgruppen substituiert sein kann, und R und R<sup>1</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkylgruppe sind oder miteinander unter Ausbildung einer Benzoisothiazolonylgruppe verbunden sind, wobei N-Oktyl-Isothiazolon bevorzugt ist.

**[0020]** Als Stabilisatoren oder Stabilisatorgemische für die Isothiazolon-Verbindungen sind die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen, und insbesondere schwefelhaltige Verbindungen oder Salze derselben geeignet, die mit dem Isothiazolon reversibel ein Addukt bilden können. Insbesondere eignen sich heterocyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen wie 2-Mercaptopyridin-N-oxid sowie entsprechende Salze, bevorzugt Alkalimetall- oder Ammoniumsalze wie z.B. Pyrion-Na (40%ige wäßrige Lösung von 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Natrium-Salz), 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Metallsalz-Komplexe wie Zink-Pyrrhion (z.B. als 48%ige wäßrige Dispersion), 2,2'-Dithiobis(pyridin-N-oxid) (Pyriondisulfid), sowie Mischungen derselben. Insbesondere sind Pyrion-Na, Zinkpyrrhion und Pyriondisulfid bevorzugt. Darüber hinaus sind erfindungsgemäß auch milde Oxidationsmittel wie Jodpropinylbutylcarbamate, Wasserstoffperoxid, t-Butylhydroperoxid, Natriumbromat und Cu-(II)-Salze als Co-Stabilisatoren geeignet, wobei Natriumbromat, Wasserstoffperoxid, 2-tert.-Butyl-6-methylphenol und Pyriondisulfid als Co-Stabilisatoren bevorzugt sind.

**[0021]** Besonders geeignet sind Zubereitungen, die folgende Komponenten umfassen:

- a. 5 bis 45 Gew.-%, beispielsweise 15 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% und insbesondere etwa 24,5 Gew.-% einer 45%igen n-Octylisothiazolon-Lösung in 1,2-Propylenglykol (Kathon 893),
- b. 3,3 bis 25 Gew.-%, beispielsweise 10 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-% und insbesondere etwa 17,5 Gew.-% einer 40%igen wäßrigen 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz-Lösung (Pyrion-Na) und
- c. 30 bis 91,7 Gew.-%, beispielsweise 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 65 Gew.-% und insbesondere etwa 58 Gew.-% Phenoxyethanol, Phenoxypropanol oder 1-Methoxypropanol-2.

**[0022]** Demgemäß kann der Isothiazolon-Gehalt in der Additiv-Mischung 2,25 bis 20,25 Gew.-%, beispielsweise 6,75 bis 20,25 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 13,5 Gew.-% und insbesondere etwa 11 Gew.-% betragen.

**[0023]** Der Stabilisatorgehalt in der Additivmischung kann etwa 1,3 bis 10 Gew.-%, beispielsweise 4 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 8 Gew.-% und insbesondere etwa 7 Gew.-% betragen, wobei beispielsweise auch 0,05 bis 1,0 vorzugsweise 0,5 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% Co-Katalysator vorhanden sein können.

**[0024]** Das Molverhältnis Isothiazolon-Verbindung:Stabilisator ist beispielsweise mindestens 10:1, vorzugsweise zwischen 1,5:1 und 1:1,5 und insbesondere etwa 1:1, wie zwischen 1,1:1 und 1:1,27.

**[0025]** Die Additiv-Mischungen werden vorzugsweise in handelsübliche Kühlschmiermittelkonzentrate eingearbeitet, aus denen dann Verdünnungen mit Wasser angesetzt werden, z.B. 4%ige Verdünnungen.

**[0026]** Die flüssigen Zubereitungen können gegebenenfalls weitere Additive enthalten, die die funktionellen Eigenschaften des Kühlschmiermittels oder Kühlschmiermitteladditivs unterstützen.

**[0027]** Erfindungsgemäß liegen der Wirkstoff (Isothiazolon) und der Stabilisator (zum Beispiel Pyrion-Na) als flüssige, stabile Zubereitung in einem Ein-Komponenten-System vor. Die Zubereitung ist gut dosierbar und auch unter Praxisbedingungen lagerfähig und haltbar. Vorteilhaft ist auch die gute Handhabbarkeit der Zubereitung, verglichen mit der Lagerung, Vorbereitung und Zudosierung von in Zwei-Komponenten-Systemen vorliegenden Wirkstoffen und Stabilisatoren.

**[0028]** Die erfindungsgemäßen Additivmischungen können Kühlschmiermittel-Konzentraten wirkungsvoll zugesetzt werden, so daß deren Haltbarkeit und die Standzeit der fertigen Kühlschmiermittelprodukte, im Vergleich zu bekannten Systemen verbessert wird. Die erhöhte Stabilität der erfindungsgemäßen Zubereitungen zeigt sich insbesondere in der geringeren Neigung zur Bildung von Bodensätzen.

**[0029]** Überraschenderweise wurde dabei gefunden, daß die erfindungsgemäße Kombination von Isothiazolon, Stabilisator und speziellem Lösungsvermittler nicht nur die Handhabbarkeit und Dosierung des Mittels erleichtert, es verbessert zusätzlich die Stabilität und insbesondere die Wirksamkeit der Biozidmischung.

**[0030]** Der erzielte synergistische Effekt bei der Verwendung einer erfindungsgemäßen Additivmischung in Kühlschmiermittelprodukten wird durch die nachfolgenden Beispiele verdeutlicht.

## Beispiele

**[0031]** In den folgenden Beispielen bezeichnet Kathon RH 893 eine 45%ige n-Octylisothiazolon-Lösung in 1,2-Propylenglykol und Pyrion-Na eine 40%ige wäßrige 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz-Lösung.

## Beispiel 1:

### Stabilisierung von N-Octylisothiazolon in Kühlschmiermitteln

**[0032]** In einer Versuchsreihe wurde die Stabilität von Kathon RH 893 in einem Kühlschmiermittel (Shell Dromus B) ohne und mit Stabilisator-Zusatz über eine Wirkstoffbestimmung verfolgt. Dazu wurden 0,28% Kathon 893 (entsprechen 0,1275 % N-Octylisothiazolon, NOITZ) sowie Stabilisatoren in unterschiedlichen Mol-Verhältnissen in 60 g Shell Dromus B eingearbeitet. Aus diesen Konzentraten wurden jeweils kurz vor der HPLC-Bestimmung des Isothiazolon-Gehaltes 5%ige Emulsionen mit vollentsalztem (VE-)Wasser angesetzt. Die Konzentrate wurden bei Raumtemperatur bzw. 40°C im Klarglas gelagert.

Stabilisator	Mol-Verh. NOITZ: Stab.	Aussehen des Konzentrates	NOITZ-Gehalt der Emulsion		
			Nullwert:	n. 6d bei RT (40°C)	n. 20d bei RT (40°C)
ohne		klar, rotbraun	0,1%	0,13% (0,09%)	0,11% (0,03%)
0,0233 % Na-Pyrion (40%ig)	10:1	klar, sehr dunkel	0,1%	0,13% (0,12%)	0,12% (0,07%)
0,2233 % Na-Pyrion (40%ig)	1:1	klar, sehr dunkel	0,1%	0,13% (0,13%)	0,13% (0,13%)
0,015 % Pyriondisulfid (96%ig)	10:1	klar, rotbraun	0,1%	0,12% (0,12%)	0,12% (0,09%)
0,1572 % Pyriondisulfid (96%ig)	1:1	trübe, rotbraun	0,1%	0,13% (0,12%*)	0,12%* (0,12%)

\* starker Bodensatz im Konzentrat

**[0033]** Dieser Versuch zeigt, daß durch Zusatz der Stabilisatoren eine beachtliche Stabilisierung des NOITZ in Kühlschmiermittelkonzentraten erreicht wird. Dieser Versuch zeigt aber auch, daß der Zusatz von Na-Pyrion oder Pyriondisulfid zu tiefen Verfärbungen der Lösungen und Trübungen oder Bodensätzen führt.

**Beispiel 2:****N-Octylisothiazolon-Stabilisierung - Verträglichkeit von Kathon 893 mit Pyrion-Na**

**[0034]** Die Verträglichkeit und Stabilität von Zubereitungen auf Basis von 2 Teilen Kathon 893 und 0,5 bis 4,0 Teilen Pyrion-Na (40%ig), in 0,5%-Konzentrationsstufen, ohne Zusatz weiterer Lösungsvermittler wurde nach Lagerung in Klarglas bei Raumtemperatur geprüft. Die zunächst klaren, gelben Lösungen (Nullwert bzw. nach 18 Tagen) waren nach 3 Monaten zum Teil zweiphasig bzw. wiesen geringe Ausfällungen auf.

**[0035]** Zubereitungen auf Basis von Kathon 893 und Pyrion-Na im Mol-Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 5 (ohne Zusatz weiterer Lösungsvermittler) waren nach fünfmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur inhomogen. Tendenziell nahm die Stabilität mit zunehmendem Pyrion-Na-Gehalt eher ab.

**Beispiel 3:****N-Octylisothiazolon-Stabilisierung - Verträglichkeit von Kathon 893 mit Pyrion-Na (MV 1 : 1,27) in Gegenwart von Lösungsvermittlern**

**[0036]** Die Verträglichkeit und Stabilität von Zubereitungen auf Basis von 40 Teilen Kathon 893 und 40 Teilen Pyrion-Na (40 %) in diversen Lösungsvermittlern wurde in Klarglas bei Raumtemperatur geprüft (Mol-Verhältnis N-Octylisothiazolon : 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Na = 1 : 1,27). Die zunächst klaren, homogenen gelben bis orange-gelben Lösungen (Nullwerte) neigten zeitabhängig zur Bildung von (gelben) Niederschlägen. Mit Hexylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Propylenglykol und Phenoxyethanol traten nach 6 Monaten Bodensätze auf, etwas weniger mit Butyldiglykol und 1-Methoxypropanol-2 und praktisch keine mit Phenoxypropanol. Die Lösungen wiesen keinen unangenehmen Schwefel-Geruch auf und waren praktisch unverändert gelb-orange gefärbt.

**Beispiel 4:****N-Octylisothiazolon-Stabilisierung - Verträglichkeit von Kathon 893 mit Pyrion-Na (MV 1 : 0,9) in Gegenwart von Lösungsvermittlern**

**[0037]** Die Verträglichkeit und Stabilität von Zubereitungen auf Basis von 35 Teilen Kathon 893 und 25 Teilen Pyrion-Na (40%) in diversen Lösungsvermittlern wurde in Klarglas bei Raumtemperatur geprüft (Mol-Verhältnis N-Octylisothiazolon : 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Na = 1 : 0,9). Die zunächst klaren, homogenen gelben bis gelb-roten Lösungen (Nullwerte) neigten zeitabhängig zur Bildung von (gelben) Niederschlägen und verfärbten sich je nach Lösungsmittel unterschiedlich stark. Die Neigung zur Bildung von Bodensätzen war geringer als in der Versuchsreihe mit einem N-Octylisothiazolon/2-Mercaptopyridin-Na-oxid-Na-Verhältnis von 1 : 1,27. Besonders intensiv dunkel gefärbt war die Zubereitung mit Butyldiglykol, etwas weniger dunkel gefärbt waren Muster mit Hexylenglykol bzw. Dipropylenglykol, nur schwach orange-gelb gefärbt waren Muster mit 1-Methoxypropanol-2 und 1,2-Propylenglykol, während Zubereitungen mit Phenoxyethanol bzw. Phenoxypropanol praktisch unverändert gelb gefärbt waren. Mit Hexylenglykol und Phenoxypropanol treten nach 6 Monaten bei Raumtemperatur nur geringe Niederschläge auf, Lösungen mit Phenoxyethanol waren praktisch niederschlagsfrei. Die Lösungen wiesen keinen unangenehmen Schwefel-Geruch auf.

**Beispiel 5:****N-Octylisothiazolon-Stabilisierung - Stabilität von Zubereitungen**

**[0038]** Formulierungen auf der Basis Kathon 893 und Pyrion-Na (40 %) wurden im Mol-Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 5 in verschiedenen Lösungsvermittlern gelöst und auf Verträglichkeit und Stabilität untersucht. Der Gesamt-Wirkstoffgehalt (Summe aus N-Octylisothiazolon und 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Na-Salz) betrug ca. 18 %.

**[0039]** Nach 6 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur in Klarglas wurden folgende Ergebnisse erhalten:

**[0040]** Mit zunehmendem Kathon 893-Gehalt verfärbten sich die zunächst klaren, gelben Lösungen etwas dunkler bzw. tief dunkel-rot. Farblich wenig verändert waren Zubereitungen mit den Lösungsvermittlern 1,2-Propylenglykol, Phenoxypropanol und Phenoxyethanol in allen geprüften Mol-Verhältnissen. Etwas dunkler waren Lösungen mit 1-Methoxypropanol-2 und Dipropylenglykol und tief dunkel-rot waren Lösungen mit Hexylenglykol und insbesondere Butyldiglykol.

**[0041]** Die Bildung von Niederschlägen und Inhomogenitäten war nicht primär vom Molverhältnis der Wirkstoffe sondern eher vom Lösungsvermittler abhängig. Vergleichsweise wenig Niederschlag trat bei Lösungen mit einem Phenoxyethanol-, Phenoxypropanol- oder 1-Methoxypropanol-2-Gehalt auf.

**[0042]** Vergleichsweise voluminöse Bodensätze bildeten sich dagegen in Lösungen mit Butyldiglykol-Gehalt. Mit den übrigen Lösungsvermittlern kam es zum Teil ebenfalls zu Ausfällungen.

**[0043]** Die Untersuchungen zeigen, daß die Stabilität und Verträglichkeit von Kathon 893 mit Pyrion-Na zum Teil stark von der Art des Lösungsvermittlers und dem Molverhältnis der Wirkstoffe abhängig ist.

#### **Beispiel 6:**

#### **Stabilisierung von N-Octylisothiazolon in Kühlschmiermitteln**

**[0044]** In einer Versuchsreihe wurde die Stabilität von Kathon 893 in Kühlschmiermittel-Konzentraten ohne und mit Stabilisator-Zusatz über den Wirkstoffabbau nach Lagerung verfolgt. In dieser Versuchsreihe wurden die Konzentrate bei 40°C in Klarglas gelagert.

**[0045]** In die Konzentrate wurden jeweils 0,28% Kathon 893 (entsprechen 0,126% NOITZ) bzw. die Testprodukte:

A Kombination aus 24,5 Gew.-% Kathon 893, 17,5 Gew.-% Pyrion-Na und 58 Gew.-% 1-Methoxypropanol-2

B Kombination aus 24,5 Gew.-% Kathon 893, 17,5 Gew.-% Pyrion-Na und 58 Gew.-% Phenoxyethanol

C Kombination aus 24,5 Gew.-% Kathon 893, 17,5 Gew.-% Pyrion-Na und 58 Gew.-% Phenoxypropanol

**[0046]** oder eine Kombination aus Kathon 893 und Pyrion-Na ohne Lösungsvermittler eingearbeitet. Der Kathon 893-Gehalt ist in allen untersuchten Präparaten gleich. Die Proben wurden bei 40°C bzw. Raumtemperatur in Klarglas gelagert und täglich ca. 7 bis 8 Stunden gerührt. Aus den optisch stabilen Konzentraten wurden mit VE-Wasser 4%ige Lösungen bzw. Emulsionen hergestellt, deren NOITZ-Gehalt mittels HPLC bestimmt wurde. Nullwerte wurden nicht ermittelt.

#### **Ergebnisse:**

**N-Octylisothiazolon-Gehalt nach Lagerung:** Kühlschmiermittel-Konzentrat: SA 2146

#### **[0047]**

	Nach 3	14	22	28 Tagen bei 40 °C
Kathon 893	0,01%	< 0,01%	< 0,01%	<0,01%
A	0,12%	0,10%	<0,01%	
B	0,12%	0,09%	<0,01%	
C	0,13%	0,10%	0,09%	
Kathon 893 + Pyrion-Na	0,14%	0,12%	<0,01%	

**N-Octylisothiazolon-Gehalt nach Lagerung:** Kühlschmiermittel-Konzentrat: SA 2146

#### **[0048]**

Nach	28 Tagen bei T
Kathon 893	< 0,01%
A	0,11%
B	0,11%
C	0,12%
Kathon 893 + Pyrion-Na	0,12 %

**N-Octylisothiazolon-Gehalt nach Lagerung:** Kühlschmiermittel-Konzentrat: Kutwell 40

#### **[0049]**

	Nach 3	14	22	28	Tagen bei 40 °C
Kathon 893	0,13%	0,11%	0,11%	0,11%	0,11%

# EP 0 773 281 B1

(fortgesetzt)

	Nach 3	14	22	28	Tagen bei 40 °C
A	0,13%	0,11%	0,11%	0,10%	0,11%
B	0,13%	0,11%	0,11%	0,11%	0,11%
C	0,13%	0,11%	0,10%	0,11%	0,11%
Kathon 893 + Pyrion-Na	0,13%	0,14%	0,11%	0,10%	0,11%

**[0050]** Die Konzentrate und Emulsionen plus Additive waren optisch praktisch unverändert, auch nach Lagerung. Hinsichtlich des Ausmaßes der Stabilisierung unterschieden sich die Konzentrate aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzungen zum Teil deutlich. Die Produkte A bis C unterschieden sich bezüglich der stabilisierenden Wirkung von Isothiazolon - mit Ausnahme von C bei Kühlschmiermittelkonzentrat SA 2146 - nicht signifikant, auch nicht gegenüber einer getrennten Zugabe von Kathon 893 und Pyrion-Na.

## Beispiel 7:

### Bakterizid/Fungizid für Kühlschmiermittel Stabilisierung von N-Octylisothiazolon mit Na-Pyrion, Boko-Teste

**[0051]** Ein Boko- und Lager-Boko-Test (10 Tage Lagerung des Kühlschmier - mittelkonzentrates bei 40°C) wurde mit den Mustern A, B, C von Beispiel 6 (Zubereitungen auf der Basis Kathon 893, Pyrion-Na und Lösungsvermittler), den Einzelwirkstoffen sowie einer Kombination der Wirkstoffe NOITZ (eingesetzt wurde Kathon 893) und Na-Pyrion durchgeführt. Die Präparate bzw. Wirkstoffe wurden jeweils in die Konzentrate eingearbeitet, aus denen dann 4%ige Verdünnungen in Norderstedter Stadtwasser angesetzt wurden.

## Boko-Ergebnis:

### [0052]

Präparat	Einsatz-Konz.	Überstandene Impfcyclen (Beimpfung mit Pilzsuspension)	
		ungelagerte Kühlschmiermittel Shell Dromus BX	gelagerte Kühlschmiermittel Shell Dromus BX
A	0,1%	>12	>12
	0,075%	>12	>5
	0,05%	3	1
	0,025%	0	0
B	0,1%	>12	>12
	0,075%	>12	>12
	0,05%	10	>6
	0,025%	0	0
C	0,1%	>12	>12
	0,075%	>11	>12
	0,05%	>11	>12
	0,025%	4	3

Einsatz-Konz.		Überstandene Impfcyclen (Beimpfung mit Pilzsuspension)	
Kathon 893	Pyrion-Na (40%)	ungelagerte Kühlschmiermittel Shell Dromus BX	gelagerte Kühlschmiermittel Shell Dromus BX
0,025%		>12	8
0,018%		9	3
0,012%		9	2
0,006%		0	1
	0,0175%	0	0
	0,013%	0	0
	0,0087%	0	0
	0,004%	0	0
0,025%	0,0175%	>12	>12
0,018%	0,013%	>12	>5
0,012%	0,0087%	>12	2
0,006%	0,004%	0	0

**[0053]** Die frisch hergestellten Konzentrate und die 4%igen Verdünnungen zeigten optisch keine Unterschiede zum jeweiligen Blindwert (Kühlschmiermittel ohne Wirkstoff). Nach 10 Tagen Lagerung bei 40°C wiesen die wirkstoffhaltigen Shell Dromus BX-Konzentrate und Verdünnungen optisch ebenfalls keinen Unterschied zum Blindwert auf. Bei den gelagerten Proben trat erwartungsgemäß ein Wirkungsabfall ein, der allerdings für Produkte B und C vergleichsweise gering ausfiel. Bei den ungelagerten Mustern war das Präparat C am wirksamsten bzw. in etwa vergleichbar mit der Wirksamkeit der Kombination Kathon 893 und Pyrion-Na (ohne Lösungsmittel). Bei den gelagerten Mustern zeigte eindeutig C vor B und A die beste Wirkung, welches in etwa vergleichbar mit der Wirksamkeit der Kombination Kathon 893 und Pyrion-Na (ohne Lösungsmittel) war.

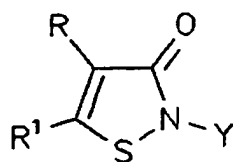
**[0054]** Pyrion-Na verbesserte die Wirksamkeit von Kathon 893 im Boko-Test. Durch die Kombination dieses Wirkstoffgemisches mit einem erfindungsgemäßen Lösungsvermittler (insbesondere Phenoxypropanol bzw. Phenoxyethanol) ließ sich die Wirksamkeit im Boko-Test auch unter praxisnahen Bedingungen (z.B. Lagerung bei erhöhter Temperatur, was einer Verlängerung der Lagerung bei Raumtemperatur gleich kommt) aufrechterhalten.

**[0055]** Die Kombination: Kathon 893, Pyrion-Na und erfindungsgemäßer Lösungsvermittler erleichterte nicht nur die Handhabbarkeit und Dosierung des Mittels, es verbesserte zusätzlich die Stabilität und die Wirksamkeit der Biozid-Mischung.

## Patentansprüche

### 1. Additivmischung für Kühlschmiermittelprodukte, welche

- a. ein halogenfreies Isothiazolon der Formel



in der

Y eine (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl- oder (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-Cycloalkylgruppe ist, die mit einer oder mehreren Hydroxy-, Cyano-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Aryl-, Amino-, Carboxy-, Carbalkoxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylthio-, Arylthio-, Cycloalkylamino-, Carbamoxy- oder Isothiazolonylgruppen substituiert sein kann, eine unsubstituierte (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkenyl- oder -Alkynylgruppe, eine (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>)-Aralkylgruppe, die mit einer oder mehreren (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl- oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppen substituiert sein kann, oder eine Arylgruppe ist, die mit einer oder mehreren Nitro-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-acrylamino-, Carb- (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxy- oder Sulfamylgruppen substituiert sein kann,



und

R und R<sup>1</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkylgruppe sind oder miteinander unter Ausbildung einer Benzoisothiazolonylgruppe verbunden sind,

b. einen gegen chemische Zersetzung des Isothiazolons wirksamen Stabilisator, der ausgewählt ist aus 2-Mercaptopyridin-N-oxid, Metall- oder Ammoniumsalzen von 2-Mercaptopyridin-N-oxid, Metallsalz-Komplexen von 2-Mercaptopyridin-N-oxid, 2,2'-Dithiobis(pyridin-N-oxid) sowie Mischungen derselben, sowie gegebenenfalls einen Co-Stabilisator, und

c. einen Lösungsvermittler umfaßt, der aus Phenoxyethanol, Phenoxypropanolen, 1-Methoxypropanol-2 und Mischungen derselben ausgewählt ist.

2. Additivmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Lösungsvermittler in einer Menge von 30 bis 91,7 Gew.-%, bezogen auf die Additivmischung, enthalten ist.

3. Additivmischung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Lösungsvermittler in einer Menge von 30 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Additivmischung, enthalten ist.

4. Additivmischung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Lösungsvermittler in einer Menge von 50 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Additivmischung, enthalten ist.

5. Additivmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Co-Stabilisator ein mildes Oxidationsmittel ist.

6. Additivmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Co-Stabilisator ausgewählt ist aus Jodpropinylbutylcarbammat, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid, Natriumbromat, Cu(II)-Salzen, 2-tert.-Butyl-6-methylphenol und Pyridindisulfid.

7. Additivmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, die bezogen auf die Mischung folgende Komponenten umfaßt.

- a. 2,25 bis 20,25 Gew.-% N-Octylisothiazolon,
- b. etwa 1,3 bis 10 Gew.-% Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz und
- c. 30 bis 91,7 Gew.-% 2-Phenoxyethanol, 2-Phenoxypropanol oder 1-Methoxypropanol-2.

8. Additivmischung nach Anspruch 7, die bezogen auf die Mischung folgende Komponenten umfaßt:

- a. 6,75 bis 20,25 Gew.-% N-Octylisothiazolon,
- b. 4 bis 10 Gew.-% Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz und
- c. 30 bis 75 Gew.-% 2-Phenoxyethanol, 2-Phenoxypropanol oder 1-Methoxypropanol-2.

9. Additivmischung nach Anspruch 8, die bezogen auf die Mischung folgende Komponenten umfaßt:

- a. 9 bis 13,5 Gew.-% N-Octylisothiazolon,
- b. 6 bis 8 Gew.-% Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz und
- c. 50 bis 65 Gew.-% 2-Phenoxyethanol, 2-Phenoxypropanol oder 1-Methoxypropanol-2.

10. Additivmischung nach Anspruch 9, die bezogen auf die Mischung folgende Komponenten umfaßt:

- a. etwa 11 Gew.-% N-Octylisothiazolon,
- b. etwa 7 Gew.-% Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz und
- c. etwa 58 Gew.-% 2-Phenoxyethanol, 2-Phenoxypropanol oder 1-Methoxypropanol-2.

11. Kühlschmiermittelprodukte, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie neben üblichen Bestandteilen eine Additivmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 enthalten.

12. Kühlschmiermittelprodukte nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Kühlschmiermittelkonzentrate oder gebrauchsfertig vorliegen.

13. Kühlschmiermittelprodukte nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Lösung oder als Emulsion vorliegen.

14. Verwendung einer Additivmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Kühlschmiermittelprodukten.

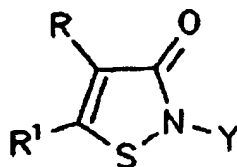
15. Verwendung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Kühlschmiermittelkonzentrat hergestellt wird.

16. Verwendung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein wassergemischtes Kühlschmiermittel hergestellt wird.

## Claims

1. An additive mixture for cooling-lubricant products, which comprises

a. a halogen-free isothiazolone of Formula



in which

Y is a (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) alkyl or (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) cycloalkyl group, which can be substituted with one or more hydroxy, cyano, alkylamino, dialkylamino, aryl, amino, carboxyl, carbalkoxyl, alkoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, cycloalkylamino, carbamoyl or isothiazolonyl groups, an unsubstituted (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) alkenyl or alkynyl group, a (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>) aralkyl group, which can be substituted with one or more (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl or (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkoxy groups, or is an aryl group, which can be substituted with one or more nitro, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl acrylamino, carb-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkoxy or sulfamyl groups, and

R and R' are each independently hydrogen, a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl group, a (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>) cycloalkyl group or are linked together to form a benzoisothiazolonyl group,

b. an effective stabiliser to prevent chemical decomposition of the isothiazolone, selected from 2-mercaptopyridine-N-oxide, metal or ammonium salts of 2-mercaptopyridine-N-oxide, metal salt complexes of 2-mercaptopyridine-N-oxide, 2,2'-dithiobis(pyridine-N-oxide) as well as mixtures thereof, together with an optional co-stabiliser, and

c. a solubiliser, selected from phenoxyethanol, phenoxypropanols, 1-methoxypropane-2-ol and mixtures thereof.

2. Additive mixture according to Claim 1, **characterised in that** the solubiliser is comprised in a quantity of 30 to 91.7 wt.% based on the additive mixture.

3. Additive mixture according to Claim 2, **characterised in that** the solubiliser is comprised in a quantity of 30 to 75 wt.% based on the additive mixture.

4. Additive mixture according to Claim 3, **characterised in that** the solubiliser is comprised in a quantity of 50 to 65 wt.% based on the additive mixture.

5. Additive mixture according to one of Claims 1 to 4, **characterised in that** the co-stabiliser is a mild oxidising agent.

6. Additive mixture according to one of Claims 1 to 5, **characterised in that** the co-stabiliser is selected from iodo-propynylbutyl carbamate, hydrogen peroxide, t-butyl peroxide, sodium bromate, Cu(II) salts, 2-tert-butyl-6-methylphenol and pyrone disulfide.

7. Additive mixture according to one of Claims 1 to 6, comprising the following components based on the mixture

- a. 2.25 to 20.25 wt.% N-octylisothiazolone
- b. ca. 1.3 to 10 wt.% sodium salt of mercaptopyridine-N-oxide and
- c. 30 to 91.7 wt.% 2-phenoxyethanol, 2-phenoxypropanol or 1-methoxypropane-2-ol.

8. Additive mixture according to Claim 7, comprising the following components based on the mixture:

- a. 6.75 to 20.25 wt.% N-octylisothiazolone
- b. 4 to 10 wt.% sodium salt of mercaptopyridine-N-oxide and
- c. 30 to 75 wt.% 2-phenoxyethanol, 2-phenoxypropanol or 1-methoxypropane-2-ol.

9. Additive mixture according to Claim 8, comprising the following components based on the mixture:

- a. 9 to 13.5 wt.% N-octylisothiazolone
- b. 6 to 8 wt.% sodium salt of mercaptopyridine-N-oxide and
- c. 50 to 65 wt.% 2-phenoxyethanol, 2-phenoxypropanol or 1-methoxypropane-2-ol.

10. Additive mixture according to Claim 9, comprising the following components based on the mixture:

- a. ca. 11 wt.% N-octylisothiazolone
- b. ca. 7 wt.% sodium salt of mercaptopyridine-N-oxide and
- c. ca. 58 wt.% 2-phenoxyethanol, 2-phenoxypropanol or 1-methoxypropane-2-ol.

11. Cooling lubricant products **characterised in that** in addition to usual ingredients, they comprise an additive mixture according to one of Claims 1 to 10.

12. Cooling lubricant products according to Claim 11, **characterised in that** they are concentrates of cooling lubricants or are ready-for-use.

13. Cooling lubricant products according to Claim 11 or 12, **characterised in that** they are in the form of a solution or an emulsion.

14. Use of an additive mixture according to one of Claims 1 to 10 for the manufacture of cooling lubricant products.

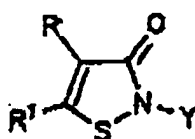
15. Use according to Claim 14, **characterised in that** a cooling lubricant concentrate is manufactured.

16. Use according to Claim 15, **characterised in that** a cooling lubricant mixed with water is manufactured.

## Revendications

1. Mélange d'additifs pour des produits réfrigérants lubrifiants comprenant :

- a. un isothiazolone non halogéné de formule :



dans lequel

Y est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> qui peut être substitué avec un ou plusieurs groupes hydroxy, cyano, alkylamino, dialkylamino, aryle, amino, carboxy, carbalcoxy, alcoxy, aryloxy,

alkylthio, arylthio, cycloalkylamino, carbamoxy ou isothiazolonyle, un groupe non substitué alcynyle ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, un groupe aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>, qui peut être substitué avec un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou groupes alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou est un groupe aryle qui peut être substitué avec un ou plusieurs groupes

nitro, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkyle-acrylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carb-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alcoxy ou sulfamyle, et

R et R' sont respectivement indépendamment l'un de l'autre hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupe cycloalkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, ou sont liés ensemble en formant un groupe benzoisothiazolonyle,

b. un stabilisant efficace contre la décomposition chimique de l'isothiazolone, choisi parmi le N-oxyde de la pyridinethiol-2, les sels métalliques ou d'ammonium du N-oxyde de la pyridinethiol-2, les complexes de sels métalliques du N-oxyde de la pyridinethiol-2, le 2,2'-dithiobis (pyridine N-oxyde) et des mélanges de ceux-ci, ainsi que le cas échéant un co-stabilisant, et

c. un agent de solubilisation, choisi parmi le phénoxyéthanol, les phénoxypropanols, le 1-méthoxypropanol-2 et les mélanges de ceux-ci.

2. Mélange d'additifs selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent de solubilisation est contenu dans une quantité allant de 30 à 91,7 % en poids par rapport au mélange d'additifs.

3. Mélange d'additifs selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'agent de solubilisation est contenu dans une quantité allant de 30 à 75 % en poids par rapport au mélange d'additifs.

4. Mélange d'additifs selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** l'agent de solubilisation est contenu dans une quantité allant de 50 à 65 % en poids par rapport au mélange d'additifs.

5. Mélange d'additifs selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le co-stabilisant est un agent d'oxydation doux.

6. Mélange d'additifs selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le co-stabilisant est choisi parmi le butylcarbamate d'iodopropynyle, le peroxyde d'hydrogène, le tert-butylperoxyde, le bromate de sodium, les sels cuivriques, le 2-tert-butyl-6-méthylphénol et le bisulfure de pyrione.

7. Mélange d'additifs selon l'une des revendications 1 à 6 qui comprend les composants suivants par rapport au mélange :

a. de 2,25 à 20,25 % en poids de N-octyl-isothiazolone,

b. environ de 1,3 à 10 % en poids de sel de sodium du N-oxyde de la pyridinethiol et

c. de 30 à 91,7% en poids de 2-phénoxyéthanol, 2-phénoxypropanol ou 1-méthoxypropanol-2.

8. Mélange d'additifs selon la revendication 7 qui comprend les composants suivants par rapport au mélange :

a. de 6,75 à 20,25 % en poids de N-octyl-isothiazolone,

b. de 4 à 10 % en poids de sel de sodium du N-oxyde de la pyridinethiol etc. de 30 à 75 % en poids de 2-phénoxyéthanol, 2-phénoxypropanol ou 1-méthoxypropanol-2.

9. Mélange d'additifs selon la revendication 8 qui comprend les composants suivants par rapport au mélange :

a. de 9 à 13,5 % en poids de N-octyl-isothiazolone,

b. de 6 à 8 % en poids de sel de sodium du N-oxyde de la pyridinethiol et

c. de 50 à 65 % en poids de 2-phénoxyéthanol, 2-phénoxypropanol ou 1-méthoxypropanol-2.

10. Mélange d'additifs selon la revendication 9 qui comprend les composants suivants par rapport au mélange :

a. environ 11 % en poids de N-octyl-isothiazolone,

b. environ 7 % en poids de sel de sodium du N-oxyde de la pyridinethiol et

c. environ 58% en poids de 2-phénoxyéthanol, 2-phénoxypropanol ou 1-méthoxypropanol-2.

11. Produits réfrigérants lubrifiants **caractérisés en ce qu'ils** contiennent, outre des composants usuels, un mélange d'additifs selon l'une des revendications 1 à 10.

12. Produits réfrigérants lubrifiants selon la revendication 11, **caractérisé en ce qu'ils** se présentent sous forme de

## EP 0 773 281 B1

concentrés d'agents réfrigérants lubrifiants ou sous une forme prête à l'emploi.

13. Produits réfrigérants lubrifiants selon la revendication 11 ou 12, **caractérisés en ce qu'ils** se présentent sous forme de solution ou d'émulsion.

5

14. Utilisation d'un mélange d'additifs selon l'une des revendications 1 à 10 pour préparer des produits réfrigérants lubrifiants.

15. Utilisation selon la revendication 14, **caractérisée en ce qu'un** concentré d'agent réfrigérant lubrifiant est préparé.

10

16. Utilisation selon la revendication 15, **caractérisée en ce qu'un** agent réfrigérant lubrifiant mélangé avec de l'eau est préparé.

15

20

25

30

35

40

45

50

55