



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 29 049 T2** 2007.06.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 054 052 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 29 049.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 810 399.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **10.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **28.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.06.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C10M 141/06** (2006.01)

C10M 129/10 (2006.01)

C10M 129/44 (2006.01)

C10M 133/12 (2006.01)

C10M 133/16 (2006.01)

C10M 133/44 (2006.01)

C10N 30/10 (2006.01)

C10N 30/12 (2006.01)

C10N 30/14 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

134805 P

19.05.1999

US

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**Reyes-Gavilan, Jose Luis, Clifton, NJ 07012, US;
Lichtenberg, Frederick Thomas, Hartsdale, NY
10530, US; Oshode, Adesola Oladunni, Bronx, NY
10457, US; Hutchings, Miles Julian, Eastchester,
NY 10709, US; Hamblin, Peter Collen, 4112 Flüh,
CH; Fletschinger, Michael, 79189 Bad
Krozingen-Biengen, DE; Rohrbach, Peter, 4410
Liestal, CH**

(54) Bezeichnung: **Stabilisierte hydorraffinierte und hydroentparaffinierte Schmiermittelzusammensetzungen**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Schmiermittelzusammensetzung, die gegen die schädlichen Wirkungen von Hitze und Sauerstoff stabilisiert ist, wobei die Zusammensetzung ein hydroraffiniertes oder hydroentparaffiniertes Öl und eine wirksame Antioxidationsmittel-Stabilisierungsmenge eines Gemisches eines Phenolantioxidationsmittels; eines N,N-disubstituierten Aminomethyl-1,2,4-triazols; eines aromatischen Aminantioxidationsmittels; einer Alkylphenoxyalkansäure und eines n-Acylsarkosinderivates umfaßt.

[0002] Die vorliegenden Zusammensetzungen finden in industriellen Schmiermittelapplikationen, wie beispielsweise Kompressor-, Hydraulik-, Turbinenöl und dergleichen, Verwendung.

Hintergrund der Erfindung

[0003] Es ist bekannt, daß Schmiermittel für Zersetzung sehr anfällig sind und daher die Zugabe verschiedener Stabilisatoren und anderer Additive erfordern, um die Materialkennwerte zu verbessern. Die Zersetzung des Schmiermittels ist in erster Linie auf die Einwirkung von Hitze, mechanische Beanspruchung, insbesondere ausgelöst durch Scherkräfte, und chemische Reagenzien, insbesondere atmosphärischen Sauerstoff, zurückzuführen. Die Zersetzung des Schmiermittels führt zu einem Anstieg des Gesamtsäuregehalts, Gummibildung, Farbveränderung und Verlust der physikalischen Eigenschaften wie Viskosität, Verlust an Wirksamkeit, Polymerisation, ranzigem und/oder unangenehmem Geruch. Bei Schmierölen, die bei erhöhten Temperaturen verwendet werden, ist es besonders wünschenswert, daß das Schmiermittel gegen die Oxidation, insbesondere um die Schlammbildung und die Erhöhung des Gesamtsäuregehalts des Öls zu minimieren, und gegen die resultierende Absenkung der Schmierfähigkeit des Öls und des Schmiersystems im allgemeinen beständig ist.

[0004] Demnach werden Stabilisatoren zu dem Schmiermittel gegeben, um die Zersetzung zu verlangsamen oder zu beseitigen, wodurch die Haltbarkeit des Schmiermittels verlängert wird. Beispielsweise bezieht sich die US-Patentschrift Nr. (USP) 5,580,482 auf die Stabilisierung von Triglyceridölen, die der oxidativen Zersetzung unterliegen, entweder durch die Zugabe eines N,N-disubstituierten Aminomethyl-1,2,4-triazols oder eines N,N-disubstituierten Aminomethylbenzotriazols; einem höheren Alkyl-substituierten Amid von Dodecylenbernsteinsäure; einem Phenolantioxidationsmittel und einem aromatischen Aminantioxidationsmittel.

[0005] USP 4,652,385 offenbart, daß hydroraffinierte Öle durch Zugabe eines Phosphites oder Diphosphites und eines sterisch gehinderten Phenolantioxidationsmittels stabilisiert werden.

[0006] Es wurde nun herausgefunden, daß das Beimengen einer bestimmten Kombination von Metalldeaktivator, Metallkorrosionsinhibitor, sterisch gehindertem Phenolantioxidationsmittel, aromatischem Aminantioxidationsmittel zu hydroraffiniertem oder hydroentparaffiniertem Öl zu überraschend hervorragenden Materialkennwerten führt.

Gegenstände der Erfindung

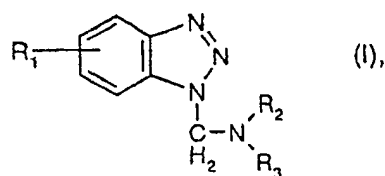
[0007] Ein Gegenstand ist es, eine Schmiermittelzusammensetzung bereitzustellen, die die Erfordernisse einer oxidativen, Korrosions- und thermischen Stabilität, der Widerstandsfähigkeit in der Verwendung und der Calciumkompatibilität durch Beimengen des Stabilisatorpakets gemäß der vorliegenden Erfindung dazu erfüllt.

[0008] Ein anderer Gegenstand ist es, ein Verfahren zur Stabilisierung eines Schmiermittels durch Beimengen einer wirksamen stabilisierenden Menge des Stabilisierungsgemisches gemäß der vorliegenden Erfindung dazu bereitzustellen.

Ausführliche Offenbarung

[0009] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Schmiermittelzusammensetzung, die gegen die schädlichen Wirkungen von Hitze und Sauerstoff stabilisiert ist, wobei die Zusammensetzung

- (a) ein hydroraffiniertes Öl oder ein hydroentparaffiniertes Öl;
- (b) (i) eine wirksame stabilisierende Menge eines Metalldeaktivators der Formel (I)



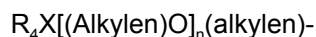
worin

R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl ist, und

R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_7 - C_{13} -Araalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Hydroxy sind, oder

R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Rest bilden, oder

R_2 und R_3 jeweils ein Rest der Formel (II) ist



(II),

worin

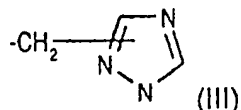
X O, S oder N ist;

R_4 Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl ist;

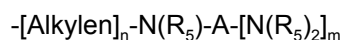
Alkylen ein C_1 - C_{12} -Alkylenrest ist; und

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist; oder

R_2 wie oben definiert ist und R_3 ein Rest der Formel (III) ist



oder ein Rest der Formel (II) ist, wie oben definiert, und R_2 ein Rest der Formel (IV) ist,



(IV),

worin m 0 oder 1 ist, und,

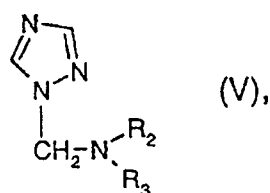
wenn m 0 ist, A ein Rest der Formel (III) ist, und,

wenn m 1 ist, A ein Alkylen oder C_6 - C_{10} -Arylen ist; und

Alkylen und n ihre oben genannten Bedeutungen haben; und

R_5 ein Rest der Formel (III) ist, wie oben definiert; oder

(ii) eine wirksame stabilisierende Menge eines Metalldeaktivators der Formel (V)

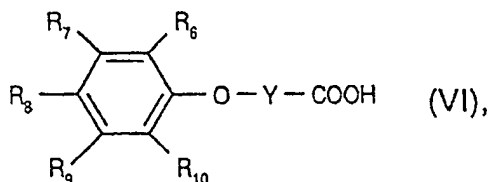


worin R_2 und R_3 wie oben definiert sind;

(c) eine wirksame stabilisierende Menge eines sterisch gehinderten Phenolantioxidationsmittels;

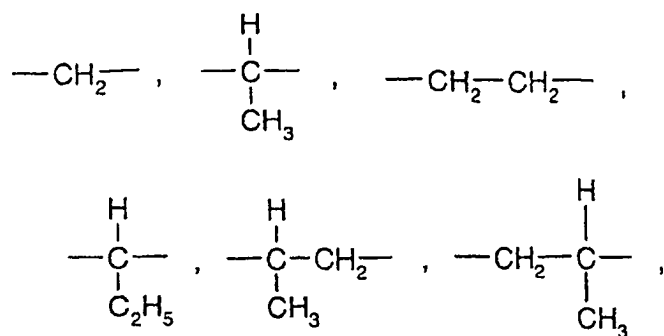
(d) eine wirksame stabilisierende Menge eines aromatischen Aminantioxidationsmittels;

(e) eine wirksame stabilisierende Menge einer Alkylphenoxyalkansäure der Formel (VI)



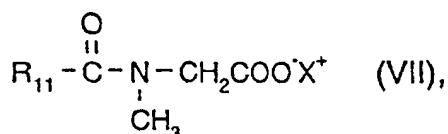
worin R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl sind, und

Y eine zweiwertige C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe ist, gesättigt oder ungesättigt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus



und $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$; und

(f) eine wirksame stabilisierende Menge eines n-Acylsarkosinderivats der Formel (VII)



worin

die Acylgruppe $\text{R}_{11}\text{---C(=O)---}$ der Rest einer Fettsäure mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und X^+ das Wasserstoffion, ein Alkalimetallion oder ein Ammoniumion ist, umfaßt.

[0010] Die Zusammensetzungen der Erfindung werden aus hydorraffiniertem oder hydroentparaffiniertem Schmieröl hergestellt. Die hydorraffinierten Öle werden aus Vakuumgasölfraktionen hergestellt, die in Gegenwart aktiver Zeolitkatalysatoren einem zweistufigen Hochwasserstoffdruck-Hydorraffinierungsverfahren unterzogen worden sind. Die Offenbarungen von USP 3,493,493; 3,562,149; 3,761,388; 3,763,033; 3,764,518; 3,803,027; 3,941,680 und 4,285,804 stellen verschiedene Details solcher Hydorraffinierungsverfahren bereit. Im ersten Schritt eines typischen Hydorraffinierungsverfahrens beträgt der Wasserstoffdruck in der Umgebung 20 MPa, und die Temperatur wird bei etwa 390°C gehalten, wobei ein fluorierter Ni-W-Katalysator auf einem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Träger verwendet wird; Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoff-enhaltende Verbindungen fast gänzlich aus dem Rohmaterial entfernt werden, und andere Ergebnisse einen hohen Sättigungsgrad an Aromaten und einen hohen Grad der Ringöffnung der polycyclischen Intermediate umfassen. Die Schmierölfraktionen des ersten Schrittes werden entparaffiniert und in Gegenwart eines Katalysators, beispielsweise Ni-W auf einem Siliciumdioxid-Aluminium-Träger bei einer niedrigeren Temperatur als im ersten Schritt der weiteren Wasserstoffbehandlung unterzogen. Aromaten und Olefine werden in diesem Schritt weiter gesättigt. Das Produktöl enthält im wesentlichen keinen Schwefel oder Stickstoff und nur Spuren von aromatischen Verbindungen, die sich im wesentlichen gänzlich aus gesättigten Verbindungen, einschließlich Paraffinen und Cycloparaffinen, zusammensetzen. Die Zusammensetzungen können auch in Lösungsmittel-raffinierten Grundmischungen verwendet werden.

[0011] Die hydroentparaffinierten Öle werden aus einer hydrogecrackten, Lösungsmittel-entparaffinierten Schmierölgrundmischung durch Kontaktieren der Grundmischung mit Wasserstoff in Gegenwart eines mehrschichtigen Katalysatorsystems hergestellt. In der ersten Schicht wird die hydrogecrackte, Lösungsmittel-entparaffinierte Grundmischung, beispielsweise unter Verwendung eines Alumosilicat-katalysators, katalytisch entparaffiniert. In der zweiten Schicht wird die katalytisch entparaffinierte Grundmischung beispielsweise unter Verwendung eines Palladium-Hydorraffinierungskatalysators mit Aluminiumoxid oder siliciumdioxidhaltiger Matrix hydroveredelt. USP 4,822,476 offenbart die Details dieses Verfahrens.

[0012] Der Metalldeaktivator, der gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist ein N,N-disubstituiertes Aminomethylbenzotriazol der Formel (I) oder ein N,N-disubstituiertes Aminomethyl-1,2,4-triazol, oder Gemische davon. Zu solchen Gemischen oder Produkten kann unsubstituiertes Tolutriazol oder Benzotriazol zugegeben werden. Das N,N-di-substituierte Aminomethylbenzotriazol kann gemäß bekannter Verfahren hergestellt werden, wie beispielsweise beschrieben in USP 4,701,273, wie das Umsetzen eines Benzotriazols mit Formaldehyd und einem Amin, HNR_2R_3 . Vorzugsweise ist R_1 Wasserstoff oder Methyl. Die N,N-disubstituierten Aminomethyl-1,2,4-triazolverbindungen können ebenso hergestellt werden, nämlich durch das Umsetzen eines 1,2,4-Triazols mit Formaldehyd und einem Amin, $\text{HNR}_{35}\text{R}_{36}$, wie in USP 4,734,209 beschrieben.

[0013] Vorzugsweise ist der Metalldeaktivator 1-[Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl-4-methylbenzotriazol oder 1-[Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,2,4-triazol, erhältlich von CIBA unter den Produktnamen IRGAMET® 39

bzw. IRGAMET® 30.

[0014] In der gesamten Beschreibung werden die Produkt mit dem Markennamen von CIBA gekennzeichnet und die Produktnamen sind erhältlich von CIBA Ltd. Basel Schweiz oder CIBA Corporation, Tarrytown, New York.

[0015] Die sterisch gehinderten Phenolantioxidationsmittel, die die Komponente (c) der vorliegenden Schmiermittelzusammensetzungen umfassen, sind bekannt und umfassen die folgenden Verbindungen oder Verbindungsklassen, sind aber nicht darauf beschränkt:

Alkylierte Monophenole

2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert-butylphenol, 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-i-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(beta-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, o-tert-Butylphenol.

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.

Hydroxylierte Thiodiphenylether

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

Alkyliden-bisphenole

2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-(alpha-methyl-cyclohexyl)-phenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-(alpha-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'-Thyriden-bis-(6-tert-butyl-4- oder -5-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-(alpha-methylbenzyl)-4-nonylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-(alpha,alpha-di-methylbenzyl)-4-nonylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenol)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-dodecyl)mercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrat], Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]terephthalat.

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-hydroxybenzylmercaptoessigsäure-isooctylester, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiolterephthalat, 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-hydroxybenzylphosphonsäure-di-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-benzylphosphonsäure-monoethylester, Calciumsalz.

Acylaminophenole

4-Hydroxylaurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin, N-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamidsäure-octylester; und andere:

Ester von beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise mit Methanol, Isooctylalkohol, 2-Ethylhexanol, Diethylenglycol, Octadecanol, Triethylenglycol, 1,6-Hexandiol, Pentaerythritol, Neopentylglycol, Tris-hydroxyethylisocyanurat, Thiodiethylenglycol, Bis-hydroxyethyloxalsäurediamid;

Ester von beta-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise mit Methanol, Isooctylalkohol, 2-Ethylhexanol, Diethylenglycol, Octadecanol, Triethylenglycol, 1,6-Hexandiol, Pentaerythritol, Neopentylglycol, Tris-hydroxyethylisocyanurat, Thiodiethylenglycol, Di-hydro-

xyethylxalsäurediamid;

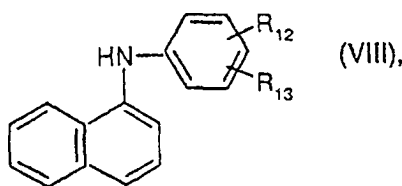
Amide von beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, beispielsweise N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethyldiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin.

[0016] Sterisch gehinderte Phenolantioxidationsmittel von besonderem Interesse werden aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus 2,6-Di-tert-butylphenol (IRGANOX® L140, CIBA), BHT, 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 1,6-Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert-butylhydroxyhydrocinnamat) (IRGANOX® L109, CIBA), ((3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)methylthio)essigsäure, C₁₀-C₁₄-Isoalkylestern (IRGANOX® L118, CIBA), 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimsäure, C₇-C₉-Alkylestern (IRGANOX® L135, CIBA), Tetrakis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl)methan (IRGANOX® 1010, CIBA), Thiodiethylen-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat (IRGANOX® 1035, CIBA), Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat (IRGANOX® 1076, CIBA) und 2,5-Di-tert-butylhydrochinon. Diese Produkte sind bekannt und kommerziell erhältlich. Am stärksten von Interesse ist 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrozimsäure-C₇-C₉-alkylester.

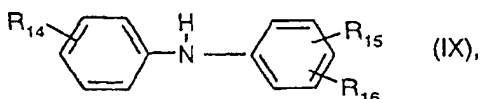
[0017] Die aromatischen Aminantioxidationsmittel, die die Komponente (e) der vorliegenden Schmiermittelzusammensetzungen umfassen sind bekannt und umfassen die folgenden Verbindungen, sind aber nicht darauf beschränkt:

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-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N'-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfoamido)diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, beispielsweise p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylamino-phenol, 4-Butyrylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di(4-methoxyphenyl)amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,2-Di(phenylamino)ethan, 1,2-Di[(2-methylphenyl)amino]ethan, 1,3-Di(phenylamino)propan, (o-Tolyl)biguanid, Di[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl-/tert-Octyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, N-Allylphenothiazin, tert-octyliertes Phenothiazin, 3,7-Di-tert-octylphenothiazin.

[0018] Die Komponente (d) der Schmiermittelzusammensetzung umfaßt eine bevorzugte Gruppe aromatischer Aminantioxidationsmittel der Formel (VIII)



worin R₁₂ und R₁₃ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₂₄-Alkyl sind. Vorzugsweise ist R₁₂ Wasserstoff, und R₁₃ ist Wasserstoff oder C₈-C₁₃-Alkyl. Von besonderem Interesse ist auch eine Verbindung der Formel (IX)



worin R₁₄, R₁₅ und R₁₆ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₂₄-Alkyl und vorzugsweise Wasserstoff oder C₄-C₁₈-Alkyl sind. Am stärksten von Interesse ist, wo der aromatische Aminstabilisator ein Gemisch aus alkylierten Diphenylaminen umfaßt, wie die, wo R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₄H₉ und C₈H₁₇ sind. Diese aromatischen Aminstabilisatoren sind bekannt, wobei einige kommerziell erhältlich sind, und werden beispielsweise in USP 4,824,601 beschrieben.

[0019] Die Komponente (e) der Schmiermittelzusammensetzung umfaßt Alkylphenoxyalkansäuren der Formel VI. Diese Verbindungen sind an sich bekannt, wobei viele kommerziell erhältlich sind. Beispiele umfassen Phenoxyessigsäure, p-Methylphenoxyessigsäure, p-Isopropylphenoxyessigsäure, p-Octylphenoxyessigsäure

re, p-Nonylphenoxyessigsäure, p-Dodecylphenoxyessigsäure, p-(alpha-Methyl-methyl-nonadecyl)phenoxyessigsäure, p-tert-Amylphenoxyessigsäure, 2,4-Di-tert-amylphenoxyessigsäure, 2,4-Di-sec-amylphenoxyessigsäure, 2,4-Dinonylphenoxyessigsäure und 2-Methyl-6-tert-butylphenoxyessigsäure. Bevorzugt werden C₅-C₁₈-Alkylphenoxyalkansäuren, wie p-tert-Amylphenoxyessigsäure, p-Octylphenoxyessigsäure, p-Nonylphenoxyessigsäure, p-Dodecylphenoxyessigsäure und 2,4-Dinonylphenoxyessigsäure. Am stärksten bevorzugt wird p-Nonylphenoxyessigsäure.

[0020] Die Komponente (f) der Schmiermittelzusammensetzung umfaßt n-Acylsarkosinderivate der Formel VII. Diese Verbindungen sind an sich bekannt, wobei mehrere davon kommerziell erhältlich sind. Repräsentativ für diese Klasse von Verbindungen sind Lauroylsarkosin, Cocylsarkosin, Oleoylsarkosin, Stearoylsarkosin, Tallöylsarkosin, und die entsprechenden Alkalimetall- oder Ammoniumsarkosinate. Die bevorzugte Sarkosinverbindung ist eine, worin die Acylgruppe 12 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist. Am stärksten bevorzugt ist die, worin R₁₁-C₁₇H₃₃ und X Wasserstoff ist.

Optionale Komponenten

[0021] Die Schmiermittelzusammensetzung kann zusätzlich zu den Komponenten a) bis f) die folgenden optionalen Komponenten enthalten:

Eine wirksame stabilisierende Menge eines Polyolteilesters. Geeignete Polyolteilester werden aus der Gruppe ausgewählt aus Mono- und Diglyceriden, monoacetylierten und diacetylierten Monoglyceriden, Polyglycerolfettsäureestern, Sorbitanfettsäureestern und Teilfettsäureestern von Polyoxyethylensorbitan. Geeignete Mono- und Diglyceride werden durch Veresterung von ein oder zwei Hydroxygruppen mit ein oder zwei Säureresten von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren mit einer geraden Zahl von 8 bis 20 Kohlenstoffatomen von Glycerol abgeleitet.

[0022] Der Säurerest einer gesättigten Carbonsäure mit einer geraden Zahl von 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, der die Polyglycerolgrundstruktur verestert, ist vorzugsweise geradkettig mit 12, 14, 16 oder 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise n-Dodecanoyl, n-Tetradecanoyl, n-Hexadecanoyl oder n-Octadecanoyl.

[0023] Der Säurerest einer ungesättigten Carbonsäure mit einer geraden Zahl von 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, der die Glycerolgrundstruktur verestert, ist vorzugsweise geradkettig mit 12, 14, 16 oder 18 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung, beispielsweise 9-cis-Dodecenoyl, 9-cis-Tetradecenoyl, 9-cis-Hexadecenoyl oder 9-cis-Octadecenoyl.

[0024] Auch die folgenden Namen sind für die genannte Säurereste gebräuchlich: 9-cis-Dodecenoyl (Lauroleoyl), 9-cis-Tetradecenoyl (Myristoleoyl), 9-cis-Hexadecenoyl (Palmitoleoyl), 6-cis-Octadecenoyl (Petroseloyleoyl), 6-trans-Octadecenoyl (Petroselaidoyl), 9-cis-Octadecenoyl (Oleoyl), 9-trans-Octadecenoyl (Elaidoyl), 11-cis-Octadecenoyl (Vaccenoyl), 9-cis-Icosenoyl (Gadoleoyl), n-Dodecanoyl (Lauroyl), n-Tetradecanoyl (Myristoyl), n-Hexadecanoyl (Palmitoyl), n-Octadecanoyl (Stearoyl), n-Icosanoyl (Arachidoyl).

[0025] Besonders geeignete Mono- und Diglyceride sind kommerziell unter den Namen Loxiol® G 10 und G 16 (Henkel), Nutrisoft® 100 (Grünau), Kessco GMO (Akzo) und Ede-nor® GMO, GDO (Henkel), Emerest 2421 (Henkel) erhältlich.

[0026] Ein geeignetes monoacetyliertes oder diacetyliertes Monoglycerid ist ein Monoglycerid, das zusätzlich zu dem Acylrest oder einer Fettsäure vorzugsweise einen oder zwei Acetylrest(e) aufweist. Der Acylrest wird vorzugsweise von einer der genannten ungesättigten Fettsäuren mit einer geraden Zahl von mehr als zehn Kohlenstoffatomen abgeleitet. Ein Monoglycerid, das unter Verwendung üblicher Trennungsvorgängen, beispielsweise fraktionierter Destillation, aus einem Gemisch aus monoacetylierten oder diacetylierten Monoglyceriden erhältlich ist, wird bevorzugt.

[0027] Acetylierte Monoglyceride, die unter dem Markennamen MYVACET (Eastman) kommerziell erhältlich sind, werden insbesondere hergestellt. Acetylierte Monoglyceride der MYVACET-Serien werden industriell als Schmiermittel, Weichmacher, nichtionische Emulgatoren und Lösungsvermittler verwendet. Besonders bevorzugt sind die Produkte, die kommerziell unter dem Namen MYVACET 5-07, 7-00, 7-07, 9-08, 9-40 und 9-45 K erhältlich sind.

[0028] Ein geeigneter Polyglycerolfettsäureester besteht aus einem im wesentlichen reinen Polyglycerolfettsäureester oder einem Gemisch aus verschiedenen Polyglycerolfettsäureestern, worin die Polyglycerolgrundstruktur vorzugsweise bis zu 10 Glyceroleinheiten enthält, die mit 1 bis 10 Säureresten der genannten gesättigten

tigten oder ungesättigten Carbonsäuren mit einer geraden Zahl von 8 bis 20 Kohlenstoffatomen verestert sind.

[0029] Geeignete Polyglycerolfettsäureester mit einer einheitlich definierten Struktur sind beispielsweise Diglycerolmonocaprat, Diglycerolmonolaurat, Diglyceroldiisostearat, Diglycerolmonoisostearat, Diglyceroltetras-tearat (Polyglyceryl-2-tetras-tearat), Triglycerolmonooleat (Polyglyceryl-3-monooleat), Triglycerolmonolaurat, Triglycerolmonostearat (Polyglyceryl-3-stearat), Triglycerolmonoisostearat, Hexaglyceroldioleat (Polyglyce-rol-6-dioleat), Hexaglyceroldistearat (Polyglycerol-6-distearat), Decaglyceroldioleat (Polyglycerol-10-dioleat), Decaglyceroltetraoleat (Polyglycerol-10-tetraoleat), Decaglyceroldecaoleat (Polyglycerol-10-decaoleat), De-caglyceroldecastearat (Polyglycerol-10-decastearat). Die CTFA-Nomenklatur ist in Klammern angegeben. Die-se Produkte sind kommerziell unter dem Markennamen Caprol® (Marke von Karlshamns USA inc., Columbus Ohio) erhältlich. Spezielle Produktnamen: CAPROL 2G4S, 3GO, 3GS, 6G2O, 6G2S, 10G2O, 10G4O, 10G10O, 10G10S. Weitere Produkte sind unter den Namen DGLC-MC, DGLC-ML, DGLC-DISOS, DGLC-MI-SOS, TGLC-ML und TGLC-MISOS von Solvay Alkali GmbH, D-3002 Hannover, erhältlich.

[0030] Gemische verschiedener Polyglycerolfettsäureester werden durch Namen definiert, wie Decaglycerol-mono- und -dioleat, Polyglycerolester gemischter Fettsäuren, Polyglycerolester von Fettsäuren, und Polygly-cerolcaprat, -cocoat, -laurat, -lanolinat, -isostearat und -ricinolat und sind kommerziell unter den Markennamen Triodan® und Homodan® (Marke von Grindsted Products, Grindsted Dänemark), den speziellen Produktna-men: TRIODAN 20, 55, R90 und HOMODAN MO, Radiamuls® (Marke von Petrofina (FINA), Brüssel, Belgien), dem speziellen Produktnamen RADIAMULS poly 2253, und dem Namen CAPROL PGE860 oder ET, oder der Marke Plurol® (Marke von Gattefossé Etablissements, Saint-Priest, Frankreich), dem speziellen Produktnamen PLUROL Stearique WL1009 oder PLUROL Oleique WL1173 erhältlich. Weitere Produkte sind unter den Na-men PGLC-C1010s, PGLC-C0810, PGLC-C1010/S, PGLC-LT2010, PGLC-LAN0510/S, PGLC-CT2010/90, PGLC-ISOSTUE, PGLC-RUE und PGLC-ISOS0410 von Solvay Alkali GmbH, D-3002 Hannover, erhältlich.

[0031] Ein geeigneter Sorbitanfettsäureester besteht vorzugsweise aus einem im wesentlichen reinen Sorbi-tanfettsäureester eines Gemisches verschiedener Sorbitanfettsäureester, worin die Sorbitangrundstruktur durch 1 bis 3 Säurereste von einer der genannten gesättigten oder ungesättigten geradkettigen Carbonsäu-ren mit einer geraden Zahl von 8 bis 20 Kohlenstoffatomen verestert ist.

[0032] Geeignete Sorbitanfettsäureester sind insbesondere Sorbitanmonolaurat, -monopalmitat, -monostea-rat, -tristearat, -monooleat, -sesquioleat und -trioleat. Solche Produkte sind kommerziell unter den Markenna-men Span® (Marke von Atlas, Wilmington USA), den speziellen Produktnamen: SPAN 20, 40, 60, 65, 80 und 85, Arlacel® (Marke von Atlas), den speziellen Produktnamen: ARLACEL 20, 40, 60, 80, 83, 85 und C, Crill® (Marke von Croda Chemicals Ltd., Cowick Hall, Snaith Goole GB), den speziellen Produktnamen: CRILL 1, 3 und 4, Dehymuls® (Marke von Henkel, Düsseldorf DE), den speziellen Produktnamen: DEHYMULS SML, SMO, SMS, SSO, Famodan® (Marke von Grindsted Products, Grindsted Dänemark), den speziellen Produkt-namen: FAMODAN MS, und TS, Capmul® (Marke von Karlshamns USA Inc., Columbus, Ohio), den speziellen Produktnamen: CAPMUL S und O, und Radiesurf® (Marke von Petrofina (FINA), Brüssel, Belgien), den spezi-ellen Produktnamen: RADIASURF 7125, 7135, 7145 und 7155 erhältlich.

[0033] Der genannte Teilfettsäureester von Polyoxyethylensorbitan besteht vorzugsweise aus einem im we-sentlichen reinen Ester von Sorbitan oder einem Gemisch verschiedener Ester von Sorbitan I, die die Struktur der Fettsäuregruppen und die Länge der Polyoxyethylenketten variieren. Das Sorbitan wird vorzugsweise durch die drei Polyoxyethylenketten verethert und durch eine Fettsäuregruppe verestert. Alternativ kann das Sorbitan jedoch nur durch eine oder zwei Polyoxyethylenketten verethert und demnach durch zwei oder drei Fettsäuregruppen verestert werden.

[0034] Insgesamt wird die Sorbitangrundstruktur durch mindestens zwei und maximal vier hydrophile Grup-pen substituiert, wobei die Polyoxyethylenketten und die Fettsäuregruppen durch den Ausdruck „hydrophile Gruppen“ abgedeckt werden.

[0035] Die Polyoxyethylenkette ist geradkettig mit vorzugsweise 4 bis 10, insbesondere 4 bis 8, Ethyleno-xideinheiten. Die Estergruppen an der Sorbitangrundstruktur werden von einer gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen Carbonsäure mit einer geraden Zahl von 8 bis 20 Kohlenstoffatomen abgeleitet. Die Estergrup-pe, die von dieser Carbonsäure abgeleitet ist, ist vorzugsweise geradkettig mit 12, 14, 16 oder 18 Kohlenstoff-atomen, beispielsweise n-Dodecanoyl, n-Tetradecanoyl, n-Hexadecanoyl oder n-Octadecanoyl. Die Ester-gruppe, die von einer ungesättigten Carbonsäure mit einer geraden Zahl von 8 von 20 Kohlenstoffatomen ab-geleitet ist, ist vorzugsweise geradkettig mit 12, 14, 16 oder 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Oleoyl.

[0036] Geeignete Teilfettsäureester von Polyoxyethylensorbitan sind kommerziell unter dem Markennamen Tween® von ICI erhältlich und unter den chemischen Namen Polyoxyethylen-(20 oder 4)-sorbitanmonolaurat (TWEEN 20 und 21), Polyoxyethylen-(20)-sorbitanmonopalmitat oder -monostearat (TWEEN 40 und 60), Polyoxyethylen-(4 oder 20)-sorbitanmonostearat oder -tristearat (TWEEN 61 und 65), Polyoxyethylen-(20 oder 5)-sorbitanmonooleat (TWEEN 80 oder 81) und Polyoxyethylen-(20)-sorbitantrioleat (TWEEN 85) bekannt.

[0037] Es ist vorteilhaft, ein weiteres Antioxidationsmittel zu den vorliegenden Zusammensetzungen zu geben, insbesondere ein Ester und/oder einen Ether von Thiodipropion- oder von Thiodiessigsäure, wobei diese Verbindungen einen Teil des Schwefelverlustes während des anfänglichen Hydrierungsverfahrens ersetzen. Diese Verbindungen fungieren als Peroxidzersetzer. Es wurde festgestellt, daß, obwohl die Thioetherverbindung ($C_{13}H_{27}OCCH_2CH_2)_2S$ diesen Zweck gut erfüllt, andere Thioether und Thioester ebenso vorteilhaft sind. Diese weiteren Antioxidationsmittel sind bekannt und werden in einer wirksamen stabilisierenden Menge, wie 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Stabilisierungsgemisches, d. h., ohne das Gewicht des Schmiermittels, zugemischt.

[0038] Es wurde jetzt überraschend festgestellt, daß die Verwendung der vorliegenden spezifizierten Kombination der Additive in Schmiermitteln, insbesondere hydorraffinierten oder hydroentparaffinierten Ölen, zu unerwartet verbesserten Materialkennwerten führt. Die resultierenden Zusammensetzungen, die mit dieser Technologie hergestellt wurden, sorgen bezeichnenderweise nicht nur für eine Verzögerung des Oxidationsprozesses, sondern sind gemäß der vorliegenden Erfindung auch in der Verwendung in einem wesentlich höheren Grad als mit anderen Kombinationen von Additiven robust und calciumkompatibel. Es wurde festgestellt, daß insbesondere die Kombination der Komponenten (e) und (f) für die Bereitstellung von calciumkompatiblen robustem Rostschutz für die Gruppe I, II und III der Grundöle sehr nützlich ist. Es wurde auch festgestellt, daß diese Kombination für die Bereitstellung von calciumkompatiblen robustem Rostschutz für die Grundöle in Gegenwart von Glycerolmonooleat nützlich ist. Des weiteren kann irgendein Grundöl, das nicht auf ein hydorraffiniertes oder hydroentparaffiniertes Öl beschränkt ist, wie hierin beschrieben stabilisiert werden.

[0039] Eine andere stark bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die Schmiermittelzusammensetzung, wie zuvor definiert, die zusätzlich eine wirksame stabilisierende Menge des zuvor genannten Polyolteilesters, eines Thioethers oder eines Thioesters oder einer Kombination dieser zusätzlichen Komponenten enthält.

[0040] Die vorliegenden hydorraffinierten oder hydroentparaffinierten Ölzusammensetzungen können zusätzlich zu dem hierin zuvor beschriebenen Stabilisierungsgemisch gegebenenfalls auch verschiedene andere Additive enthalten, um deren Grundeigenschaften weiter zu verbessern. Diese weiteren Additive umfassen andere Antioxidationsmittel, Metalldeaktivatoren und Korrosionsinhibitoren ebenso, wie Viskositätsverbesserer, Dispergiermittel, Schlamminhibitoren, Hochdruck- und Antiverschleißadditive, Pourpoint-Depressoren und dergleichen.

[0041] Veranschaulichende Beispiele solcher weiteren Additive sind die folgenden, sind aber nicht auf diese beschränkt:

Beispiele anderer Antioxidationsmittel:

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

Beispiele anderer Metallpassivatoren:

Triazole und andere Benzotriazole und Derivate davon, Tolutriazol, 2-Mercaptobenzothiazol, 5,5'-Methylen-bis-benzotriazol, 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol, Salicyclidenpropylendiamin und Salicylaminoguanidin und Salze davon.

Beispiele anderer Rostinhibitoren:

Andere organische Säuren, deren Ester, Metallsalze und Anhydride, beispielsweise Sorbitanmonooleat, Bleinaphthenat, Alkenylbernsteinsäuren und -anhydride, beispielsweise Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, Bernsteinsäureteilester und Amine;

Stickstoff-enthaltende Verbindungen, beispielsweise

I. primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Aminsalze von organi-

schen und anorganischen Säuren, beispielsweise öl-lösliche Alkyl-ammoniumcarboxylate;
 II. heterocyclische Verbindungen, beispielsweise substituierte Imidazoline und Oxazoline.

Phosphor-enthaltende Verbindungen, beispielsweise Aminsalze von Phosphonsäure oder Phosphorsäure-
 lestern, Zinkdialkyldithiophosphate;

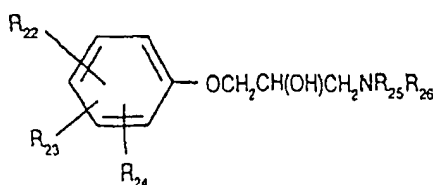
Schwefel-enthaltende Verbindungen, beispielsweise Barium-dinonylnaphthalin-n-sulfonate, Calciumpetrole-
 umsulfonate;

Derivate von gamma-Alkoxypropylaminen, beschrieben in der japanischen Patentveröffentlichung Nr.
 15783/1973;

Salze mit der Formel $Y-NH_3^+-R_{17}CO_2^-$, worin Y eine Gruppe $R_{18}Q_1CH_2CH(OH)CH_2$ ist, worin R_{17} und R_{18} unab-
 hängig voneinander beispielsweise Alkyl sind und Q_1 O, CO_2 , NH, N(Alkyl), N(Alkenyl) oder S ist, wobei diese
 Salze durch Mischen eines Amins $Y-NH_2$ mit einer Säure $R_{17}CO_2H$ hergestellt werden, wie in DE-OS 3 437 876
 (veröffentlichte Deutsche Patentanmeldung) offenbart wird;

Verbindungen mit der Formel $R_{19}-Q_2-CH_2-CH(OH)-CH_2NR_{20}R_{21}$, worin Q_2 -O-, -S-, - SO_2 -, -C(O)-O- oder N(Rd)
 ist, R_{19} H oder C_1-C_{12} -Alkyl ist, R_{20} unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl oder C_2-C_5 -Alkyl, das durch eine oder drei Hy-
 droxygruppen substituiert ist, ist, R_{21} Wasserstoff, unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl oder C_2-C_5 -Alkyl, das durch eine
 oder drei Hydroxygruppen substituiert ist, ist, unter der Voraussetzung, daß mindestens eines von R_{20} und R_{21}
 Hydroxy-substituiert ist, und R_{19} C_2-C_{20} -Alkyl- $CH_2-CH(OH)-CH_2-NR_{20}R_{21}$ ist oder R_{19} C_2-C_{18} -Alkenyl, C_2-C_3 -Al-
 kinyl oder C_3-C_{12} -Cycloalkyl ist, unter der Voraussetzung, daß, wenn Q_2 -O- oder -C(O)-O- ist, R_{19} verzweigtes
 C_4-C_{20} -Alkyl ist. Diese Verbindungen sind in der Britischen Patentschrift 2 172 288A beschrieben;

Verbindungen mit der Formel



worin R_{22} , R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{15} -Alkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkyl, C_6-C_{15} -Aryl oder
 C_7-C_{12} -Aralkyl sind, und R_{25} und R_{26} unabhängig voneinander Wasserstoff, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypro-
 pyl sind, unter der Voraussetzung, daß R_{25} und R_{26} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und, wenn R_{25} und R_{26}
 jeweils $-CH_2CH_2OH$ sind, R_{22} und R_{23} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und R_{24} nicht Pentyl ist. Diese Verbin-
 dungen sind in der veröffentlichten europäischen Patentschrift 252 007 beschrieben.

Beispiele von Viskositätsindexverbesserern:

Polyacrylate, Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon-/Methacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidone, Polybutane,
 Olefincopolymere, Styrol-/Acrylat-Copolymere, Polyether.

Beispiele von Pourpoint-Depressoren:

Polymethacrylate, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele von Dispergiermitteln/Schlamminhibitoren:

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

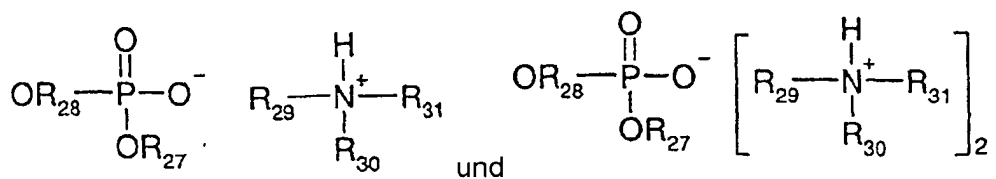
Beispiele von Antiverschleißadditiven und Hochdruckadditiven:

Schwefel- und/oder Phosphor- und/oder Halogen-enthaltende Verbindungen, beispielsweise verschwefelte
 pflanzliche Öle, Zinkdialkyldithiophosphate, Tritolyphosphat, chlorinierte Paraffine, Alkyl- und Aryldi- und Tri-
 sulfide, Triphenylphosphorthionate und Aminphosphate.

[0042] Alle diese vorgenannten optionalen Additive sind in der Technik zur Formulierung von Schmierölen be-
 kannt, und der Fachmann wird die Notwendigkeit erkennen, thermisch stabile Additive auszuwählen, die für
 die Endanwendung des einzelnen Schmiermittelproduktes geeignet sind.

[0043] Des weiteren kann es besonders nützlich sein, abhängig von der Endanwendung, ein Antiverschleiß-
 additiv zu den vorliegenden Schmiermittelzusammensetzungen zuzugeben. USP 4,584,021; 5,798,321;

5,750,478; 5,801,130; 4,191,666; 4,720,288; 4,025,288; 4,025,583 und WO 095/20592 beschreiben Antiverschleißadditive, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Andere Beispiele für Amine sind Polyalkylenamine, wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetraamin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Nonaethylendecamin und Arylamine, wie in USP 4,267,063 beschrieben. Es wurde festgestellt, daß Salze von Aminphosphaten, umfassend spezielle Amine und gemischte Mono- und Disäurephosphate, vorteilhaft sind. Die Mono- und Disäurephosphatamine haben die Strukturformeln:

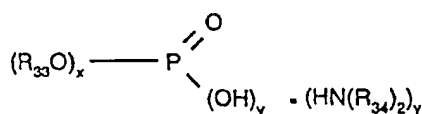


worin R_{27} Wasserstoff, lineares oder verzweigt-kettiges C_1 - C_{25} -Alkyl, das unsubstituiert oder durch eine oder mehrere C_1 - C_6 -Alkoxygruppen substituiert ist, eine gesättigte acyclische oder alicyclische Gruppe, oder Aryl ist;

R_{28} lineares oder verzweigt-kettiges C_1 - C_{25} -Alkyl, das unsubstituiert oder durch eine oder mehrere C_1 - C_6 -Alkoxygruppen substituiert ist, eine gesättigte acyclische oder alicyclische Gruppe, oder Aryl ist;

R_{29} Wasserstoff, lineares oder verzweigt-kettiges C_1 - C_{25} -Alkyl, eine gesättigte oder ungesättigte acyclische oder alicyclische Gruppe, oder Aryl ist; und Wasserstoff oder lineares oder verzweigt-kettiges C_1 - C_{12} -Alkyl ist; und R_{30} und R_{31} jeweils unabhängig voneinander lineares oder verzweigt-kettiges C_1 - C_{25} -Alkyl, eine gesättigte oder ungesättigte acyclische oder alicyclische Gruppe oder Aryl sind. Vorzugsweise sind R_{27} und R_{28} lineares oder verzweigtes C_1 - C_{12} -Alkyl; und sind R_{29} , R_{30} und R_{31} lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl.

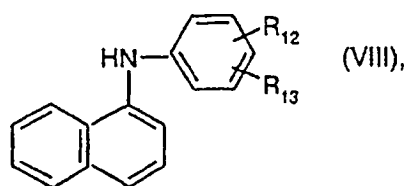
[0044] Es ist herausgefunden worden, daß IRGALUBE 349 (CIBA) sehr nützlich ist, insbesondere durch Verbessern der Abriebleistung des Grundöls, so daß strenge militärische Leistungspezifikationen erfüllt werden. IRGALUBE 349 weist die Formel auf



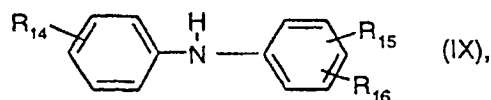
worin R_{33} eine Alkylkette ist, bestehend aus n-Hexyl, R_{34} verzweigtes C_{11} - C_{14} -Alkyl ist, und, wenn $x = 1$, dann $y = 2$; wenn $x = 2$, dann $y = 1$.

[0045] Eine bevorzugte Ausführungsform bezieht sich auf eine Schmiermittelzusammensetzung, worin

- (b) 1-[Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl-4-methylbenzotriazol ist;
- (c) 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure, C_7 - C_9 -Alkylester ist;
- (d) ein Phenyl-naphthylamin der Formel



ist, worin R_{12} Wasserstoff oder C_8 - C_{13} -Alkyl darstellt; oder ein Diphenylamin der Formel



ist, worin R_{12} Wasserstoff ist, und R_{13} Wasserstoff oder C_8 - C_{13} -Alkyl ist; oder

- (e) Nonylphenoxyessigsäure ist; und
- (f) ein n-Acylsarkosin der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COOH}$ ist.

[0046] Die vorliegende Erfindung bezieht sich ebenso auf das Stabilisatorgemisch, das aus den Komponenten (b) bis (f), wie oben definiert, und den optionalen Komponenten besteht. Typischerweise wird das Stabilisatorgemisch vorteilhafterweise aus etwa zwischen 5 und 30 Gew.-%, stärker bevorzugt etwa 10 und 25 Gew.-% der Komponente (b); 15 bis 45 Gew.-%, stärker bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% der Komponente (c); 25 bis 60 Gew.-%, stärker bevorzugt 35 bis 50 Gew.-% der Komponente (d); 1 bis 15 Gew.-%, stärker bevorzugt

2 bis 10 Gew.-% der Komponente (e); 0,1 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% der Komponente (f) hergestellt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die optionalen Komponenten, ausgewählt aus der Gruppe von 0,1 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, des obengenannten Polyolteilesters und 15 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt 20 bis 25 Gew.-% eines Thioetherderivats, vor, bezogen auf das Gesamtgewicht des Stabilisatorgemisches. Wenn notwendig, können 5 bis 20 Gew.-%, stärker bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%, eines geeigneten Lösungsmittels als ein Verdünnungsmittel in dem Stabilisatorgemisch verwendet werden.

[0047] Das Gemisch wird in die hydroraffinierte oder hydroentparaffinierte Grundmischung in dem Bereich von etwa 0,01 bis etwa 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der stabilisierten Zusammensetzung, zudosiert. Ein vorteilhafter Bereich beträgt 0,03 bis 2,0%, und insbesondere etwa 0,15 bis etwa 1,05%. Die spezielle Menge hängt von den Zielleistungseigenschaften des Schmieröl-Endproduktes ab.

[0048] Die vorliegende Erfindung bezieht sich außerdem auf ein Verfahren zur Verbesserung der Leistungseigenschaften von Schmierölen, insbesondere durch Verzögern der oxidativen Zersetzung, und dadurch Verlängern von deren Haltbarkeit. Daher wird ein Verfahren zur Stabilisierung eines hydroraffinierten oder hydroentparaffinierten Öls gegen schädliche Wirkungen von Wärme und Sauerstoff beansprucht, wobei das Verfahren den Schritt des Zugabens von wirksamen stabilisierenden Mengen der obengenannten Zusammensetzung zu dem Öl umfaßt.

[0049] Die bevorzugten Ausführungsformen, die sich auf die Stabilisierung der hydroraffinierten oder hydroentparaffinierten Öle beziehen, treffen ebenso auf alle Aspekte der vorliegenden Erfindung zu.

[0050] Die Verbindungen der Komponenten (b) bis (f) und der optionalen Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können mit dem hydrierten oder hydroentparaffinierten Schmieröl in einer an sich bekannten Weise gemischt werden. Die Verbindungen sind beispielsweise ohne weiteres in Ölen löslich. Es ist ebenso möglich, eine Vormischung herzustellen, die gemäß dem Verbrauch mit geeigneten Konzentrationen mit dem entsprechenden Öl verdünnt werden kann. In einem solchen Fall sind viel höhere Konzentrationen als die genannten möglich.

[0051] Die obigen Antiverschleißadditive werden in die Schmiermittelzusammensetzungen in einer wirksamen stabilisierenden Menge von etwa 0,01 bis etwa 0,20 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,025 bis etwa 0,18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der stabilisierten Schmiermittelzusammensetzung, zudosiert.

[0052] Die folgenden Beispiele werden nur für Veranschaulichungszwecke dargestellt und sollen die Natur und den Umfang der vorliegenden Erfindung in keiner Weise einschränken. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die Teile und Prozentangaben auf das Gewicht.

Beispiele

Beispiele 1 bis 9

[0053] Tabelle I zeigt die Zusammensetzungen und die Testergebnisse von charakteristischen Zusammensetzungen 1 bis 9 gemäß der vorliegenden Erfindung. Die Zusammensetzungen wurden durch Lösen der angegebenen Additive in dem hydroraffinierten und/oder hydroentparaffinierten oder lösungsmittelraffinierten Öl durch Rühren bei 60°C für eine Stunde hergestellt.

[0054] Die Zusammensetzungen 1 bis 15 (Tabellen I und II) werden hinsichtlich der Rostleistung gemäß ASTM D-665B bewertet, was in Gegenwart von synthetischem Meerwasser durchgeführt wurde. Die Ergebnisse der Verfahrensweise wurden typischerweise nach 24 Stunden gemessen und, um die Erfordernisse der Spezifikationen, wie MIL-17331 H, zu erfüllen, nach 48 Stunden.

Tabelle I

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Öl ⁽¹⁾	99,90	-	-	99,85	99,80	99,75	99,70	99,65	99,50
Öl ⁽²⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Öl ⁽³⁾	-	99,90	-	-	-	-	-	-	-
Öl ⁽⁴⁾	-	-	99,90	-	-	-	-	-	-
alkyliertes Diphenylamin ⁽⁵⁾	0,013	0,013	0,013	0,020	0,025	0,032	0,038	0,044	0,063
Phenyl-alpha-naphthylamin ⁽⁶⁾	0,005	0,005	0,005	0,007	0,010	0,012	0,015	0,017	0,025
Ditridecylthiodipropionat ⁽⁷⁾	0,025	0,025	0,025	0,037	0,050	0,062	0,074	0,087	0,124
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure-C ₇ -C ₉ -alkylester ⁽⁸⁾	0,024	0,024	0,024	0,036	0,048	0,060	0,072	0,084	0,120
substituiertes Tolutriazol ⁽⁹⁾	0,024	0,024	0,024	0,036	0,048	0,060	0,072	0,084	0,120
Nonylphenoxyessigsäure ⁽¹⁰⁾	0,008	0,008	0,008	0,012	0,016	0,021	0,025	0,029	0,041
N-Acylsarkosin ⁽¹¹⁾	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008
Ergebnisse des D665-Rost-Tests	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
nach 24 Stunden ⁽¹²⁾									
nach 48 Stunden ⁽¹²⁾	nicht bestanden	----	----	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden

[0055] Die Fußnoten in Tabelle I weisen die folgenden Bedeutungen auf:

Komponente a)

⁽¹⁾ hydrogecracktes, isoentparaffiniertes, hydorraffiniertes Grundöl (Markenname: RLOP 240N; Chevron)

⁽²⁾ ISO 32 hydorraffiniertes Grundöl (P1810; Petro Canada)

⁽³⁾ ISO 32 hydorraffiniertes raffiniertes Grundöl (HPO170; Sun Oil)

⁽⁴⁾ ISO 46 hydorraffiniertes raffiniertes Grundöl (HPO300; Sun Oil)

Additivpaket

⁽⁵⁾ IRGANOX L57 (CIBA)

⁽⁶⁾ PANA (Fanwood Chemicals)

⁽⁷⁾ Evanstab 13 (Hampshire Chemical Corp.)

⁽⁸⁾ IRGANOX L135 (CIBA)

⁽⁹⁾ IRGAMET 39 (CIBA)⁽¹⁰⁾ IRGACOR NPA (CIBA)⁽¹¹⁾ Sarkosyl O (CIBA)

[0056] Die Zusammensetzungen 1 bis 15 zeigen, daß die Ölproben, die gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stabilisiert wurden (d. h. die spezielle Kombination aus Nonylphenoxyessigsäure und n-Acylsarkosin der Zusammensetzungen 1 bis 9), eine signifikante Verbesserung in der Beständigkeit gegen die Rostbildung in bezug auf die Proben, die andere Kombinationen von Additiven enthalten, zeigen. Öle, die gemäß der vorliegenden Erfindung stabilisiert wurden, bestehen den Rosttest bei einer Additivkonzentration von rund 0,1 Gew.-%, während die Öle, die mit Vergleichsadditivpaketen stabilisiert wurden, nicht bestehen, bis die Additivkonzentration etwa 0,5 Gew.-% erreichte.

[0057] Tabelle II zeigt, daß hydrorafiniertes oder hydroentparaffiniertes Öl, das gemäß der vorliegenden Erfindung stabilisiert wurde, die Leistungsanforderungen der militärischen Spezifikationen MIL-17672D sowie die Leistungsziele der meisten R&O-Öle, die auf dem Markt verwendet werden, erfüllt. Die Zusammensetzungen 2 und 3 sind dieselben, wie hierin oben für Tabelle I angegeben.

Tabelle II

	Zusammensetzung 2	Zusammensetzung 3	17672D Spezifikationsgrenzen
RPVOT (min)	295/310	385/400	
TOST-Haltbarkeit (h)	3.589	3.285	1.000 (min.)
TOST-Schlamm (mg)	3,0 Säurezahl = 0,4	9,0 Säurezahl = 0,3	100 (max.)
Rost	bestanden	bestanden	bestanden
Schaum (ml)			
Seq. 1	0/0 ⁽¹⁾	0/0 ⁽¹⁾	65/0
Seq. 2	0/0 ⁽¹⁾	0/0 ⁽¹⁾	65/0
Seq. 3	0/0 ⁽¹⁾	0/0 ⁽¹⁾	65/0
Demulgiervermögen			
• Ölschicht (ml)	42 (wolkig)	43 (wolkig)	40 (max.)
• Wasserschicht (ml)	38 (trüb)	37 (trüb)	40 (max.)
• Emulsionschicht (ml)	0	0	3 (max.)
• Trennungszeit (min)	5	5	30
Säurezahl der Flüssigkeit (mg KOH/g)	0,1	0,1	0,2 (max.)
Säurezahl der Grundmischung (mg KOH/g)	0,1	0,1	-

Anmerkung ⁽¹⁾: Antischaummittel, zugegeben zu der Zusammensetzung

[0058] Der RPVOT (Rotary Pressure Vessel Oxidation Test (Drehdruckkessel-Oxidationstest)) in Minuten wurde gemäß ASTM D-2272 gemessen. Eine längere oxidative Haltbarkeit ist für eine bessere Beständigkeit gegen Oxidation indikativ.

[0059] Die TOST-Haltbarkeit (Oxidationsmerkmale des inhibierten Mineralöls) wurde gemäß ASTM D943 gemessen. Die Zeit für eine Säurezahlhöhung von 2,0 wurde gemessen (in Stunden). Eine längere Haltbarkeit gibt bessere Beständigkeit gegen Oxidation einer speziellen Schmiermittelzusammensetzung an. Die Säurezahlen wurden durch Titration gemäß ASTM D-664 gemessen.

[0060] Der TOST-Schlamm (Bestimmung der Sedimentations- und Korrosionstendenzen von inhibierten Mineralölen) wurde gemäß ASTM D4310 gemessen. Je geringer die Menge des hergestellten Schlamms am Ende des Tests, desto besser die Beständigkeit gegen Oxidation einer speziellen Schmiermittelzusammensetzung.

[0061] Die Schäumungseigenschaften von Schmierölen wurden gemäß ASTM D-892 gemessen. Geringes bis kein Schäumen ist wünschenswert. Die erste Zahl gibt das Volumen an Schaum an, der nach fünfminütigem Blasen von Luft durch das Öl erzeugt wurde. Die zweite Zahl gibt das Volumen an Schaum an, der nach zehn Minuten vorliegt, wenn keine Luft durch das Öl geblasen wird.

[0062] Das Demulgiervermögen (Wassertrennbarkeit von Mineralölen und synthetischen Flüssigkeiten) wurde gemäß ASTM D1401 gemessen. Eine starke Trennung zwischen Schmiermittel und Wasser ist wünschenswert. Die Ergebnisse werden als das Volumen an Öl, Volumen an Wasser und Volumen an Emulsion angegeben, erzeugt nachdem das Gemisch aus beiden Flüssigkeiten für eine angegebene Zeitmenge unberührt stand. Die militärische Spezifikation 17672D erfordert, daß sich die Flüssigkeiten innerhalb von 30 Minuten in einzelne Schichten trennen, mit einem maximal möglichen Niveau für die Emulsion von 3 ml, für das Öl von 40 ml, und für das Wasser von 40 ml. Die militärische Spezifikation 17331 H erfordert die Trennung der Flüssigkeiten innerhalb von 30 Minuten in einzelne Schichten, mit maximal möglichen Niveaus für die Emulsion von 0 ml, für das Öl von 40 ml und für das Wasser von 40 ml.

Beispiele 10 bis 15

[0063] Tabelle III zeigt Vergleichszusammensetzungen und Testergebnisse der Zusammensetzungen 10 bis 15:

Tabelle III

	10	11	12	13	14	15
Öl ⁽²⁾	99,55	99,50	-	-	-	-
Öl ⁽³⁾	-	-	99,50	-	99,45	-
Öl ⁽⁴⁾	-	-	-	99,50	-	99,45
alkyliertes Diphenyl-amin ⁽⁵⁾	0,057	0,063	0,063	0,063	0,069	0,069
Phenyl-alpha-naphthylamin ⁽⁶⁾	0,022	0,025	0,025	0,025	0,027	0,027
Ditridecylthiodi-propionat ⁽⁷⁾	0,112	0,124	0,124	0,124	0,136	0,136
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrozimtsäure-C ₇ -C ₉ -alkylester ⁽⁸⁾	0,108	0,120	0,120	0,120	0,132	0,132
substituiertes Tolutriazol ⁽⁹⁾	0,108	0,120	0,120	0,120	0,132	0,132
Fettamid von Dodecenylnbernsteinsäure ⁽¹²⁾	0,044	0,050	0,050	0,050	0,054	0,054
Ergebnisse vom D665B-Rosttest						
• nach 24 Stunden	nicht bestanden	bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden	bestanden	bestanden
• nach 48 Stunden	nicht bestanden	----	nicht bestanden	nicht bestanden	----	----

[0064] Die Fußnoten in Tabelle III weisen die folgenden Bedeutungen auf:

⁽²⁾⁻⁽⁹⁾ sind wie in Tabelle I definiert

⁽¹²⁾ Hitec 536 (Ethyl)

[0065] Die Tabellen IV und V zeigen die Vergleichszusammensetzungen 16 bis 31 und Testergebnisse. Die Zusammensetzungen werden in derselben Weise wie die Zusammensetzungen 1 bis 9 hergestellt. Die Zusammensetzungen 16 bis 31 wurden gemäß ASTM D 665 Teile A und B bewertet. Teil A der Verfahrensweise wurde in Gegenwart von destilliertem Wasser durchgeführt. Eine Probe sollte den Test bestehen, wenn kein einziger Rostfleck auf dem Stahlprüfkörper am Ende des Verfahrens beobachtet wurde. Das Demulgiervermögen (Wassertrennbarkeit von Mineralöl und synthetischen Flüssigkeiten) wurde gemäß ASTM D1401 bestimmt. Eine starke Trennung zwischen Schmiermittel und Wasser ist wünschenswert. Die Ergebnisse werden als Volumen an Öl, Wasser und Emulsion angegeben, die erzeugt wurden, nachdem das Gemisch aus beiden Flüssigkeiten für einen gegebenen Zeitraum unberührt blieb. Keiner der Korrosionsinhibitoren, die in der Studie eingesetzt wurden, beeinflussten die Wassertrennbarkeitseigenschaften des Öls negativ.

Tabelle IV

	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
N-Acylsarkosin ⁽¹⁾	----	----	----	0,03	----	----	----	0,015	0,03	0,015
Nonylphenoxyessigsäure ⁽²⁾	----	0,03	----	----	0,015	0,015	0,03	----	----	----
Glycerolmonooleat ⁽³⁾	----	----	0,03	----	0,015	0,025	0,015	0,025	0,015	0,015
Grundpaket ⁽⁴⁾	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
Grundöl ⁽⁵⁾	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Ergebnisse des D665A-Rosttests • 24 Stunden	nicht bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden	bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Ergebnisse des D665B-Rosttests 24 Stunden	nicht bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Demulgiervermögen D 1401 (82 °C) Öl/Wasser/Emulsion verstrichene Zeit (min.)	42/38/0 3	43/37/0 6	44/36/0 4	43/37/0 5	43/37/0 3	43/37/0 5	43/37/0 6	41/39/0 3	41/39/0 3,5	41/39/0 3

[0066] Die Fußnoten in Tabelle IV weisen die folgenden Bedeutungen auf:

⁽¹⁾ und ⁽²⁾ sind in Tabelle I definiert

⁽³⁾ Kessco® GMO (Akzo)

⁽⁴⁾ Grundpaket: 1.500 ppm IRGANOX L 135 (3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydro-zimtsäure-C₇-C₉-alkylester; CIBA); 300 ppm IRGANOX L 57 (alkyliertes Diphenylamin; CIBA); 400 ppm IRGAMET 39 (substituiertes Toluotriazol; CIBA)

⁽⁵⁾ Grundöl ISO 100 Lösungsmittel-raffiniertes Grundöl (Markenname: Esso Solvent Neutral 600; Exxon): Viskosität 40°C: 113 mm²/s; Viskositätsindex: 93; Schwefelgehalt: 0,5%; Aromatengehalt: 8,8%

Tabelle V

	26	27	28	29	30	31
N-Acylsarkosin ⁽¹⁾	----	0,005	0,0255	0,005	0,005	0,005
Nonylphenoxyessigsäure ⁽²⁾	----	0,0225	0,0485	0,0225	0,0225	0,024
Glycerolmonooleat ⁽³⁾	----	----	----	0,005	0,01	0,0032
Grundpaket ⁽⁴⁾	0,243	0,243	0,243	0,243	0,243	0,268
Grundöl ⁽⁵⁾	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Ergebnisse des D 665 A Rosttests 24 Stunden	----	nicht be- standen	----	----	----	----
Ergebnisse des D665 B Rosttests 24 Stunden	nicht be- standen	nicht be- standen	nicht be- standen	bestanden	bestanden	bestanden

[0067] Die Fußnoten in Tabelle V weisen die folgenden Bedeutungen auf:

⁽¹⁾ und ⁽²⁾ sind in Tabelle I definiert

⁽³⁾ ist in Tabelle IV definiert

⁽⁴⁾ Grundpaket: 810 ppm BHT (Naugard® BHT; Uniroyal Chemicals); 810 ppm IRGANOX L 135; 540 ppm IRGANOX L57TM; 135 ppm IRGAMET 30TM (CIBA); 135 ppm IRGAMET 39TM (CIBA)

⁽⁵⁾ Grundöl: ISO 220 Hydrorafiniertes Öl (Markenname: Wintershall VG 220, Exxon): Viskosität 40°C: 224 cSt

[0068] Die Zusammensetzungen 16 bis 31 zeigen, daß dieselben Grundöle, die gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stabilisiert wurden (d. h. die spezielle Kombination aus Nonylphenoxyessigsäure, n-Acylsarkosin und Glycerolmonooleat der Zusammensetzungen 29 bis 31 oder der speziellen Kombination aus n-Acylsarkosin und Glycerolmonooleat der Zusammensetzungen 23–25), eine signifikante Verbesserung der Beständigkeit gegen Rostbildung im Vergleich zu Zusammensetzungen, die diese Kombination aus Rostinhibitoradditiven nicht enthielten, zeigen. Diese Grundöle, die gemäß der vorliegenden Erfindung stabilisiert wurden, bestehen den Rosttest bei einer Additivkonzentration von etwa 0,03 Gew.-%. Diese Grundöle, wenn sie ohne Glycerolmonooleat stabilisiert wurden, bestehen den Rosttest nicht.

Beispiele 32 bis 37

[0069] Die Tabellen VI und VII zeigen die Zusammensetzungen und Testergebnisse der Zusammensetzungen 32 bis 42, hergestellt gemäß der vorliegenden Erfindung. Die Zusammensetzungen, werden wie in Beispiel 1 hergestellt. Die D 665 B, RPVOT, TOST-Haltbarkeit und der TOST-Schlamm werden für mehrere der Zusammensetzungen gemessen. Die Ergebnisse werden in den Tabellen VI und VII dargestellt.

Tabelle VI

	32	33	34	35	36	37
Grundöl ^(1,13)	99,52	99,52	99,39	99,37	99,40	99,58
alkyliertes Diphenyl-amin ⁽²⁾	0,10	0,10	0,08	0,08	0,13	0,15
Phenyl- α -naphthyl-amin ⁽³⁾	0,08	0,08	0,10	0,10	0,17	0,060
Ditridecylthiodipropionat ⁽⁴⁾	0,04	0,04	0,05	0,05	----	----
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure-C ₇ -C ₉ -alkylester ⁽⁵⁾	----	0,18	0,25	0,25	0,14	0,15
2,6-Di-tert-butylphenol ⁽⁶⁾	0,18	----	----	----	----	----
substituiertes Tolutriazol ⁽⁷⁾	0,05	0,05	0,10	0,10	0,045	0,035
Nonylphenoxyessigsäure ⁽⁸⁾	0,025	0,025	0,025	0,042	0,028	0,01
N-Acylsarkosin ⁽⁹⁾	0,005	0,005	0,005	0,008	0,004	0,01
Glycerolmonooleat ⁽¹⁰⁾	----	----	----	----	0,007	----
TEGDME ⁽¹¹⁾	----	----	----	----	0,084	----
Tolutriazol ⁽¹²⁾	----	----	----	----	----	0,005
Ergebnisse des D 665B Rosttests						
• nach 24 Stunden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
RPVOT, D 2272 (min)	956	744	946	878	1.573	790

[0070] Die Fußnoten in Tabelle VI weisen die folgenden Bedeutungen auf:

⁽¹⁾ Hydrogecracktes, isoentparaffiniertes, hydorraffiniertes Grundöl (Markenname: RLOP 240N; hergestellt von Chevron)

⁽⁶⁾ IRGANOX L 140 (CIBA)

⁽¹¹⁾ Tetraethylenglykoldimethylether (Tetraglyme, Ferro Corp.)

⁽¹²⁾ Tolutriazol (CIBA)

⁽¹³⁾ Ergebnisse, dargestellt für Formulierung 37, sind in einem ISO 46 hydorraffinierten Grundöl erzeugt worden (Mobil Jurong; hergestellt von ExxonMobil)

[0071] Fußnoten 2, 3, 4, 5 und 7 bis 19 sind in Tabelle 1 definiert. Fußnote 10 ist in Tabelle IV definiert.

Tabelle VII

	38	39	40	41	42
ÖI ⁽¹⁾	99,85	99,40	99,29	98,95	99,19
alkyliertes Diphenylamin ⁽⁵⁾	0,020	0,076	0,089	0,13	0,089
Phenyl- α -naphthylamin ⁽⁶⁾	0,007	0,030	0,035	0,052	0,10
Ditridecylthiodipropionat ⁽⁷⁾	0,037	0,15	0,18	0,26	0,18
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure, C ₇ -C ₉ -Alkylester ⁽⁸⁾	0,036	0,14	0,17	0,25	0,17
substituiertest Tolutriazol ⁽⁹⁾	0,036	0,14	0,17	0,25	0,20
Nonylphenoxyessigsäure ⁽¹⁰⁾	0,012	0,050	0,059	0,087	0,059
N-Acylsarkosin ⁽¹¹⁾	0,002	0,010	0,012	0,017	0,012
RPVOT (min.)	302	----	838	878	1.073
TOST-Haltbarkeit (h)	3.589	4.875	6.753	8.738	9.992
TOST-Schlamm (mg)	3,0	63	41	67	27

[0072] Fußnoten 1 und 5 bis 11 sind in Tabelle I definiert worden.

Beispiele 43 bis 44

[0073] IRGALUBE 349 (Amine, verzweigtes C₁₁-C₁₄-Alkyl, Verbindungen mit Dihexylphosphat und Monoheptylphosphat) (0,16 Gew.-%) ist in der Schmiermittelzusammensetzung der Zusammensetzungen Nr. 2 und 3 enthalten, um die Zusammensetzungen Nr. 43 bzw. 44 zu bilden. Die Zusammensetzungen Nr. 43 und 44 werden dann den Leistungsanforderungen von MIL-17331H unterzogen. Die Ergebnisse werden in Tabelle VIII dargestellt.

Tabelle VIII

	43	44	MIL-1733 IH Spezifikationsgrenzen
RPVOT (min)	90	115	
TOST-Haltbarkeit (h)	3.769	3.403	1.000 (min.)
TOST-Schlamm (mg)	23 Säurezahl = 0,3	14 Säurezahl = 0,2	100 (max.)
Rosttest	bestanden	bestanden	bestanden nach 48 Stunden
Schaum (ml)			
Seq. 1	0/0	0/0	65/0
Seq. 2	0/0	0/0	65/0
Seq. 3	0/0	0/0	65/0
Demulgiervermögen (ml)			
• Ölschicht (ml)	43 (wolkig)	43 (wolkig)	40
• Wasserschicht (ml)	37 (klar)	37 (klar)	40
• Emulsionsschicht (ml)	0	0	0
• Trennungszeit (min)	15	10	30
Säurezahl der Flüssigkeit (mg KOH/g)	0,2	0,3	0,3 (max.)

Anmerkung: 1 Antischaummittel wird zu der Formulierung zugegeben.

[0074] RPVOT, TOST-Haltbarkeit, TOST-Schlamm, Schäumung und Demulgiervermögen werden wie oben beschrieben gemessen. Der Abrieb (Four Ball Wear Test (Vierkugel-Verschleißtest)) wurde gemäß Federal Standard 791, Verfahren 6503 gemessen. Ein geringerer Narbendurchmesser, der am Ende des Tests erzeugt wurde, zeigt eine bessere Beständigkeit gegen Verschleiß, die durch eine bestimmte Schmiermittelzusammensetzung bereitgestellt wird.

Beispiele 45 bis 49

[0075] Die Calciumkompatibilität der Zusammensetzungen, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, wird mit vergleichbaren Zusammensetzungen verglichen. Die Zusammensetzungen 45 und 46 werden gemäß der vorliegenden Erfindung in einer analogen Weise zu den obigen Zusammensetzungen 1 bis 9 hergestellt. Die Zusammensetzung 47 enthält Hitec 575, ein Rost- und Oxidationspaket von Ethyl Corporation. Die Zusammensetzung 48 enthält die gleichen Komponenten in den gleichen Mengen, wie die Zusammensetzungen 45 und 46, außer der Verwendung eines Bernsteinsäurehalbesters (IRGACOR L 12), anstatt des vorliegenden Korrosionsinhibitors. Die Zusammensetzung 49 enthält die gleichen Komponenten in den gleichen Mengen, wie die Zusammensetzungen 45 und 46, außer der Verwendung von alkylierter/alkyliertem Säure/Ester (Lubrizol 859), anstatt des vorliegenden Korrosionsinhibitors. Die Ergebnisse der Calciumkompatibilitätsuntersuchung werden in Tabelle IX dargestellt:

Tabelle IX

Zusammensetzung	45	46	47	48	49
Konzentration (Gew.-%)	0,5	1,05	0,5	0,5	0,5
Filtrierbarkeitsindex	1,1	1,0	>2	>>2	>>>2

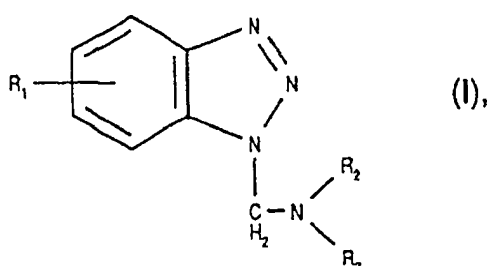
[0076] Die Calciumkompatibilität wird gemäß dem folgenden Verfahren erzeugt: 300 ml der Probe, enthaltend 0,1 Vol.-% deionisiertes Wasser und 30 ppm Calciumverunreinigung, werden verschlossen und bei 70°C für 96 Stunden gelagert. Die Probe wird dann für 48 Stunden im Dunklen gelagert. Die Zeit wird für jeweils 100 ml filtrierter Flüssigkeit genommen. Der Filtrierbarkeitsindex (FI) wird durch die folgende Formel bestimmt: $FI = [T_{300} - T_{200}] / [2(T_{100} - T_{50})]$, worin T_N die Zeit für ein bestimmtes Volumen an Öl darstellt (beispielsweise 50 ml, 100 ml, 200 ml oder 300 ml), die benötigt wird, um durch einen Filter zu laufen. Ein Filtrierbarkeitsindex von < 2 ist wünschenswert und wird als „bestanden“ angesehen. Ein Filtrierbarkeitsindex von ≥ 2 ist nicht wünschenswert und wird als „nicht bestanden“ angesehen.

[0077] Die Ergebnisse zeigen, daß Zusammensetzungen, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, calciumkompatibel sind und den Calciumkompatibilitätstest bestehen, während die Vergleichszusammensetzungen nicht calciumkompatibel sind und den Test nicht bestehen.

Patentansprüche

1. Schmiermittelzusammensetzung, umfassend

- (a) ein hydroraffiniertes Öl oder ein hydroentparaffiniertes Öl;
- (b) (i) eine wirksame stabilisierende Menge eines Metalldeaktivators der Formel (I)



worin

R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl ist, und

R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_7 - C_{13} -Aralkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Hydroxy sind, oder

R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Rest bilden, oder

R_2 und R_3 jeweils ein Rest der Formel (II) sind



worin

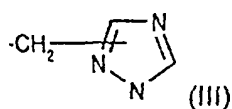
X O, S oder N ist;

R_4 Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl ist;

Alkyl ein C_1 - C_{12} -Alkylrest ist; und

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist; oder

R_2 wie oben definiert ist, und R_3 der Rest der Formel (III) ist



oder ein Rest der Formel (II) ist, wie oben definiert, und R_2 ein Rest der Formel (IV) ist,



worin m 0 oder 1 ist, und,

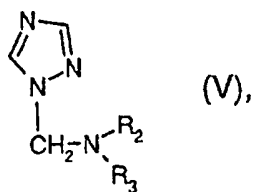
wenn m 0 ist, A ein Rest der Formel (III) ist, und,

wenn m 1 ist, A ein Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl ist; und

Alkyl und n ihre oben genannten Bedeutungen haben; und

R_5 ein Rest der Formel (III) ist, wie oben definiert; oder

(ii) eine wirksame stabilisierende Menge eines Metalldeaktivators der Formel (V)

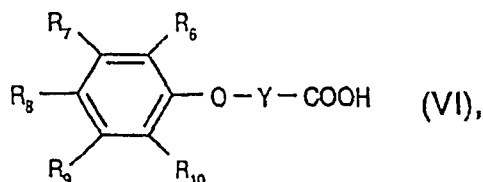


worin R_2 und R_3 wie oben definiert sind;

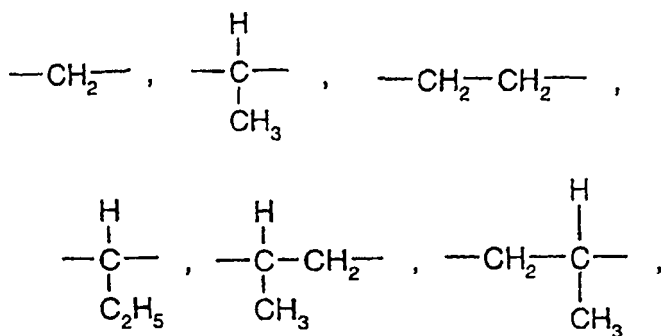
(c) eine wirksame stabilisierende Menge eines sterisch gehinderten Phenolantioxidationsmittels;

(d) eine wirksame stabilisierende Menge eines aromatischen Aminantioxidationsmittels;

(e) eine wirksame stabilisierende Menge einer Alkylphenoxyalkansäure der Formel (VI)

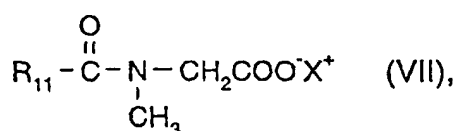


worin R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl sind, und Y eine zweiwertige C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe ist, gesättigt oder ungesättigt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus



und $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; und

(f) eine wirksame stabilisierende Menge eines n-Acylsarkosinderivats der Formel (VII)



worin

die Acylgruppe $R_{11}-\text{C}(=\text{O})-$ der Rest einer Fettsäure mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und

X^+ das Wasserstoffion, ein Alkalimetallion oder ein Ammoniumion ist.

2. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, die zusätzlich eine wirksame stabilisierende Menge eines Polyolteilesters, eines Thioethers oder eines Thioesters oder eine Kombination dieser zusätzlichen Komponenten enthält.

3. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, die des weitern $(C_{13}H_{27}OCCH_2CH_2)_2S$ umfaßt.

4. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Metalldeaktivator der Formel I 1-[Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl-4-methyl]benzotriazol ist.

5. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Metalldeaktivator der Formel I 1-[Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl)-1,2,4-triazol ist.

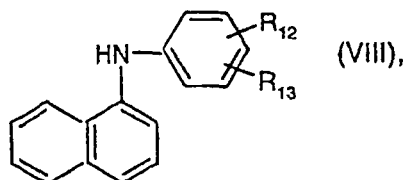
6. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Alkylphenoxyalkansäurekomponente (e) aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Phenoxyessigsäure, p-Methylphenoxyessigsäure, p-Isopropylphenoxyessigsäure, p-Octylphenoxyessigsäure, p-Nonylphenoxyessigsäure, p-Dodecylphenoxyessigsäure, p-(alpha-Methyl-methyl-nonadecyl)phenoxyessigsäure, 2,4-Di-tert-amylphenoxyessigsäure, 2,4-Di-sec-amyl-

phenoxyessigsäure, 2,4-Di-nonylphenoxyessigsäure und 2-Methyl-6-tert-butylphenoxyessigsäure.

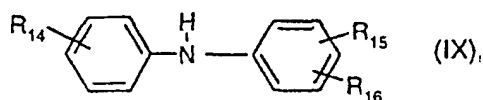
7. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das n-Acylsarkosinderivat aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Lauroylsarkosin, Cocylsarkosin, Oleoylsarkosin, Stearoylsarkosin und Tallölsarkosin, oder den entsprechenden Alkalimetall- oder Ammoniumsarkosinaten.

8. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin

- (b) 1-[Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl-4-methylbenzotriazol ist;
- (c) 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure, C₇-C₉-Alkylester ist;
- (d) ein Phenyl-naphthylamin der Formel



worin R₁₂ Wasserstoff oder C₈-C₁₃-Alkyl darstellt; oder ein Diphenylamin der Formel



ist,

worin R₁₂ Wasserstoff ist, und R₁₃ Wasserstoff oder C₈-C₁₃-Alkyl ist; oder

(e) Nonylphenoxyessigsäure ist; und

(f) ein n-Acylsarkosin der Formel C₁₇H₃₃-C(O)-N(CH₃)-CH₂COOH ist.

9. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend des weiteren ein Additiv oder Gemisch davon, ausgewählt aus einem weiteren Antioxidationsmittel, einem weiteren Metalldeaktivator, einem weiteren Korrosionsinhibitor, einem Viskositätsverbesserer, einem Dispergiermittel, einem Schlamminhibitor, einem Hochdruck- und Antiverschleißadditiv und einem Pourpoint-Depressor.

10. Verfahren zur Stabilisierung eines hydroraffinierten Öls oder eines hydroentparaffinierten Öls gegen schädliche Wirkungen von Hitze und/oder Sauerstoff, wobei dieses Verfahren die Schritte der Zugabe einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 zu dem Öl umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen