

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 432 089 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**04.09.1996 Patentblatt 1996/36**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C10M 141/10**

//(C10M141/10, 129:10, 129:14, 129:76, 133:02, 133:40, 135:26, 135:30, 135:36, 137:06, 137:10), C10N30:10

(21) Anmeldenummer: **90810831.9**

(22) Anmeldetag: **30.10.1990**

### (54) **Schmierstoffzusammensetzungen**

Lubricating oil compositions

Compositions lubrifiantes

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

• **Zinke, Horst, Dr.**  
**W-6101 Reichelsheim/Odw. (DE)**

(30) Priorität: **08.11.1989 CH 4018/89**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 059 168**

**EP-A- 0 267 875**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.06.1991 Patentblatt 1991/24**

**EP-A- 0 346 283**

**EP-A- 0 356 677**

**DE-A- 2 364 121**

(73) Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG**  
**4002 Basel (CH)**

#### Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(72) Erfinder:

- **Schumacher, Rolf, Dr.**  
**CH-1723 Marly (CH)**

**EP 0 432 089 B1**

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).

**Beschreibung**

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

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

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

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

15 Weiters übernimmt das Schmieröl im oberen Kolbenring- und Zylinderbereich die Feinabdichtung zum Verbrennungsraum. Hier kann es zur Kontamination mit hochsiedenden Kraftstoffkomponenten kommen. Diese vorgegebenen Bedingungen werden durch die Anwesenheit von NO<sub>x</sub> verschärft.

Die Durchblasgase, die zunehmend höhere NO<sub>x</sub>-Anteile aufweisen, bewirken nun eine grössere Oxidationsanfälligkeit des Schmieröles und es bilden sich "Schlammkeime", die letztlich zu unerwünschten Schlammablagerungen führen, die als "Schwarzschlamm" bekannt geworden sind.

Es ist davon auszugehen, dass es sich dabei um eine NO<sub>x</sub>-initiierte Autooxidation des Schmieröles handelt.

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

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

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

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

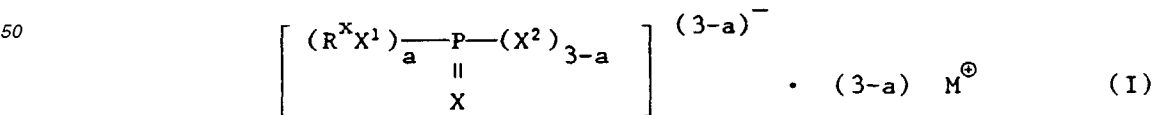
35 Aus der EP-A 239 536 sind Schmiermittelzusammensetzungen bekannt geworden, die neben einem Metalldeaktivator vom Azol-Typ und einem Hydroxyalkylalkanolamin-Korrosionsinhibitor ein phenolisches und/oder ein aminisches Antioxidans in einem mineralischen Schmieröl enthalten.

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

Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend

45 A) einen Schmierstoff und ein Gemisch aus

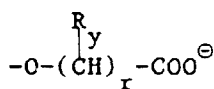
B) wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin X, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup>, unabhängig voneinander, Sauerstoff oder Schwefel sind; oder X<sup>2</sup> die Bedeutung von

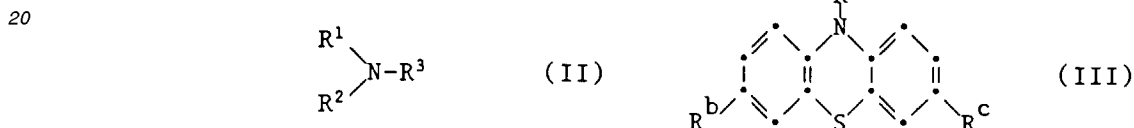


oder von



5 hat, wobei  $r = 1$  oder  $2$  ist und  $\text{R}_y$  H oder  $\text{CH}_3$  ist; worin  $\text{R}^x$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{24}$ -Alkyl oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl, das durch -O-, -S- und/oder -C(O)- unterbrochen ist; unsubstituiertes oder durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl substituiertes Phenyl;  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, das durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl substituiert ist; oder  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{13}$ -Aralkyl oder  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{13}$ -Aralkyl, das im Alkylrest mit -O- oder -S- unterbrochen ist, bedeutet, a die Zahlen 1 oder 2, wobei im Falle von a gleich 2, die Reste  $\text{R}^x$  gleich oder verschieden sind oder zwei Reste  $\text{R}^x$  zusammen mit den zwei Heteroatomen  $\text{X}^1$  und dem P-Atom, an das sie gebunden sind, mittels einer Dimethylen- oder Trimethylengruppe oder mittels einer Dimethylen- oder Trimethylengruppe, die mit wenigstens einer  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylgruppe substituiert ist, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden; und worin  $\text{M}^\oplus$   $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$  darstellt, mit der Massgabe, dass, wenn a gleich 1 ist, zwei verschiedene Reste  $\text{M}^\oplus$  möglich sind,

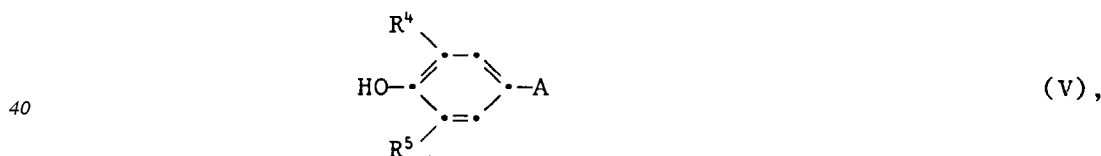
C) wenigstens einer Verbindung aus der Reihe der aromatischen Amine der Formeln II und III



25 worin  $\text{R}^1$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_9$ -Phenylalkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, Phenyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylphenyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{18}$ -Alkoxyphenyl oder Naphthyl bedeutet,

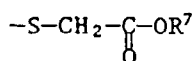
30  $\text{R}^2$  Phenyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylphenyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{18}$ -Alkoxyphenyl oder Naphthyl bedeutet,  $\text{R}^3$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl, Benzyl, Allyl, Methallyl, Phenyl oder eine Gruppe  $-\text{CH}_2\text{SR}^9$  bedeutet, wobei  $\text{R}^9$  -H, Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Phenyl oder Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen ist,  $\text{R}^a$  H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $-\text{CH}_2\text{COO}(\text{C}_4$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl) oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{C}_4$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl) bedeutet, und  $\text{R}^b$  und  $\text{R}^c$ , unabhängig voneinander, -H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl oder  $\text{C}_7$ - $\text{C}_9$ -Phenylalkyl bedeuten und

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



wobei

45  $\text{R}^4$  die Bedeutung von H, Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl substituiertem Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}^{10}$  hat,  $\text{R}^5$  die Bedeutung von Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl substituiertem Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}^{10}$  hat, und A die Bedeutung von -H, Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen,  $-\text{C}_q\text{H}_{2q}-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ ,  $-\text{C}_q\text{H}_{2q}-\text{S}_z-\text{Y}$ ,

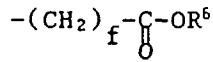


oder

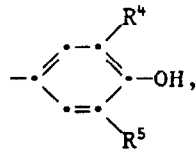


hat, und

Y -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Phenyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{24}$ -alkylsubstituiertes Phenyl, Benzyl,



oder, wenn  $q = 0$  ist,



wobei  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  jeweils die oben angegebene Bedeutung haben, ist,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und  $-\text{H}$  oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{24}$ -Alkyl bedeuten, und

$f = 1$  oder  $2$  ist,

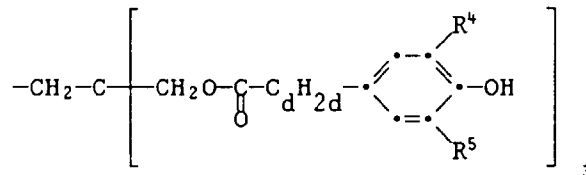
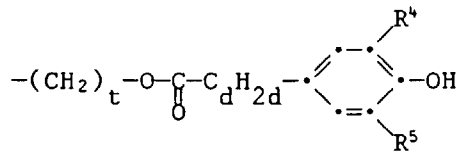
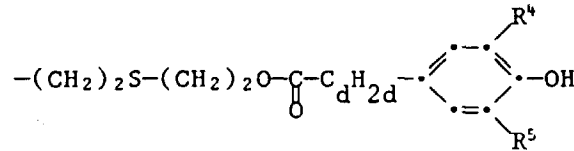
$d = 0, 1, 2$  oder  $3$  ist,

$q = 0, 1, 2$  oder  $3$  ist,

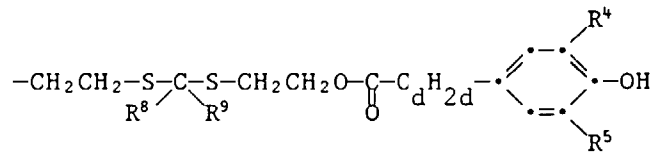
$z = 1, 2, 3$  oder  $4$  ist,

$\text{R}^6 = \text{C}_1$ - $\text{C}_{24}$ -Alkyl bedeutet,

$\text{R}^7 =$  Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen,



oder



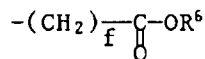
bedeutet,

wobei  $d$  jeweils  $= 0, 1, 2$  oder  $3$  und  $t = 2, 3, 4, 5$  oder  $6$  ist, und wobei  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  jeweils die oben angegebene Bedeutung haben und

$\text{R}^8$  und  $\text{R}^9$  unabhängig voneinander  $\text{H}$ , Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Phenyl substituiert mit einer oder zwei  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppen und/oder  $-\text{OH}$  darstellen, oder

$\text{R}^8$  und  $\text{R}^9$  zusammen mit dem sie verknüpfenden C-Atom eine  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkylgruppe bilden, und

$\text{R}^{10} = \text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl, Phenyl oder



bedeutet, wobei  $f$  und  $\text{R}^6$  die oben angegebene Bedeutung haben.

Demzufolge handelt es sich bei der erfindungsgemässen Zusammensetzung um einen Schmierstoff, der wenigstens eine ternäre Mischung als Antioxidans-Additiv enthält.

Die Bezeichnungen für  $R^x$ ,  $M^\oplus$ ,  $X$ ,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $a$  und  $b$  in Verbindungen der allgemeinen Formel I haben beispielsweise die nachfolgenden Bedeutungen.

5 Stellt  $R^x$   $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl dar, so handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, 2-Methylpropyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl oder Eicosyl. Bevorzugt sind Reste mit 3 bis 12 C-Atomen, besonders bevorzugt sind Reste mit 3 bis 8 C-Atomen.

10 Stellt  $R^x$   $C_2$ - $C_{12}$ -Alkyl dar, das durch -O-, -S- oder -C(O)O- unterbrochen ist, so kann das Heteroatom bzw. die C(O)O-Gruppe sich in jeder möglichen Position befinden, und der  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylrest kann einfach oder mehrfach unterbrochen sein, wobei die Unterbrechung sowohl durch gleiche oder verschiedene Heteroatome als auch durch C(O)O-Gruppen erfolgen kann. Bevorzugt ist eine Unterbrechung.

15 Stellt  $R^x$  durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl substituiertes Phenyl dar, so kann der Phenylrest ein- oder mehrfach, bevorzugt jedoch ein- oder zweifach substituiert sein; bei  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl handelt es sich beispielsweise um Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, geradkettiges oder verzweigtes Nonyl oder Dodecyl. Bevorzugt ist einfach substituiertes Phenyl, wobei der Alkylrest zweckmässig 3-12 C-Atome und bevorzugt 8-12 C-Atome aufweist. Besonders zweckmässig ist Nonylphenyl.

Stellt  $R^x$   $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl dar, so handelt es sich beispielsweise um Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl, vorzugsweise um Cyclohexyl.

20 Stellt  $R^x$  durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiertes  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl dar, so kann es sich um einfache oder mehrfache Substitution, bevorzugt jedoch um einfache Substitution, handeln; wie beispielsweise um Methylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl oder Propylcyclopentyl.

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

Stellt  $R^x$   $C_7$ - $C_{13}$ -Aralkyl dar, das im Alkylrest mit -O- oder -S- unterbrochen ist, so ist ein typisches Beispiel dafür eine Phenoxyethylgruppe.

30 Stellen zwei Reste  $R^x$  zusammen mit den zwei Heteroatomen  $X^1$  und dem P-Atom, an das sie gebunden sind, mittels einer Dimethylen- oder Trimethylengruppe, die mit wenigstens einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe substituiert ist, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring dar, so trägt die Dimethylen- oder Trimethylengruppe zweckmässig eine, zwei oder drei Alkylgruppen mit 1,2,3 oder 4 C-Atomen und bevorzugt eine oder zwei Alkylgruppen mit 1, 2 oder 4 C-Atomen.

35 Eine zweckmässige Ausführungsform stellen Zusammensetzungen dar, worin in den Verbindungen der Formel I  $R^x$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch -O-, -S- oder -C(O)O-, unterbrochen ist, oder unsubstituiertes oder durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, insbesondere  $C_8$ - $C_{12}$ -Alkyl, substituiertes Phenyl; Cyclohexyl oder Benzyl bedeutet, und für  $R^x$  wird  $C_3$ - $C_{12}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch -C(O)O- unterbrochen ist, oder Phenyl bzw. Nonylphenyl ist, bevorzugt.

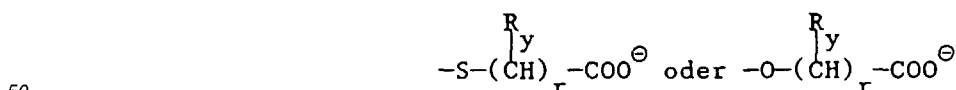
Auch von Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I X Sauerstoff bedeutet, weiter solche, worin in den Verbindungen der Formel I  $X^1$  und  $X^2$  Sauerstoff bedeuten, oder solche, worin in den Verbindungen der Formel I X und  $X^2$  Schwefel und  $X^1$  Sauerstoff bedeuten.

Weiter von Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I  $M^\oplus$   $Na^\oplus$  bedeutet.

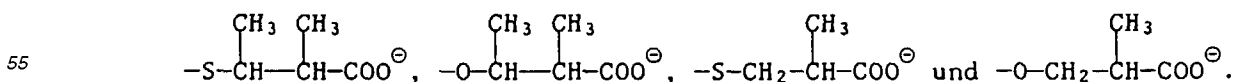
40 Von zusätzlichem Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I X Schwefel bedeutet, weiter solche, worin in den Verbindungen der Formel I X Schwefel und  $X^1$  und  $X^2$  Sauerstoff bedeuten; oder solche, worin in den Verbindungen der Formel I X Schwefel,  $X^1$  Sauerstoff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

45 Von besonderem Interesse sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I X Schwefel,  $X^1$  Sauerstoff,  $X^2$  Schwefel oder Sauerstoff,  $R^x$   $C_3$ - $C_8$ -Alkyl oder mit einem  $C_8$ - $C_{12}$ -Alkylrest substituiertes Phenyl,  $a$  die Zahl 2, und  $M^\oplus = Na^\oplus$  oder  $K^\oplus$  bedeuten. Insbesondere kann M Natrium bedeuten.

Stellt  $X^2$  beispielsweise



dar, so bedeuten  $R_y$  H oder  $CH_3$  und  $r$  1 oder 2. Besonders bevorzugte Gruppen sind z.B.  $-S-CH_2-COO^\ominus$ ,  $-O-CH_2-COO^\ominus$ ,  $-S-CH_2-CH_2-COO^\ominus$ ,  $-O-CH_2-CH_2-COO^\ominus$ ,



Ganz besonderes Interesse besteht an den Verbindungen O,O-Bis-nonylphenyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-nonylphenyl-natriumthionophosphat, O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumdithiophosphat, O,O-Dibutyl-natriumdithiophos-

phat, O,O-Dicyclohexylnatriumdithiophosphat, O,O-Di-n-octyl-kaliumthionophosphat, O,O-Di-i-nonyl-lithiumdithiophosphat, O,O-Diäthyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-dodecylphenyl-natriumdithiophosphat, O,O-Dipentyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumthionophosphat, O,O-Dipropyl-kaliumdithiophosphat, O,O-Bis-2-methylpropyl-natriumdithiophosphat, O,O-Di-i-decyl-kaliumthionophosphat, S-[O,O-Di-n-dodecyl-phosphoryl]-kaliumthioglykolat, 2-Kaliummercapto-2-thiono-5,5-dimethyl-[1,3,2]-dioxaphosphorinan, 2-Natriummercapto-2-oxo-5-butyl-5-ethyl-[1,3,2]-dioxaphosphorinan, O,O-Dibenzyl-kaliumdithiophosphat, S-[2-Thiono-5,5-dimethyl-[1,3,2]-dioxaphosphorinan]- $\beta$ -mercapto-lithiumpropionat, O,O-Bis-1-methyl-ethyl-natriumdithiophosphat, O-Aethyl-O-1-methylpropyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-phenoxyethyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-dodecylphenyl-natriumthionophosphat, O,O-Bis-1-methylpropyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-butoxiethyl-lithiumdithiophosphat, O-Tridecyl-O-pentadecyl-kaliumdithiophosphat, O,O-Bis-isopropylphenyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-butylthioethyl-natriumdithiophosphat, S-[O,O-Bis-2-ethylhexyl-thiophosphoryl]-natriumthioglykolat, S-[O,O-Bis-2-ethylhexylphosphoryl]-kaliumthioglykolat, S-[O,O-Diisopropylthiophosphoryl]-B-mercaptolithiumpropionat, S-[O,O-Dipentylthiophosphoryl]-3-mercapto-2-methyl-lithiumpropionat, O,O-Bis-2-decyltetradecyl-kaliumdithiophosphat.

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

R<sup>1</sup> als C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl kann lineares oder verzweigtes Alkyl sein und kann z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl sein. R<sup>1</sup>, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> als C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl können darüber hinaus auch z.B. Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl oder Octadecyl sein. R<sup>a</sup> kann zweckmässig C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> darstellen, so z.B. n-Butyl, tert. Butyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, n-Dodecyl oder Octadecyl.

R<sup>1</sup>, R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> als C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl können z.B. Benzyl, 2-Phenylethyl,  $\alpha$ -Methylbenzyl, 2-Phenylpropyl oder  $\alpha$ -Dimethylbenzyl sein.

R<sup>1</sup> und R<sup>9</sup> als Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen stellen beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl dar. Cyclohexyl ist bevorzugt.

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> als C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl können einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl bedeuten, die lineare oder verzweigte Alkylgruppen haben. Zweckmässig sind Phenylreste, die mit einer oder zwei Alkylgruppen substituiert sind. Beispiele sind Toly, Ethylphenyl, Isopropylphenyl, tert. Butylphenyl, sec. Pentylphenyl, n-Hexylphenyl, tert. Octylphenyl, iso-Nonylphenyl oder n-Dodecylphenyl. Es kann sich bei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch um Gemische von Alkylphenylgruppen handeln, wie sie bei technischen Alkylierungen von Diphenylamin mittels Olefinen entstehen. Bevorzugt steht die Alkylgruppe in para-Stellung des aromatischen Amins.

Bedeutung R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxyphenyl, so sind Beispiele dafür Methoxyphenyl und Ethoxyphenyl. Bevorzugt verwendet man als Komponente C) eine Verbindung der Formel II oder III, worin

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, Cyclohexyl, Phenyl, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl oder Naphthyl bedeutet,

R<sup>2</sup> C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl oder Phenyl bedeutet,

R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Benzyl, Allyl oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>SR<sup>9</sup>, wobei R<sup>9</sup> -H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl ist, bedeutet,

R<sup>a</sup> H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder -CH<sub>2</sub>COO(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) bedeutet, und

R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl bedeuten.

Weitere Verbindungen der Formel III sind solche in denen R<sup>a</sup> zweckmässig C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder -CH<sub>2</sub>COO(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) bedeutet.

Unter den Verbindungen der Formel II sind solche besonders bevorzugt, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Phenyl oder C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl, insbesondere mono- oder di-tert. Butylphenyl oder tert.-Octylphenyl, bedeuten und R<sup>3</sup> Wasserstoff ist.

Unter den Verbindungen der Formel III sind solche besonders bevorzugt, worin R<sup>a</sup> Wasserstoff ist und R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> unabhängig voneinander H oder C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl bedeuten.

Beispiele für Verbindungen der Formeln II und III sind:

Diphenylamin

N-Allyldiphenylamin

4-Isopropoxydiphenylamin

N-Phenyl-1-naphthylamin

N-Phenyl-2-naphthylamin

Di-4-methoxyphenyl-amin

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

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

tert. octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin

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

EP 0 432 089 B1

mit Diisobutylene (z.B. mono-, di- und trialkylierte tert. Butyl- und tert. Octyldiphenylamine)  
 Phenothiazin  
 N-Allylphenothiazin  
 3,7-Di-tert. octyl-phenothiazin

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

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

- 1 bis 5 Gew.-% a) Diphenylamin  
 8 bis 18 Gew.-% b) 4-tert-Butyldiphenylamin  
 21 bis 31 Gew.-% c) einer oder mehrerer der Verbindungen

- 15 i) 4-tert-Octyldiphenylamin  
 ii) 4,4'-Di-tert-butyldiphenylamin  
 iii) 2,4,4'-Tris-tert-butyldiphenylamin,

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

- i) 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphenylamin  
 ii) 2,2'- oder 2,4'-Di-tert-octyldiphenylamin  
 iii) 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin und

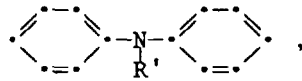
- 25 15 bis 29 Gew.-% e) der Verbindung

- i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin oder der Verbindungen  
 i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin und  
 30 ii) 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyldiphenylamin,

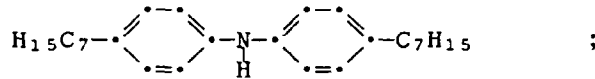
Ein besonders bevorzugtes Diphenylamin-Gemisch als Komponente C) enthält 3,2 % Diphenylamin, 13,2 % Mono-t-butyl-diphenylamine, 25,3 % Mono-t-octyldiphenylamine und Di-t-butyl-diphenylamine, 24,2 % t-Butyl-t-octyldiphenylamine, 24,3 % Di-t-octyldiphenylamine und andere höher alkylierte Diphenylamine,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

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

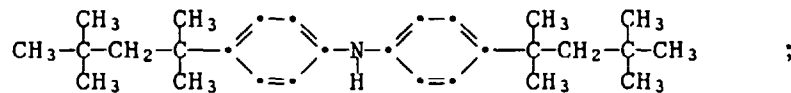
40 N-substituierte Diphenylamine der allgemeinen Formel



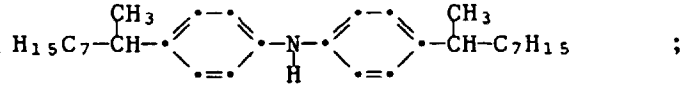
45 wobei R' = Methyl, Ethyl, Propyl oder Allyl bedeutet;  
 eine Diphenylamin-Verbindung der Formel



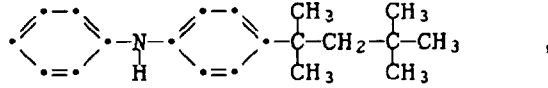
50 eine Diphenylamin-Verbindung der Formel



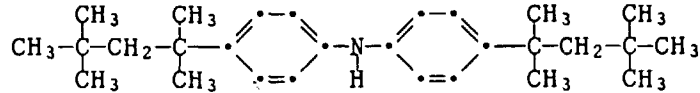
55 eine Diphenylamin-Verbindung der Formel



5 ein Gemisch enthaltend Diphenylamin-Verbindungen der Formeln

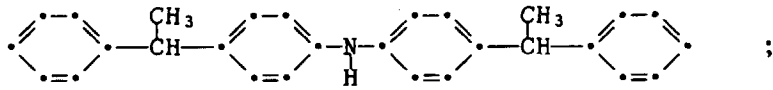


10



15

und

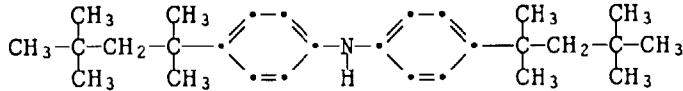


20

ein Gemisch enthaltend Diphenylamin-Verbindungen der Formeln

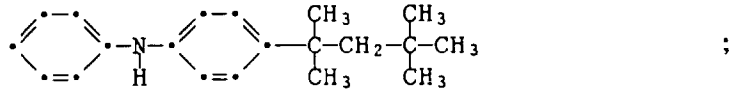


25



30

und



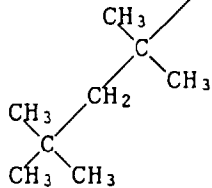
35

eine Diphenylamin-Verbindung der Formel



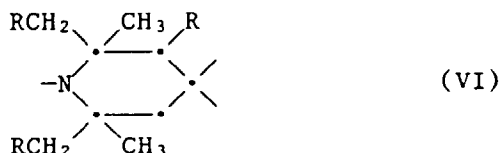
40

45



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

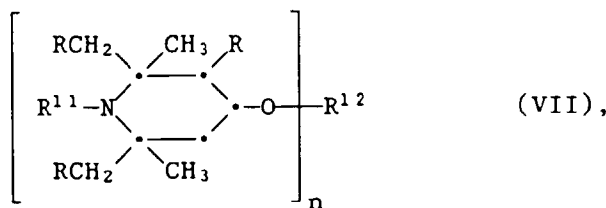
55



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

Von Bedeutung sind insbesondere die folgenden Klassen von Polyalkylpiperidinen.

a) Verbindungen der Formel VII



worin n eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R<sup>11</sup> Wasserstoff, Oxy, Hydroxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkoxy, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanoyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Glycidyl oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>CH(OH)-Z, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, bedeutet, wobei R<sup>11</sup> vorzugsweise H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Allyl, Benzyl, Acetyl oder Acryloyl ist und R<sup>12</sup>, wenn n 1 ist, Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Cyanethyl, Benzyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Carbonsäure, Carbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen, einer α,β-ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen bedeutet, wenn n 2 ist, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenylen, Xylylen, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, Dicarbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen zweiwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 C-Atomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 - 14 C-Atomen oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8 - 14 C-Atomen bedeutet, wenn n 3 ist, einen dreiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure oder einen dreiwertigen Silylrest bedeutet und wenn n 4 ist, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure bedeutet.

Bedeutet etwaige Substituenten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, so stellen sie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

In der Bedeutung von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl kann R<sup>11</sup> oder R<sup>12</sup> z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl darstellen.

Wenn R<sup>11</sup> C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl bedeutet, so kann es sich z.B. um 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl, 4-tert.-Butyl-2-butenyl handeln.

R<sup>11</sup> ist als C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl bevorzugt Propargyl.

Als C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl ist R<sup>11</sup> insbesondere Phenethyl und vor allem Benzyl.

R<sup>11</sup> ist als C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanoyl beispielsweise Formyl, Propionyl, Butyryl, Octanoyl, aber bevorzugt Acetyl und als C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenoyl insbesondere Acryloyl.

Bedeutet R<sup>12</sup> einen einwertigen Rest einer Carbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Essigsäure-, Capronsäure-, Stearinsäure-, Acrylsäure-, Methacrylsäure-, Benzoe- oder β-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäurerest dar.

Bedeutet R<sup>12</sup> einen zweiwertigen Rest einer Dicarbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Malonsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Korksäure-, Sebacinsäure-, Maleinsäure-, Itaconsäure-, Phthalsäure-, Dibutylmalonsäure-, Dibenzylmalonsäure-, Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure- oder Bicycloheptendicarbonsäurerest dar.

Stellt R<sup>12</sup> einen dreiwertigen Rest einer Tricarbonsäure dar, so bedeutet es z.B. einen Trimellitsäure-, Citronensäure- oder Nitrilotriessigsäurerest.

Stellt R<sup>12</sup> einen vierwertigen Rest einer Tetracarbonsäure dar, so bedeutet es z.B. den vierwertigen Rest von

Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure oder von Pyromellitsäure.

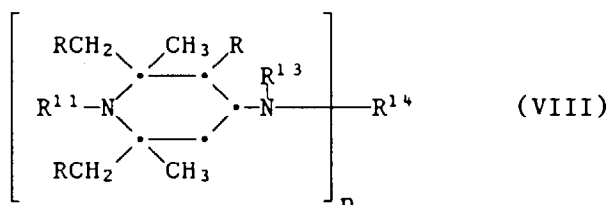
Bedeutet R<sup>12</sup> einen zweiwertigen Rest einer Dicarbaminsäure, so stellt es beispielsweise einen Hexamethylendicarbaminsäure- oder einen 2,4-Toluylendicarbaminsäurerest dar.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel VII, worin R Wasserstoff ist, R<sup>11</sup> Wasserstoff oder Methyl ist, n 2 ist und R<sup>12</sup> der Diacylrest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 4-12 C-Atomen ist.

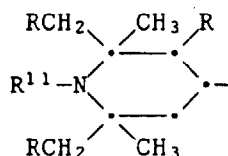
Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 1) 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 2) 1-Allyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 3) 1-Benzyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 4) 1-(4-tert.-Butyl-2-butenyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 5) 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 6) 1-Ethyl-4-salicyloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 7) 4-Methacryloyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin
- 8) 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl-β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat
- 9) Di-(1-benzyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-maleinat
- 10) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succinat
- 11) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-glutarat
- 12) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipat
- 13) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 14) Di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 15) Di-(1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diethyl-piperidin-4-yl)-sebacat
- 16) Di-(1-allyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phthalat
- 17) 1-Hydroxy-4-β-cyanoethyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 18) 1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-acetat
- 19) Trimellithsäure-tri-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ester
- 20) 1-Acryloyl-4-benzyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 21) Diethylmalonsäure-di(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ester
- 22) Dibutyl-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
- 23) Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
- 24) Di-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 25) Di-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 26) Hexan-1',6'-bis-(4-carbamoyloxy-1-n-butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin)
- 27) Toluol-2',4'-bis-(4-carbamoyloxy-1-n-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin)
- 28) Dimethyl-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-silan
- 29) Phenyl-tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-silan
- 30) Tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phosphit
- 31) Tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)phosphat
- 32) Phenyl-[bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)]-phosphonat
- 33) 4-Hydroxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin
- 34) 4-Hydroxy-N-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 35) 4-Hydroxy-N-(2-hydroxypropyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 36) 1-Glycidyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

b) Verbindungen der Formel (VIII)



worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, R und R<sup>11</sup> die unter a) angegebene Bedeutung haben, R<sup>13</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-Arylalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanoyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel



5

10

15

ist und R<sup>14</sup> wenn n 1 ist, Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, mit einer Hydroxy-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-Z oder der Formel -CONH-Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet; wenn n 2 ist, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, Xylylen, eine -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-Gruppe oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-D-O- bedeutet, worin D C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylen, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl ist, oder vorausgesetzt, dass R<sup>13</sup> nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl bedeutet, R<sup>14</sup> auch einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure oder auch die Gruppe -CO- bedeuten kann, oder R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> zusammen, wenn n 1 ist, den zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure bedeuten können.

Stellen etwaige Substituenten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>- oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl dar, so haben sie die bereits unter a) angegebene Bedeutung.

Bedeutet etwaige Substituenten C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, so stellen sie insbesondere Cyclohexyl dar.

20

Als C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-Aralkyl ist R<sup>13</sup> insbesondere Phenylethyl oder vor allem Benzyl. Als C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Hydroxyalkyl ist R<sup>13</sup> insbesondere 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl.

R<sup>13</sup> ist als C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanoyl beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl, aber bevorzugt Acetyl und als C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenoyl insbesondere Acryloyl.

25

Bedeutet R<sup>14</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, dann handelt es sich z.B. um Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl oder 2-Octenyl.

R<sup>14</sup> als mit einer Hydroxy-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl kann z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Cyanethyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonyl-ethyl, 2-Aminocarbonylpropyl oder 2-(Dimethylaminocarbonyl)-ethyl sein.

30

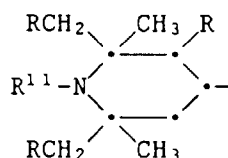
Stellen etwaige Substituenten C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, so handelt es sich z.B. um Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Bedeutet etwaige Substituenten C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylen, so stellen sie z.B. o-, m- oder p-Phenyl, 1,4-Naphthyl oder 4,4'-Diphenyl dar.

Als C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl ist D insbesondere Cyclohexyl.

35

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel VIII, worin n 1 oder 2 ist, R Wasserstoff ist, R<sup>11</sup> Wasserstoff oder Methyl ist, R<sup>13</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder eine Gruppe der Formel



40

ist und R<sup>14</sup> im Fall von n=1 Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ist, und im Fall von n=2 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl ist.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

45

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

50

38) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diacetamid

39) Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-amin

40) 4-Benzoylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

55

41) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-dibutyl-adipamid

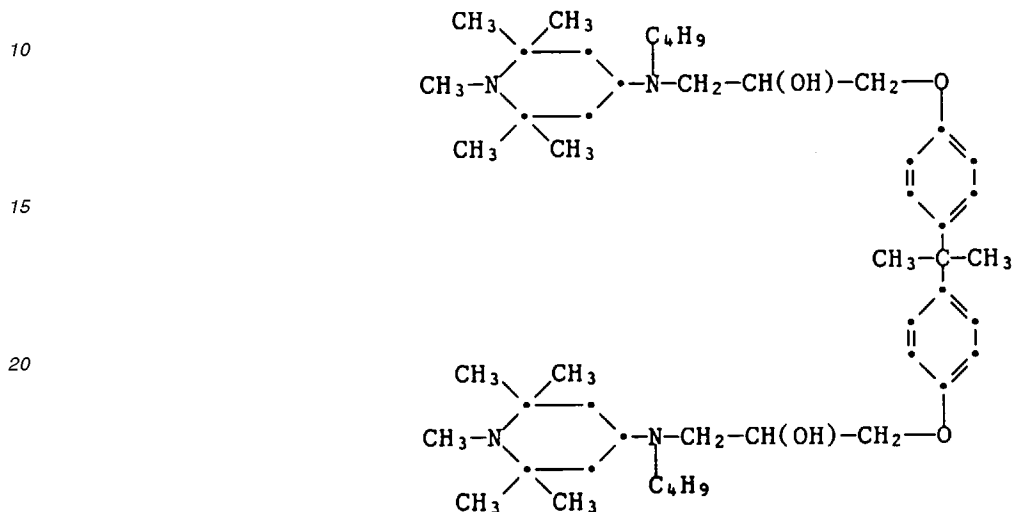
42) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-dicyclohexyl-2-hydroxypropylen-1,3-diamin

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

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

5 45) N-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)-β-aminodipropionsäure-di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ester

46) Die Verbindung der Formel

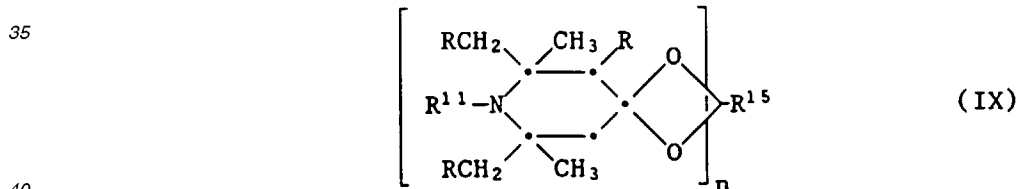


47) 4-(Bis-2-hydroxyethyl-amino)-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin

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

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

c) Verbindungen der Formel (IX)



worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, R und R<sup>11</sup> die unter a) angegebene Bedeutung haben und R<sup>15</sup>, wenn n 1 ist, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder -Hydroxyalkylen oder C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>-Acyloxyalkylen, wenn n 2 ist, die Gruppe (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bedeutet.

Bedeutet R<sup>15</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder -Hydroxyalkylen, so stellt es beispielsweise Ethylen, 1-Methyl-ethylen, Propylen, 2-Ethyl-propylen oder 2-Ethyl-2-hydroxymethylpropylen dar.

Als C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>-Acyloxyalkylen bedeutet R<sup>15</sup> z.B. 2-Ethyl-2-acetoxymethylpropylen.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

50) 9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan

51) 9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-3-ethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan

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

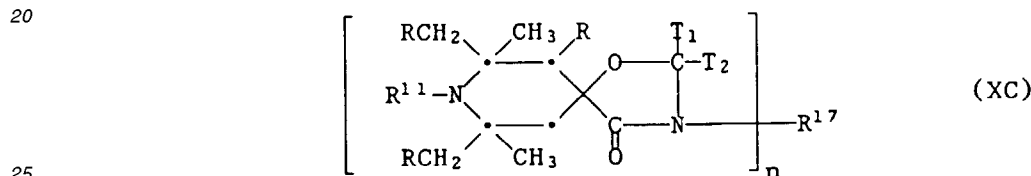
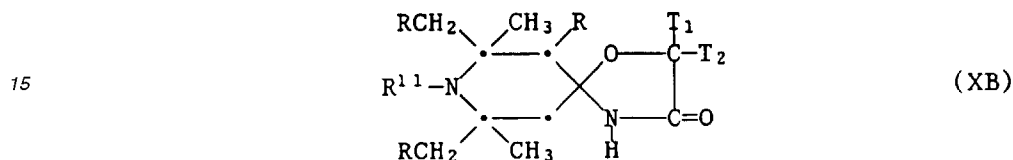
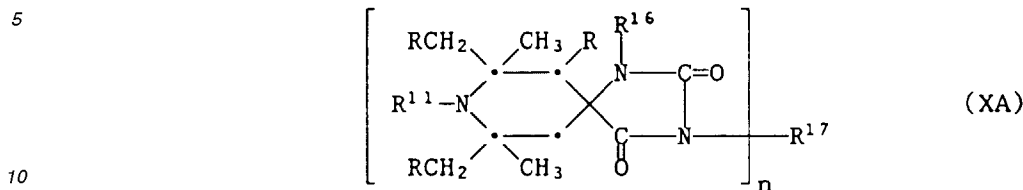
53) 9-Aza-3-hydroxymethyl-3-ethyl-8,8,9,10,10-pentamethyl-1,5-dioxaspiro [5.5]undecan

54) 9-Aza-3-ethyl-3-acetoxymethyl-9-acetyl-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan

55) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-spiro-2'-(1',3'-dioxan)-5'-spirop-5''-(1'',3''-dioxan)-2''-spirop-4'''-(2''',2''',6''',6'''-te-

tramethylpiperidin).

d) Verbindungen der Formeln XA, XB und XC



worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, R und R<sup>11</sup> die unter a) angegebene Bedeutung haben, R<sup>16</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Allyl, Benzyl, Glycidyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkyl ist und R<sup>17</sup>, wenn n 1 ist, Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, Glycidyl oder eine Gruppe der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-COO-Q oder der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-CO-Q ist, worin p 1 oder 2 und Q C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkyl oder Phenyl sind, wenn n 2 ist, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> Alkylen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenylen, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> Arylen, eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-D-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>, worin D C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> Alkylen, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylen, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> Cycloalkylen ist, oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>CH(OZ')CH<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>-CH(OZ')CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bedeutet, worin Z' Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Allyl, Benzyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanoyl oder Benzoyl ist, T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl bedeuten oder T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> zusammen mit dem sie bindenden C-Atom einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkanring bilden.

Bedeutet etwaige Substituenten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, so stellen sie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

Etwaige Substituenten in der Bedeutung von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl können z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl darstellen.

Bedeutet etwaige Substituenten C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkyl, so stellen sie z.B. Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, n-Butoxyethyl, tert.-Butoxyethyl, Isopropoxyethyl oder Propoxypropyl dar.

Stellt R<sup>17</sup> C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenyl dar, so bedeutet es z.B. 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl oder 2-Pentenyl.

Als C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl sind R<sup>17</sup>, T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> insbesondere Phenethyl oder vor allem Benzyl. Bilden T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> zusammen mit dem C-Atom einen Cycloalkanring, so kann dies z.B. ein Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cyclooctan- oder Cyclodecanring sein.

Bedeutet R<sup>17</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, so stellt es z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl dar.

Als C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl bedeuten R<sup>17</sup>, T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> insbesondere Phenyl, α- oder β-Naphthyl, die gegebenenfalls mit Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sind.

Stellt R<sup>17</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen dar, so handelt es sich z.B. um Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Als C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenylen bedeutet R<sup>17</sup> insbesondere 2-Butenylen, 2-Pentenylen oder 3-Hexenylen.

Bedeutet R<sup>17</sup> C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> Arylen, so stellt es beispielsweise o-, m- oder p-Phenylene, 1,4-Naphthylene oder 4,4'-Diphenylene dar.

Bedeutet Z' C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> Alkanoyl, so stellt es beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, aber bevorzugt Acetyl dar.

D hat als C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> Alkylen, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> Arylen oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> Cycloalkylen die unter b) angegebene Bedeutung.

## EP 0 432 089 B1

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen Klasse sind folgende Verbindungen:

56) 3-Benzyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion

5 57) 3-n-Octyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion

58) 3-Allyl-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion

10 59) 3-Glycidyl-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion

60) 1,3,7,7,8,9,9-Heptamethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion

61) 2-Iso-propyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4.5]decan

15 62) 2,2-Dibutyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4.5]decan

63) 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro[5.1.11.2]heneicosan

20 64) 2-Butyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-4,8-diaza-3-oxo-spiro-[4,5]decan

65) 8-Acetyl-3-dodecyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4,5]-decan-2,4-dion

oder die Verbindungen der folgenden Formeln:

25

30

35

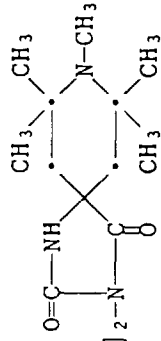
40

45

50

55

5



10

15

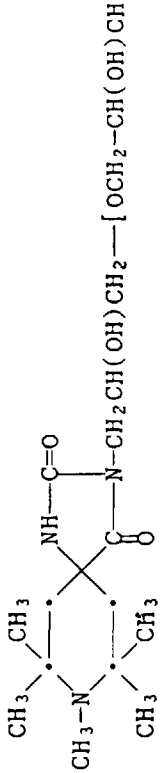
20

25

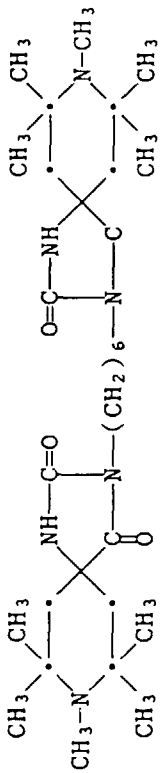
30

35

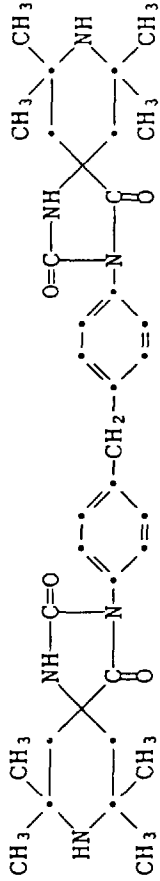
40



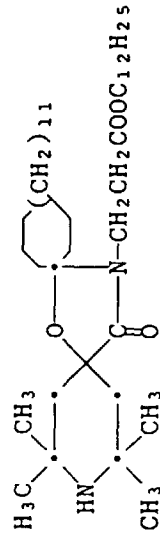
66)



67)



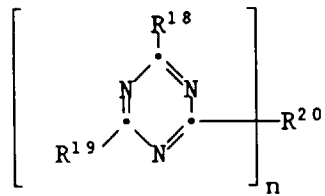
68)



69)

e) Verbindungen der Formel XI

45

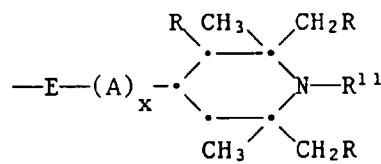


(XI),

50

worin n die Zahl 1 oder 2 ist und R<sup>18</sup> eine Gruppe der Formel

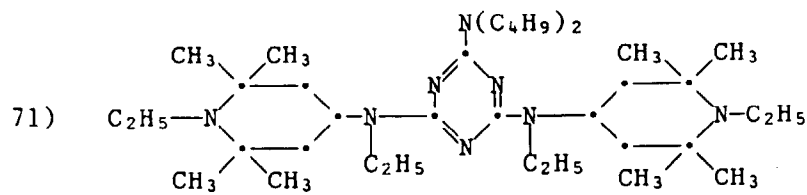
55



bedeutet, worin R und R<sup>11</sup> die unter a) angegebene Bedeutung haben, E -O- oder -NR<sup>11</sup>- ist, A C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen oder -

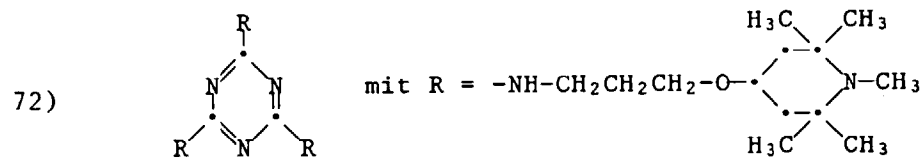


5



10

15



20

25

30

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

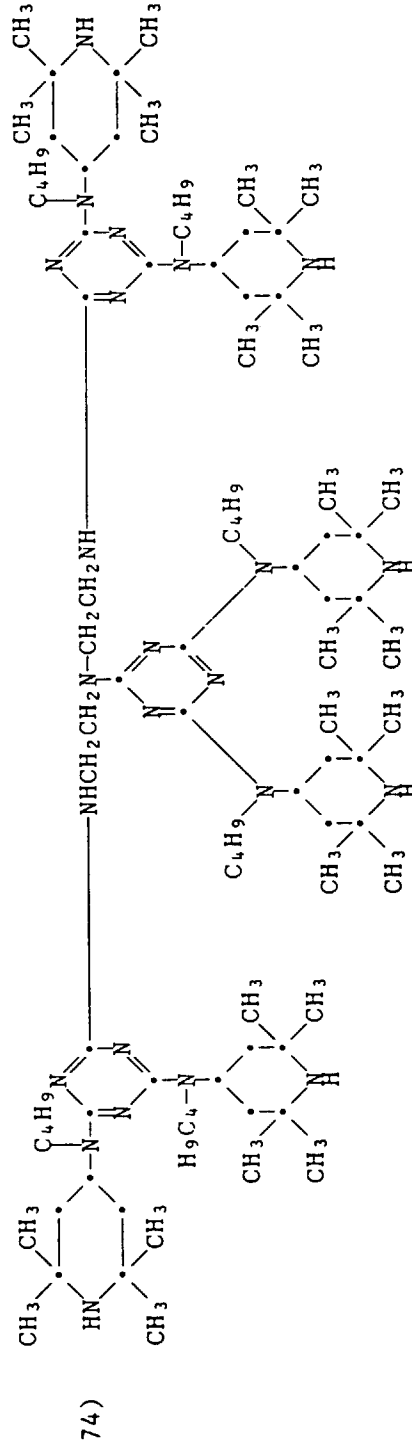
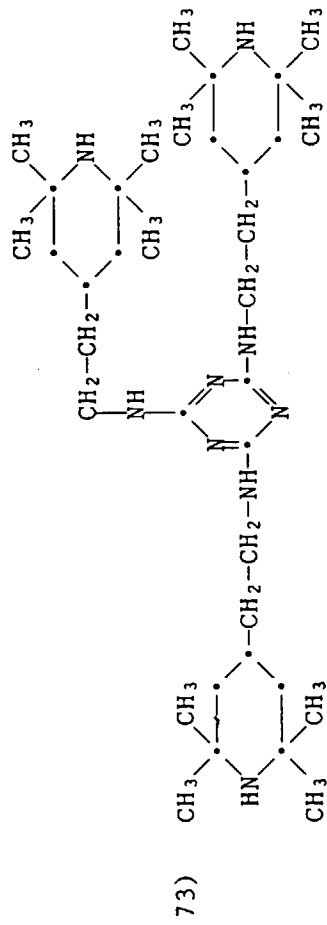
35

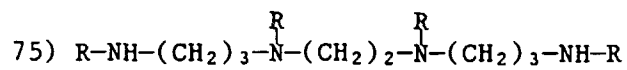
40

45

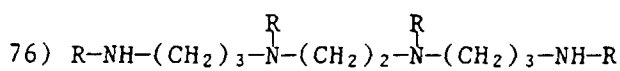
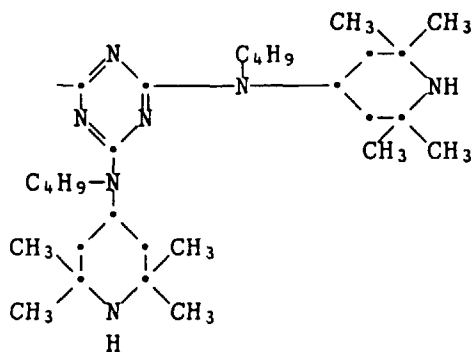
50

55

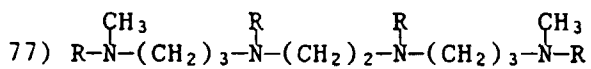
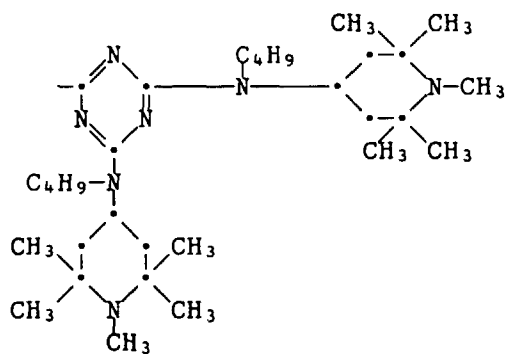




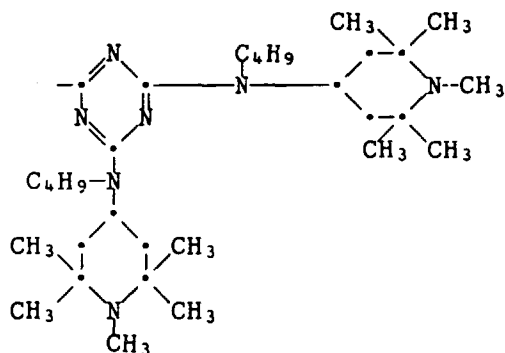
mit R =



mit R =



mit R =

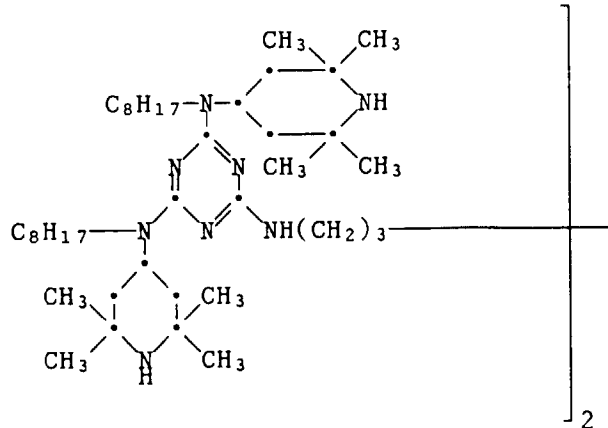


5

10

15

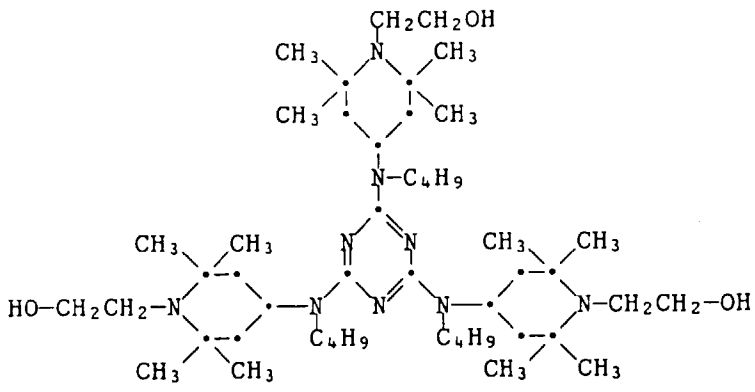
78)



20

25

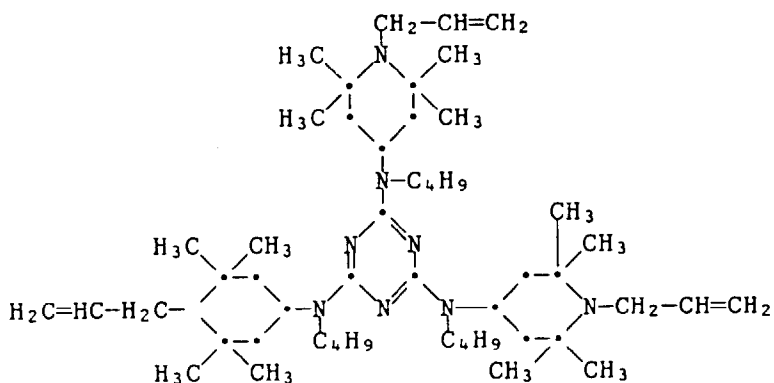
79)



30

35

(80)



40

45

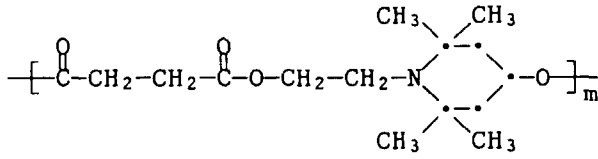
f) Oligomere oder polymere Verbindungen, deren wiederkehrende Struktureinheit einen 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinrest der Formel (VI) enthält, insbesondere Polyester, Polyäther, Polyamide, Polyamine, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyaminotriazine, Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide und deren Copolymere,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

50

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

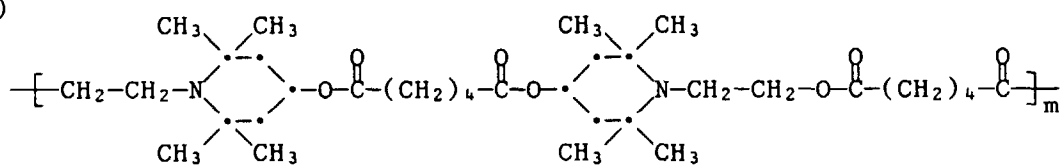
81)

55



82)

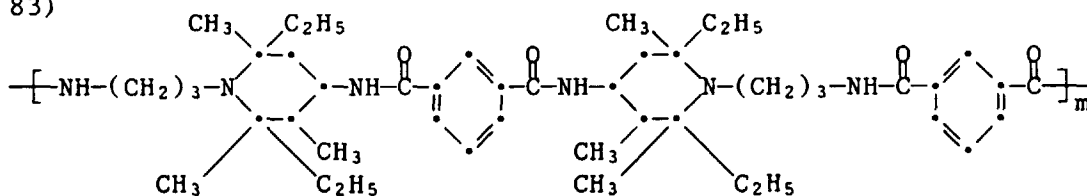
5



10

83)

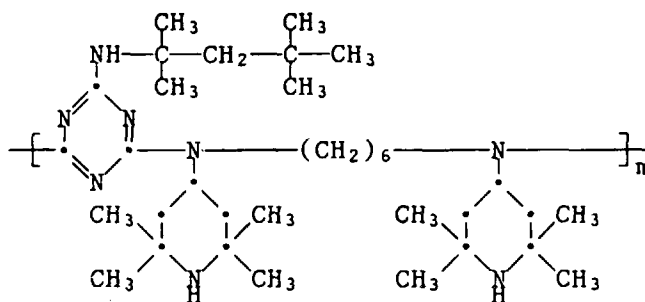
15



20

84)

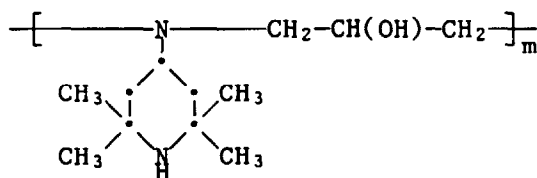
25



30

85)

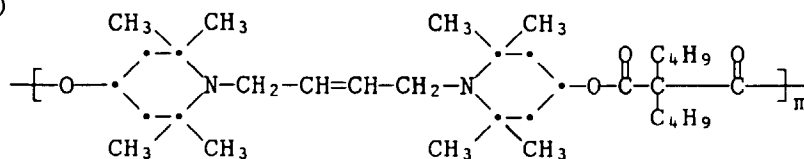
35



40

86)

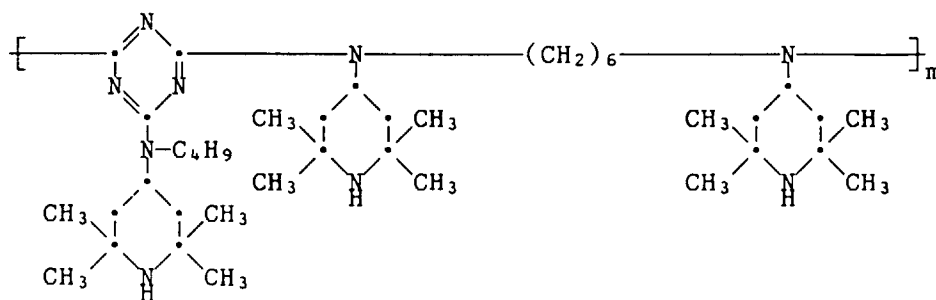
45

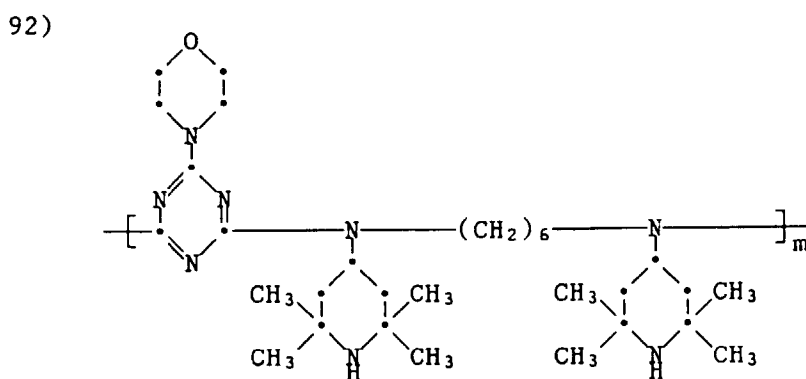
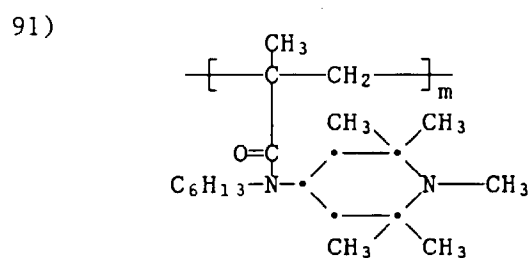
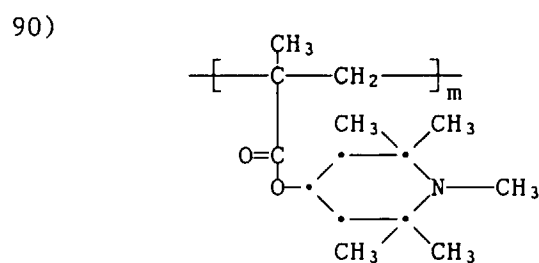
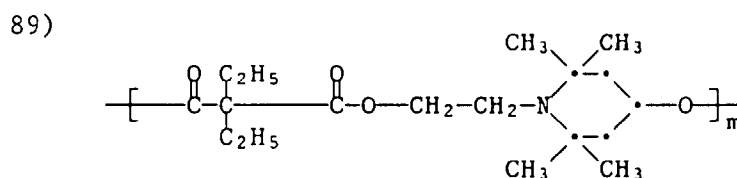
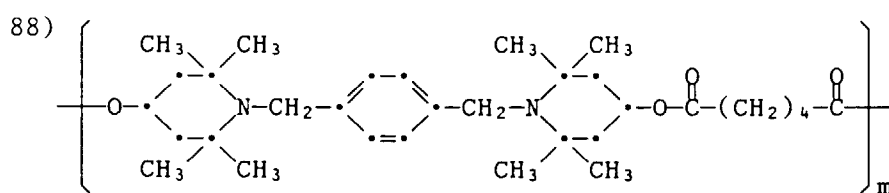


50

87)

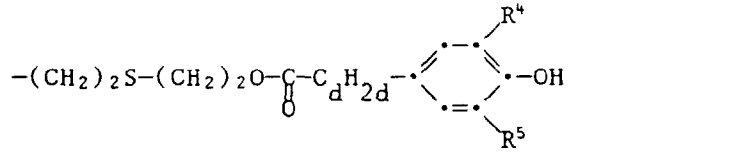
55



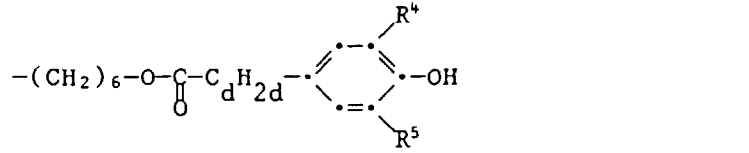




5

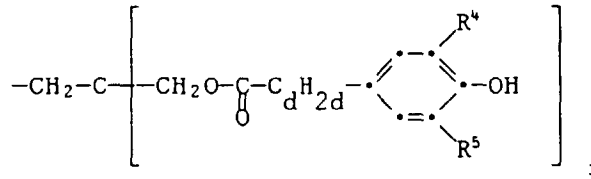


10



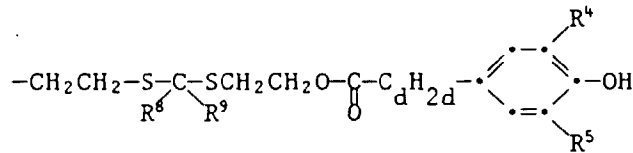
15

20



oder

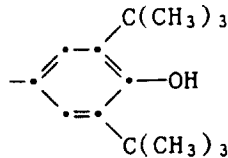
25



30

bedeutet, wobei d jeweils 2 oder 3 ist, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die obengenannte Bedeutung haben und R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander -H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkyl oder Phenyl oder

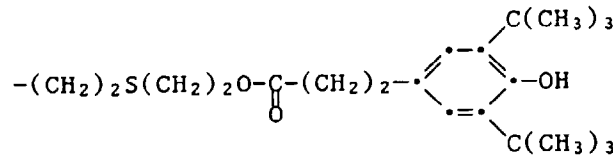
35



40

darstellen.  
R<sup>7</sup> stellt vorzugsweise

45



dar.

50

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

55

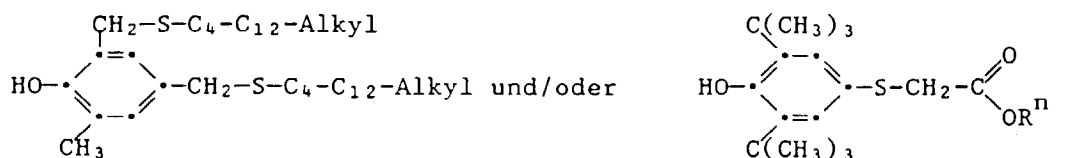


wobei z = 1 oder 2, R<sup>4</sup> -H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl und R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl ist und vorzugsweise R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils tert-Butyl sind.

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

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

Den bevorzugten Verbindungen der Formel V sind weiters



wobei R<sup>n</sup> = C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl und insbesondere i-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> oder i-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>, darstellt, zuzuordnen.

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

Bevorzugtes Alkyl für R<sup>7</sup> ist C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, wobei Methyl, Octyl, Nonyl, Tridecyl und Octadecyl besonders interessant sind.

Die Bedeutung von Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen für R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> kann Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl, vorzugsweise Cyclohexyl, sein oder darüberhinaus kann die C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppe durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein und beispielsweise 2- oder 4-Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl oder t-Butylcyclohexyl darstellen.

Sinngemäss lassen sich Beispiele für C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub>-Alkyl für Y oder R<sup>10</sup> aus der vorstehenden Aufzählung der Alkylreste entnehmen.

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

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

Bedeutet A den Rest -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>-N(R')(R''), so sind typische Beispiele dafür -CH<sub>2</sub>-N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub> und insbesondere -CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

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

Die Verbindungen der allgemeinen Formel II sind an sich ebenfalls bekannt und können beispielsweise durch Alkylierung von Diphenylamin hergestellt werden. Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von besonders wertvollen technischen Gemischen von alkylierten Diphenylaminen, wie sie vorstehend beschrieben werden, ist gekennzeichnet durch die Reaktion von Diphenylamin mit Diisobutylen, wobei die Reaktion von Diphenylamin mit einem Ueberschuss an Diisobutylen in Anwesenheit eines aktiven Tonerde-Katalysators durchgeführt wird, die Konzentration an Diisobutylen über die Reaktionsdauer im wesentlichen konstant gehalten wird, die Reaktionstemperatur mindestens 160°C beträgt, die Reaktion solange durchgeführt wird bis der Gehalt an 4,4'-Di-tert.-octyldiphenylamin, bezogen auf die Reaktionsmasse ohne Katalysator, unter 29 Gew.-%, vorzugsweise unter 25 Gew.-%, und der Gehalt an Diphenylamin unter 5 Gew.-% liegen, der Katalysator und nicht umgesetztes Diisobutylen entfernt werden und das entstehende flüssige Produkt isoliert wird.

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

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

Unter Wärmezufuhr und Rühren wird die Temperatur auf mindestens 160°C gehalten unter häufiger Probenahme bis das Produkt, ohne Katalysator, weniger als 29 Gew.-% an 4,4'-Di-tert.-octyldiphenylamin und weniger als 10 Gew.-% an Diphenylamin enthält.

Die Temperatur, bei der das Verfahren durchgeführt wird, beträgt mindestens 160°C, kann aber beträchtlich höher

sein, z.B. bis 250°C.

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

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

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

Die Rückgewinnung des Katalysators erfolgt zweckmässigerweise durch Vakuumfiltration des heissen Reaktionsgemischs. Die Rückgewinnung von überschüssigem Diisobutylen kann leicht durch Vakuumdestillation des Reaktionsgemischs erfolgen.

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

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

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

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

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

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

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

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend

A) einen Schmierstoff und

B) eine Verbindung

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

C) ein Gemisch von Diphenylamin-Verbindungen enthaltend

1 bis 5 Gew.-%

a) Diphenylamin

8 bis 18 Gew.-%

b) 4-tert-Butyldiphenylamin

21 bis 31 Gew.-%

c) einer oder mehrerer der Verbindungen

i) 4-tert-Octyldiphenylamin

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

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

20 bis 31 Gew.-%

d) einer oder mehrerer der Verbindungen

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

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

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

15 bis 29 Gew.-%

e) der Verbindung

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

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

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

und D) eine der Verbindungen

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

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

5

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

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

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

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

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

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

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

Ganz besonders bevorzugt sind die nachfolgend angegebenen Zusammensetzungen, enthaltend

A) einen Schmierstoff und

25

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

30

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

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

35

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

Das vorstehend jeweils unter C) angegebene technische Diphenylamin-Gemisch stellt vorzugsweise eine Mischung enthaltend 3,2 % Diphenylamin, 13,2 % Mono-t-butylidiphenylamine, 25,3 % Mono-t-octylidiphenylamine und Di-t-butylidiphenylamine, 24,2 % t-Butyl-t-octylidiphenyl-amine, 24,3 % Di-t-octylidiphenylamine und andere höher alkylierte Diphenylamine, wobei der Gehalt an 4,4'-Di-t-octylidiphenylamin 18,2 % beträgt, und weitere kleinere Mengen an Diphenylaminen mit teilweise modifizierten Seitenketten und Polymeren auf 100 %, dar.

40

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

45

Die in Frage kommenden Schmierstoffe basieren beispielsweise auf mineralischen oder synthetischen Oelen oder Mischungen davon. Die Schmierstoffe sind dem Fachmann geläufig und in der einschlägigen Fachliteratur, wie beispielsweise in Dieter Klamann, "Schmierstoffe und verwandte Produkte" (Verlag Chemie, Weinheim, 1982), in Schewe-Kobek, "Das Schmiermittel-Taschenbuch" (Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1974) und in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Bd. 13, Seiten 85-94 (Verlag Chemie, Weinheim, 1977) beschrieben.

50

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

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

55

Die Mineralöle basieren insbesondere auf Kohlenwasserstoffverbindungen.

Beispiele von synthetischen Schmierstoffen umfassen Schmierstoffe auf der Basis der aliphatischen oder aroma-

tischen Carboxylester, der polymeren Ester, der Polyalkylenoxide, der Phosphorsäureester, der Poly- $\alpha$ -olefine oder der Silicone, eines Diesters einer zweiwertigen Säure mit einem einwertigen Alkohol, wie z.B. Dioctylsebacat oder Dinonyladipat, eines Triesters von Trimethylolpropan mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z.B. Trimethylolpropantripelargonat, Trimethylolpropan-tricaprylat oder Gemische davon, eines Tetraesters von Pentaerythrit mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z.B. Pentaerythrit-tetracaprylat, oder eines komplexen Esters von einwertigen und zweiwertigen Säuren mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. ein komplexer Ester von Trimethylolpropan mit Capryl- und Sebacinsäure oder von einem Gemisch davon. Besonders geeignet sind neben Mineralölen z.B. Poly- $\alpha$ -Olefine, Schmierstoffe auf Esterbasis, Phosphate, Glykole, Polyglykole und Polyalkylenglykole, sowie deren Mischungen mit Wasser.

In vorliegenden Zusammensetzungen sind teilsynthetische Schmierstoffe bevorzugt und synthetische Schmierstoffe besonders bevorzugt. Die ganz besonders interessierenden synthetischen Schmierstoffe sind die Trimellithsäureester, Pentaerythritester, Poly- $\alpha$ -olefine und Adipinsäureester, sowie Gemische solcher Schmierstoffe untereinander.

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

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

#### Beispiele für phenolische Antioxidantien

##### 1. Alkylierte Monophenole

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

##### 2. Alkylierte Hydrochinone

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

##### 3. Hydroxylierte Thiodiphenylether

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

##### 4. 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-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4- oder -5-iso-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butyl-phenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Di-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat.

##### 5. Benzylverbindungen

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

##### 6. Acylaminophenole

4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxy-stearinsäureanilid, 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

##### 7. Ester der $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Neopentylglycol,

Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Bis-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.

8. Ester der  $\beta$ -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure

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

9. Amide der  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure,

wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

Beispiele für aminische Antioxidantien:

N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methylphenol, 2,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, N-Allylphenothiazin.

Beispiele für weitere Antioxidantien:

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

Beispiele für Metall-Desaktivatoren, z.B. für Kupfer, sind:

Triazole, Benzotriazole und deren Derivate, Tolutriazole und deren Derivate, 2-Mercaptobenzthiazol, 2-Mercaptobenzotriazol, 2,5-Dimercaptobenzotriazol, 2,5-Dimercaptobenzthiadiazol, 5,5'-Methylenbisbenzotriazol, 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol, Salicyliden-propylendiamin, Salicylaminoguanidin und dessen Salze.

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z.B.:

N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Alkenylbernsteinsäureanhydrid, z.B. Dodecenylnbernsteinsäure-anhydrid, Alkenylbernsteinsäure-Teilester und -Teilamide, 4-Nonylphenoxy-essigsäure.

b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:

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

II. Heterocyclische Verbindungen, z.B.:

Substituierte Imidazoline und Oxazoline.

c) Phosphorhaltige Verbindungen, z.B.:

Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern oder Phosphonsäurepartialestern, Zinkdialkyldithiophosphate.

d) Schwefelhaltige Verbindungen, z.B.:

Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind:

Polyacrylate, Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidone, Polybutene, Ole-

fin-Copolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere, Polyether.

Beispiele für Stockpunkterniedriger sind:

5 Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispergiermittel/Tenside sind:

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

Beispiele für Verschleisschutz-Additive sind:

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

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

Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die Erfindung näher.

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

25 Beispiele 1-7

Folgende Prüfmuster werden hergestellt:

Oele: Oel A 1)  
30 Synthetisches Oel aus 70 Gew.-% Pentaerythryltetraester und 30 Gew.-% Poly- $\alpha$ -olefin mit 8 Gew.-%, bezogen auf das synthetische Oel, eines kommerziellen Additivpaketes, enthaltend Viskositäts-Index-Verbesserer,  
Dispergatoren, Detergentien usw., jedoch ohne Zinkdialkyldithiophosphat.

Oel A 2)  
35 Mineralöl des Typs SAE 30 mit 8 Gew.-%, bezogen auf das Mineralöl, eines kommerziellen Additivpaketes, enthaltend Viskositätsindex-Verbesserer, Dispergatoren, Detergentien usw., jedoch ohne Zinkdialkyldithiophosphat.

40 Komponente C): technisches Diphenylamin-Gemisch, aus 3,2 % Diphenylamin, 13,2 % Mono-t-butyldiphenylamine, 25,3 % Mono-t-octyldiphenylamine und Di-t-butyldiphenylamine, 24,2 % t-Butyl-t-octyldiphenylamine, 24,3 % Di-t-octyldiphenylamine und andere höher alkylierte Diphenylamine, wobei der Gehalt an 4,4'-Di-t-octyldiphenylamin 18,2 % beträgt, und weitere kleinere Mengen an Diphenylaminen mit teilweise modifizierten Seitenketten und Polymeren auf 100 %.

45

50

55

Tabelle  
Zusammensetzungen enthaltend:

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

Die Zahlenangaben sind in Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

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

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

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

Dieses Gerät basiert auf dem folgenden Prinzip: Eine Stahlkugel (100 Cr 6), auf die eine Kraft  $F_N$  wirkt, oszilliert auf einem Stahlzylinder. Die Kugel ist in einer Halterung fixiert und führt demnach eine oszillierende Gleitbewegung aus. Die Horizontal- und Vertikalkraft wird durch einen piezoelektrischen Kraftaufnehmer bestimmt. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen beträgt die maximale Hertz'sche Normalspannung 2740 N/mm<sup>2</sup>, die maximale Schubspannung 850 N/mm<sup>2</sup>. Kugel und Zylinder sind aus demselben Werkzeugstahl hergestellt worden.

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

Last            200 N  
Temperatur    180°C  
Prüfdauer      50 Stunden  
Frequenz       50 Hz  
Amplitude     1000 µm

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

\*Gerät schaltet wegen Ueberbeanspruchung ab.

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

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

Beispiele 9-14: Thermische Stabilisierung eines synthetischen Oeles. Die thermische Alterung der Formulierungen wird in einem Druck-Differenz-Kalorimeter (Pressure-Differential-Scanning Calorimetry, PDSC) durchgeführt.

Das Verfahren arbeitet nach dem folgenden Prinzip: Die PDSC-Zelle (Thermoanalysensystem 1090 der DuPont) besteht aus einem Heizblock aus Silber. In diesen Heizblock ist eine Konstantanplatte eingesetzt, welche die Thermoelemente (Chromel-Alumel) enthält. Auf die etwas erhöht angebrachten Thermoelemente werden Probepfännchen und Referenzpfännchen gestellt. Der Innenraum der DSC-Zelle wird mit einem dünnen Goldfilm überzogen (Korrosionsschutz). Das Referenzpfännchen bleibt leer, in das Probepfännchen werden drei Tropfen der jeweiligen Formulierung eingefüllt. Bestimmt wird die Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzpfännchen unter isothermen Bedingungen. Die Enthalpieänderung  $dH/dt$  wird jeweils in mW angegeben. Alle Messungen werden in Luft, enthaltend 400 ppm NO<sub>x</sub>, durchgeführt. Der Druck beträgt 8 bar. Als Basisöl wird jeweils Aral RL 136, ein kommerziell erhältliches "black sludge reference oil" eingesetzt. Um die Oxidationsanfälligkeit des Oeles zu verstärken, werden diesem Oel 1 % 1-Decen zugefügt.

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

Tabelle 2

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

Beispiel 15: Thermische Stabilisierung eines Mineralöles.

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

Prüfbedingungen: 190°C, 8 bar, Luft + 400 ppm NO<sub>x</sub>

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

Tabelle 3:

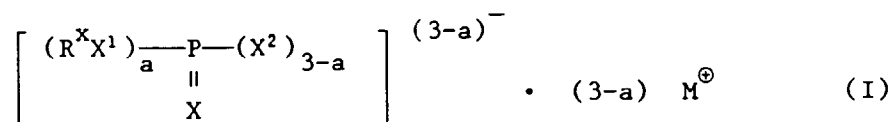
Zusammensetzung, Formulierung gemäss Beispiel	Induktionszeit (Min.)
Oel A 2), Vergleich	28
7	36

**Patentansprüche**

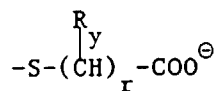
1. Zusammensetzung, enthaltend

A) einen Schmierstoff und ein Gemisch aus

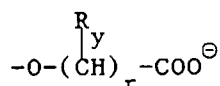
B) wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin X, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup>, unabhängig voneinander, Sauerstoff oder Schwefel sind; oder X<sup>2</sup> die Bedeutung von



oder von

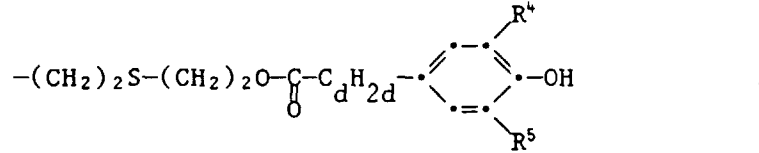


hat, wobei r = 1 oder 2 ist und R<sub>y</sub> H oder CH<sub>3</sub> ist; worin R<sup>x</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, das durch -O-, -S- und/oder -C(O)O- unterbrochen ist; unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl; C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist; oder C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, das im Alkylrest mit -O- oder -S- unterbrochen ist, bedeutet, a die Zahlen 1 oder 2, wobei im Falle von a gleich 2, die Reste R<sup>x</sup> gleich oder verschieden sind oder zwei Reste R<sup>x</sup> zusammen mit den zwei Heteroatomen X<sup>1</sup> und dem P-Atom, an das sie gebunden sind, mittels einer Dimethylen- oder Trimethylengruppe oder mittels einer Dimethylen- oder Trimethylengruppe, die mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe substituiert ist, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden;



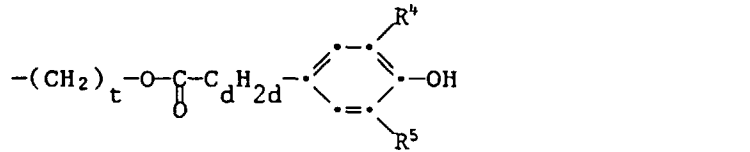
f = 1 oder 2 ist,  
 d = 0, 1, 2 oder 3 ist,  
 q = 0, 1, 2 oder 3 ist,  
 z = 1, 2, 3 oder 4 ist,  
 R<sup>6</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl bedeutet,  
 R<sup>7</sup> = Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen,

5



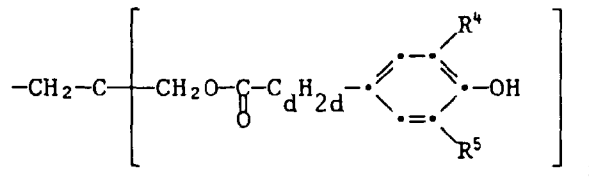
10

15



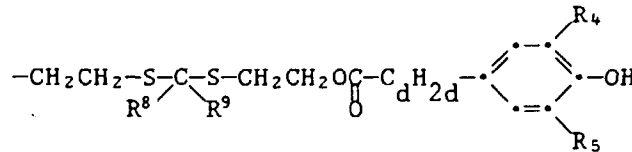
20

25



oder

30



bedeutet,

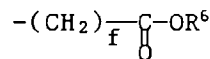
35

wobei d jeweils = 0, 1, 2 oder 3 und t = 2, 3, 4, 5 oder 6 sind, und wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils die oben angegebene Bedeutung haben und

40

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Phenyl substituiert mit einer oder zwei C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen und/oder -OH darstellen, oder  
 R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> zusammen mit dem sie verknüpfenden C-Atom eine C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppe bilden, und  
 R<sup>10</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Phenyl oder

45



bedeutet, wobei f und R<sup>6</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

50

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend B) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, worin X Schwefel, X<sup>1</sup> Sauerstoff, X<sup>2</sup> Schwefel oder Sauerstoff, R<sup>x</sup> C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder durch C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl, a die Zahl 2, und M<sup>⊕</sup> Na<sup>⊕</sup> oder K<sup>⊕</sup> bedeuten.

55

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend B) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, worin M = Na bedeutet.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend B) wenigstens eine der Verbindungen O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumthiophosphat, O,O-Bis-2-methylpropyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-nonylphenyl-natriumdithiophosphat oder S-[O,O-Bis-2-ethylhexylthiophosphoryl]-natriumthioglykolat.

EP 0 432 089 B1

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend C) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der aromatischen Amine der Formeln II und III, worin

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, Cyclohexyl, Phenyl, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl oder Naphthyl bedeutet,  
 R<sup>2</sup> C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl oder Phenyl bedeutet,  
 R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Benzyl, Allyl oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>SR<sup>9</sup>, wobei R<sup>9</sup> -H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl ist, bedeutet,  
 R<sup>a</sup> -H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder -CH<sub>2</sub>COO(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) bedeutet, und  
 R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl bedeuten.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend C) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der aromatischen Amine der Formel II, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, unabhängig voneinander, Phenyl oder C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl bedeuten und R<sup>3</sup> Wasserstoff ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend C) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der aromatischen Amine der Formel III, worin R<sup>a</sup> Wasserstoff ist und R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup>, unabhängig voneinander, -H oder C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl bedeuten.

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

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

1 bis 5 Gew.-% a) Diphenylamin  
 8 bis 18 Gew.-% b) 4-tert-Butyldiphenylamin  
 21 bis 31 Gew.-% c) einer oder mehrerer der Verbindungen

i) 4-tert-Octyldiphenylamin  
 ii) 4,4'-Di-tert-butyldiphenylamin  
 iii) 2,4,4'-Tris-tert-butyldiphenylamin,

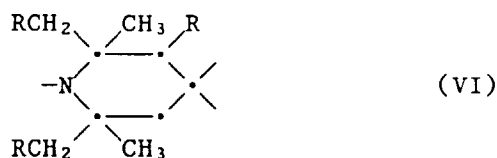
20 bis 31 Gew.-% d) einer oder mehrerer der Verbindungen

i) 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphenylamin  
 ii) 2,2'- oder 2,4'-Di-tert-octyldiphenylamin  
 iii) 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin und

15 bis 29 Gew.-% e) der Verbindung

i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin oder der Verbindungen  
 i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin und  
 ii) 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyldiphenylamin.

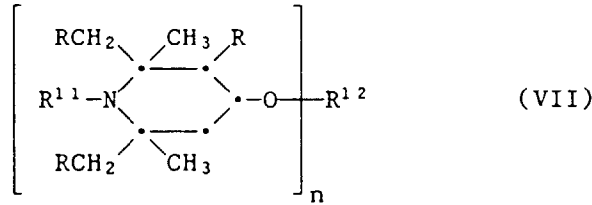
10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend D) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der cyclischen sterisch gehinderten Amine, die mindestens eine Gruppe der Formel VI



enthält, worin R Wasserstoff oder Methyl ist.

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

5

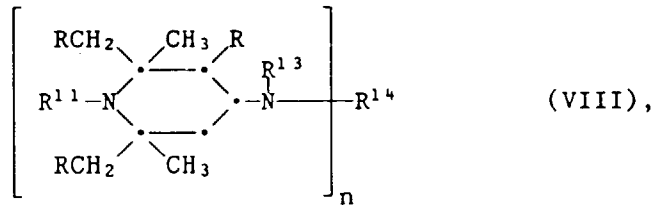


10

worin R Wasserstoff ist, R<sup>11</sup> Wasserstoff oder Methyl ist, n 2 ist und R<sup>12</sup> der Diacylrest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 4-12 C-Atomen ist.

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

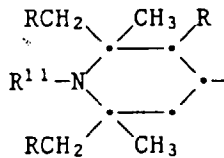
15



20

worin n 1 oder 2 ist, R Wasserstoff ist, R<sup>11</sup> Wasserstoff oder Methyl ist, R<sup>13</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder eine Gruppe der Formel

25

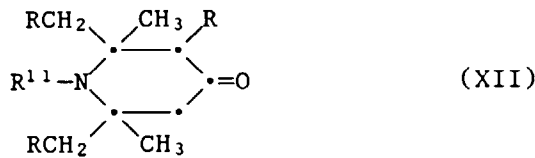


30

ist und R<sup>14</sup> im Fall von n=1, Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ist, und im Fall von n=2 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen ist.

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

35

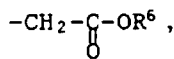


40

worin R Wasserstoff oder Methyl ist und R<sup>11</sup> Wasserstoff oder Methyl ist.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend D) wenigstens eine Verbindung aus der Reihe der Phenole der Formel V, worin A -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>-S<sub>z</sub>-Y bedeutet, q = 0 oder 1 und z = 1 oder 2 ist und Y Alkyl mit 4 bis 18 C-Atomen, Phenyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkylsubstituiertes Phenyl oder

45

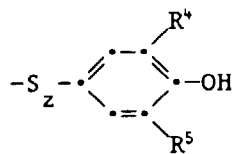


50

wobei R<sup>6</sup> C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub>-Alkyl ist, bedeutet.

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

55

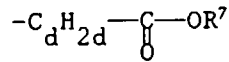


EP 0 432 089 B1

darstellt und  $z = 1$  oder  $2$ ,  $R^4$  H oder  $C_1$  bis  $C_5$ -Alkyl und  $R^5$   $C_1$  bis  $C_5$ -Alkyl sind.

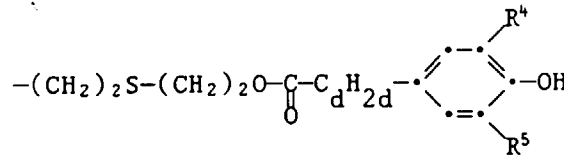
16. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin A in den Verbindungen der Formel V die Bedeutung von

5

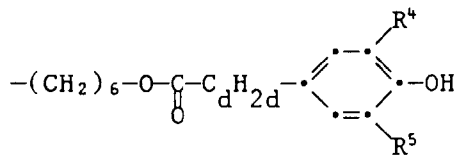


hat und  $d = 2$  oder  $3$  ist, und  $R^7$

10

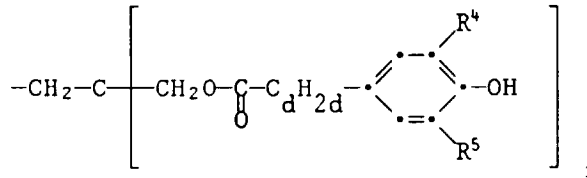


15



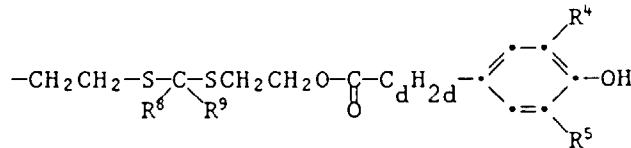
20

25



oder

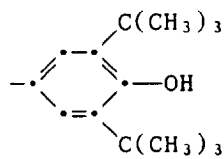
30



35

bedeutet, wobei  $d$  jeweils  $2$  oder  $3$  ist,  $R^4$  und  $R^5$  die Bedeutung gemäss Anspruch 1 haben und  $R^8$  und  $R^9$ , unabhängig voneinander,  $-H$ ,  $C_1$  bis  $C_9$ -Alkyl oder Phenyl oder

40



45

darstellen.

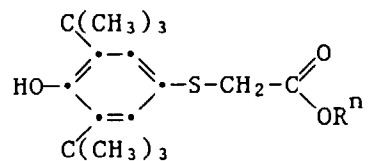
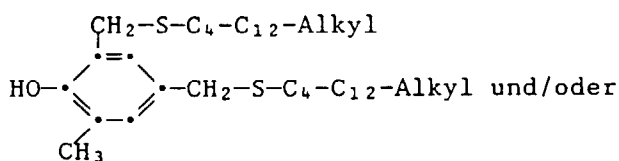
17. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin  $R^4$  in Formel V die Bedeutung von Wasserstoff oder Alkyl mit  $1$  bis  $4$  C-Atomen und  $R^5$  die Bedeutung von Alkyl mit  $1$  bis  $4$  C-Atomen hat.

50

18. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin  $R^4$  und  $R^5$  in Formel V die Bedeutung von tert-Butyl haben.

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

55



wobei R<sup>n</sup> = C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl darstellt, enthalten sind.

10 **20.** Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend

als B) O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-2-ethylhexyl-natriumthionophosphat, O,O-Bis-2-methylpropyl-natriumdithiophosphat, O,O-Bis-nonylphenyl-natriumdithiophosphat oder S-[O,O-Bis-2-ethylhexylthiophosphoryl]-natriumthioglykolat,

15 als C) ein Gemisch von Diphenylamin-Verbindungen aus

- 1 bis 5 Gew.-% a) Diphenylamin  
 8 bis 18 Gew.-% b) 4-tert-Butyldiphenylamin  
 21 bis 31 Gew.-% c) einer oder mehrerer der Verbindungen

20

- i) 4-tert-Octyldiphenylamin  
 ii) 4,4'-Di-tert-butyl-diphenylamin  
 iii) 2,4,4'-Tris-tert-butyl-diphenylamin,

25

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

- i) 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphenylamin  
 ii) 2,2'- oder 2,4'-Di-tert-octyldiphenylamin  
 iii) 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamin und

30

- 15 bis 29 Gew.-% e) der Verbindung

- i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin oder der Verbindungen  
 i) 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin und  
 ii) 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyl-diphenylamin;

35

und als D) eine der Verbindungen Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diamin oder 2,2-Thiodiethylen-glycol-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) oder Pentaerythryl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat].

40

**21.** Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend

A) einen Schmierstoff und 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, eines Gemisches aus B), C) und D).

45

**22.** Zusammensetzung nach Anspruch 21, worin das Gemisch aus B), C) und D) 20 bis 88 Gew.-% an B), 10 bis 60 Gew.-% an C) und 2 bis 20 Gew.-% an D) enthält.

**23.** Zusammensetzung nach Anspruch 22, worin das Gewichts-Verhältnis der Verbindungen der Reihe C) zu Verbindungen der Reihe D) 3-5:1 beträgt.

50

**24.** Verwendung von Gemischen aus B), C) und D) gemäss Anspruch 1 als Antioxidantien in Schmierstoffen.

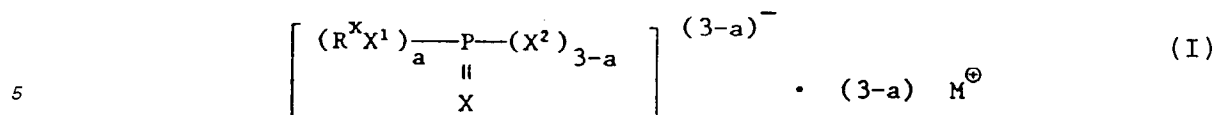
**Claims**

55

**1.** A formulation comprising

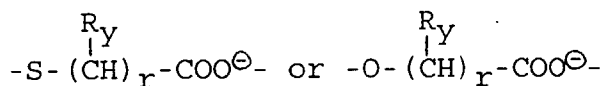
A) a lubricant and a mixture of

B) at least one compound of general formula I



wherein

X, X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup>, each independently of the others, are oxygen or sulfur; or X<sup>2</sup> is



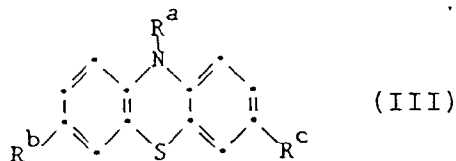
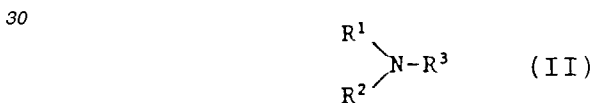
in which r is 1 or 2 and R<sub>Y</sub> is -H or -CH<sub>3</sub>;

wherein R<sup>X</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>alkyl or is C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>alkyl that is interrupted by -O-, -S- and/or -C(O)O-; unsubstituted or C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl-substituted phenyl; C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>cycloalkyl or C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>cycloalkyl that is substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl; or C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>aralkyl or C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>aralkyl that is interrupted in the alkyl radical by -O- or -S-; a is 1 or 2, and in the case where a is 2, the radicals R<sup>X</sup> are identical or different or two radicals R<sup>X</sup> together with the two hetero atoms X<sup>1</sup> and the P atom to which they are bonded form a 5- or 6-membered ring by means of a dimethylene or trimethylene group or by means of a dimethylene or trimethylene group that is substituted by at least one C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl group;

and wherein

M<sup>⊕</sup> is Na<sup>⊕</sup> or K<sup>⊕</sup>, with the proviso that when a is 1, two different radicals M are possible,

C) at least one compound from the series of the aromatic amines of formulae II and III



wherein

R<sup>1</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>phenylalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>cycloalkyl, phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>alkylphenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>alkoxyphenyl or naphthyl,

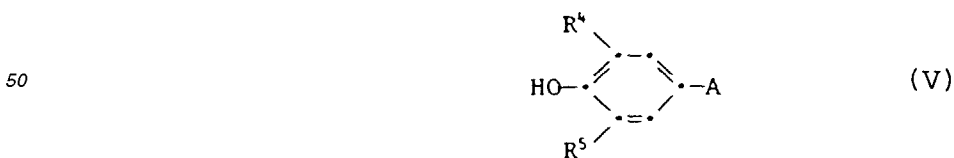
R<sup>2</sup> is phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>alkylphenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>alkoxyphenyl or naphthyl,

R<sup>3</sup> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl, benzyl, allyl, methallyl, phenyl or a group -CH<sub>2</sub>SR<sup>9</sup> wherein R<sup>9</sup> is -H, alkyl having from 1 to 8 carbon atoms, phenyl or cycloalkyl having from 5 to 12 carbon atoms,

R<sup>a</sup> is -H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alkyl, -CH<sub>2</sub>COO(C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>alkyl) or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO(C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>alkyl), and

R<sup>b</sup> and R<sup>c</sup>, each independently of the other, are -H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alkyl or C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>phenylalkyl, and

D) at least one compound from the series of the cyclic sterically hindered amines, the acyclic sterically hindered amines and the phenols of general formula V



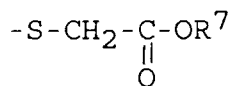
wherein

R<sup>4</sup> is H, alkyl having from 1 to 24 carbon atoms, cycloalkyl having from 5 to 12 carbon atoms, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl-substituted cycloalkyl having from 5 to 12 carbon atoms, phenyl or -CH<sub>2</sub>-S-R<sup>10</sup>,

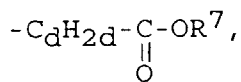
R<sup>5</sup> is alkyl having from 1 to 24 carbon atoms, cycloalkyl having from 5 to 12 carbon atoms, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl-

EP 0 432 089 B1

substituted cycloalkyl having from 5 to 12 carbon atoms, phenyl or  $-\text{CH}_2\text{-S-R}^{10}$ , and  
 A is  $-\text{H}$ , alkyl having from 1 to 24 carbon atoms,  $-\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{-N-(R')}(R'')$ ,  $-\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{-S}_z\text{-Y}$ ,

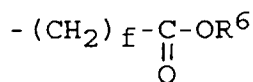


or

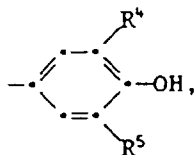


and

Y is  $-\text{H}$ , alkyl having from 1 to 18 carbon atoms, phenyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ alkyl-substituted phenyl, benzyl,



or, when q is 0,



wherein  $\text{R}^4$  and  $\text{R}^5$  are each as defined above,  $\text{R}'$  and  $\text{R}''$  are identical or different and are  $-\text{H}$  or  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ alkyl, and

f is 1 or 2,

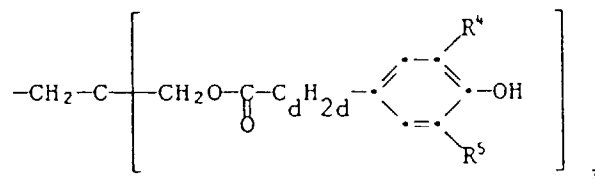
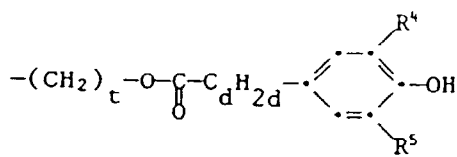
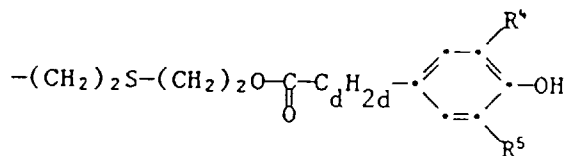
d is 0, 1, 2 or 3,

q is 0, 1, 2 or 3,

z is 1, 2, 3 or 4,

$\text{R}^6$  is  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ alkyl,

$\text{R}^7$  is alkyl having from 1 to 24 carbon atoms,



or



20 to 31 % by weight

d) one or more of the compounds

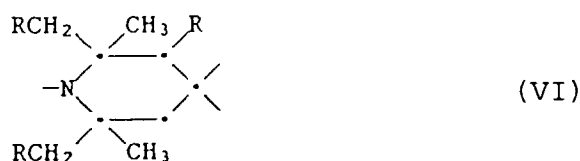
- i) 4-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamine,
- ii) 2,2'- or 2,4'-di-tert-octyldiphenylamine,
- iii) 2,4-di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphenylamine, and

15 to 29 % by weight

e) the compound

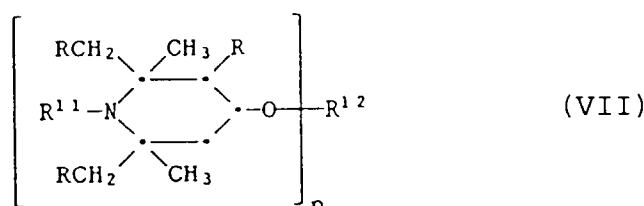
- i) 4,4'-di-tert-octyldiphenylamine or the compounds
- ii) 4,4'-di-tert-octyldiphenylamine and
- iii) 2,4-di-tert-octyl-4'-tert-butyldiphenylamine.

10. A formulation according to claim 1, containing D) at least one compound from the series of the cyclic sterically hindered amines that contains at least one group of formula VI



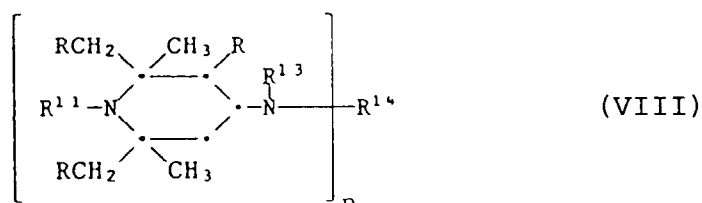
wherein R is hydrogen or methyl.

11. A formulation according to claim 1, containing D) at least one compound from the series of the cyclic sterically hindered amines of formula VII

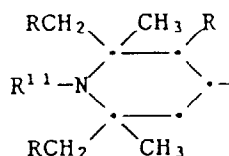


wherein R is hydrogen, R<sup>11</sup> is hydrogen or methyl, n is 2 and R<sup>12</sup> is the diacyl radical of an aliphatic dicarboxylic acid having from 4 to 12 carbon atoms.

12. A formulation according to claim 1, containing D) at least one compound from the series of the cyclic sterically hindered amines of formula VIII

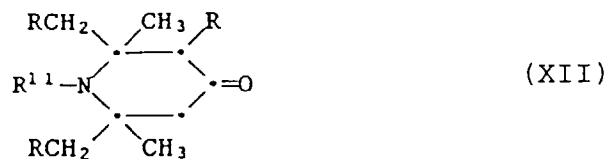


wherein n is 1 or 2, R is hydrogen, R<sup>11</sup> is hydrogen or methyl, R<sup>13</sup> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl or a group of the formula



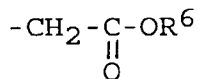
and when n is 1, R<sup>14</sup> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl and when n is 2, R<sup>14</sup> is C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>alkylene.

13. A formulation according to claim 1, containing D) at least one compound from the series of the cyclic sterically hindered amines of formula XII



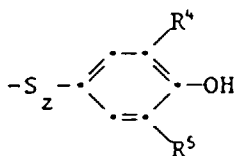
wherein R is hydrogen or methyl and R<sup>11</sup> is hydrogen or methyl.

- 10 **14.** A formulation according to claim 1, containing D) at least one compound from the series of the phenols of formula V wherein A is -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>-S<sub>z</sub>-Y, q is 0 or 1 and z is 1 or 2 and Y is alkyl having from 4 to 18 carbon atoms, phenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>alkyl-substituted phenyl or



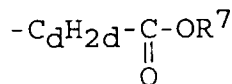
wherein R<sup>6</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alkyl.

- 20 **15.** A formulation according to claim 1, wherein A in the compounds of formula V is

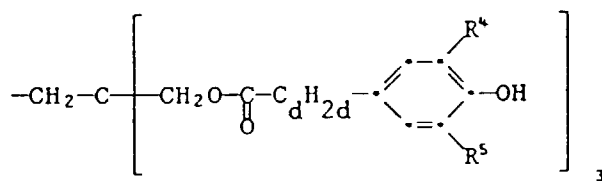
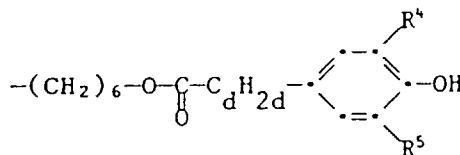
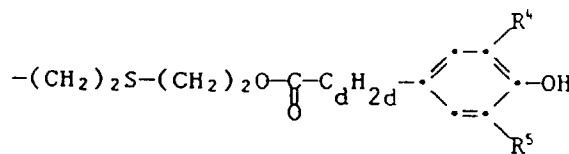


and z is 1 or 2, R<sup>4</sup> is H or C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alkyl and R<sup>5</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl.

- 30 **16.** A formulation according to claim 1, wherein A in the compounds of formula V is

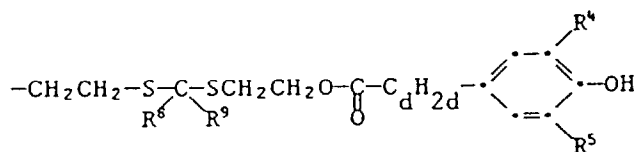


wherein d is 2 or 3 and R<sup>7</sup> is



or

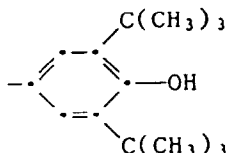
5



10

wherein d is in each case 2 or 3, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are as defined in claim 1 and R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup>, each independently of the other, are -H, C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>alkyl or phenyl or

15



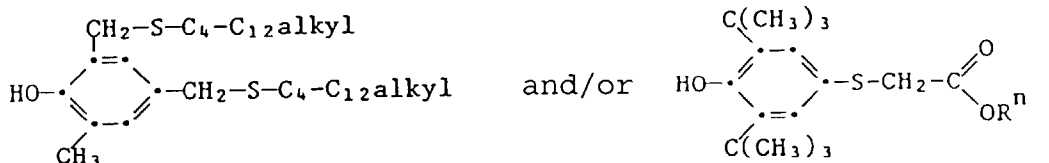
20

17. A formulation according to claim 1, wherein R<sup>4</sup> in formula V is hydrogen or alkyl having from 1 to 4 carbon atoms and R<sup>5</sup> is alkyl having from 1 to 4 carbon atoms.

18. A formulation according to claim 1, wherein R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> in formula V are tert-butyl.

19. A formulation according to claim 1 that comprises as compounds of formula V

25



30

wherein R<sup>n</sup> is C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>alkyl.

35

20. A formulation according to claim 1, comprising as B) O,O-bis-2-ethylhexyl sodium dithiophosphate, O,O-bis-2-ethylhexyl sodium thionophosphate, O,O-bis-2-methylpropyl sodium dithiophosphate, O,O-bis-nonylphenyl sodium dithiophosphate or S-[O,O-bis-2-ethylhexylthiophosphoryl] sodium thioglycolate; as C) a mixture of diphenylamine compounds comprising

40

1 to 5 % by weight	a) diphenylamine,
8 to 18 % by weight	b) 4-tert-butyl-diphenylamine,
21 to 31 % by weight	c) one or more of the compounds

45

i) 4-tert-octyl-diphenylamine,  
 ii) 4,4'-di-tert-butyl-diphenylamine,  
 iii) 2,4,4'-tris-tert-butyl-diphenylamine,

20 to 31 % by weight	d) one or more of the compounds
----------------------	---------------------------------

50

i) 4-tert-butyl-4'-tert-octyl-diphenylamine,  
 ii) 2,2'- or 2,4'-di-tert-octyl-diphenylamine,  
 iii) 2,4-di-tert-butyl-4'-tert-octyl-diphenylamine, and

15 to 29 % by weight	e) the compound
----------------------	-----------------

55

i) 4,4'-di-tert-octyl-diphenylamine or the compounds  
 i) 4,4'-di-tert-octyl-diphenylamine and  
 ii) 2,4-di-tert-octyl-4'-tert-butyl-diphenylamine;

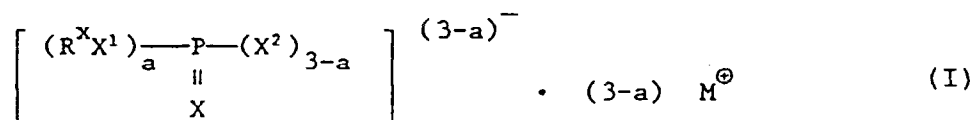
and as D) one of the compounds di(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacate, N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)hexamethylene-1,6-diamine or 2,2-thiodiethylene glycol bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) or pentaerythryl tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate].

- 5 21. A formulation according to claim 1, containing A) a lubricant and from 0.01 to 10 % by weight, based on the formulation, of a mixture of B), C) and D).
- 10 22. A formulation according to claim 21, wherein the mixture of B), C) and D) comprises from 20 to 88 % by weight B), from 10 to 60 % by weight C) and from 2 to 20 % by weight D).
- 15 23. A formulation according to claim 22, wherein the ratio by weight of compounds of series C) to compounds of series D) is 3-5:1.
24. The use of mixtures of B), C) and D) according to claim 1 as anti-oxidants in lubricants.

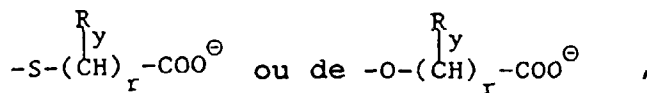
Revendications

1. Composition contenant

- 20 A) un lubrifiant et un mélange  
B) au moins un composé de formule générale I



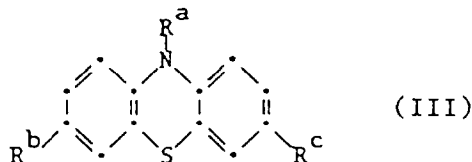
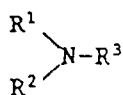
30 dans laquelle X, X<sup>1</sup> et X<sup>2</sup>, indépendamment les uns des autres, représentent l'hydrogène ou le soufre ; ou X<sup>2</sup> a la signification de



40 r = 1 ou 2 et R<sub>y</sub> représentant H ou CH<sub>3</sub> ; dans lesquelles R<sup>x</sup> représente alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> ou alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, qui est interrompu par -O-, -S- et/ou -C(O)O- ; phényle non substitué ou substitué par alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ; cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> ou cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> qui est substitué par alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; ou aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub> ou aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub> qui est interrompu dans le radical alkyle par -O- ou -S-, a vaut 1 ou 2, dans le cas où a est égal à 2, les radicaux R<sup>x</sup> sont identiques ou différents ou deux radicaux R<sup>x</sup> ensemble avec les deux hétéroatomes X<sup>1</sup> et l'atome P auquel ils sont liés forment, par l'intermédiaire d'un groupe diméthylène ou triméthylène ou par l'intermédiaire d'un groupe diméthylène ou triméthylène qui est substitué par au moins un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un cycle à 5 ou 6 chaînons ;

45 et dans laquelle M<sup>⊕</sup> représente Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup> à la condition que lorsque a est égal à 1, il peut y avoir deux radicaux M<sup>⊕</sup> différents,

- C) au moins un composé de la série des amines aromatiques de formules II et III



55 dans lesquelles R<sup>1</sup> représente alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, phényle, (alkyl en C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>)phényle, (alcoxy en C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>)phényle ou naphthyle,

R<sup>2</sup> représente phényle, (alkyl en C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>)phényle, (alcoxy en C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>)phényle ou naphthyle,  
R<sup>3</sup> représente l'hydrogène, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, benzyle, allyle, méthallyle, phényle ou un groupe -CH<sub>2</sub>SR<sup>9</sup>,  
R<sup>9</sup> étant -H, alkyle avec 1 à 8 atomes de carbone, phényle ou cycloalkyle avec 5 à 12 atomes de carbone,

EP 0 432 089 B1

R<sup>a</sup> représente H, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -CH<sub>2</sub>COO(alkyl en C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>) ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO(alkyl en C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>), et R<sup>b</sup> et R<sup>c</sup>, indépendamment l'un de l'autre, représentent -H, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, et

D) au moins un composé de la série des amines cycliques à encombrement stérique, des amines non cycliques à encombrement stérique et des phénols de formule générale V

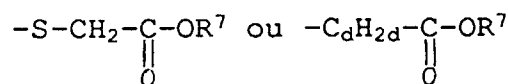


15

R<sup>4</sup> ayant la signification de H, alkyle avec 1 à 24 atomes de carbone, cycloalkyle avec 5 à 12 atomes de carbone, cycloalkyle avec 5 à 12 atomes de carbone substitué par alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, phényle ou -CH<sub>2</sub>-S-R<sup>10</sup>, R<sup>5</sup> ayant la signification d'alkyle avec 1 à 24 atomes de carbone, cycloalkyle avec 5 à 12 atomes de carbone substitué par alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, phényle ou -CH<sub>2</sub>-S-R<sup>10</sup>, et

20

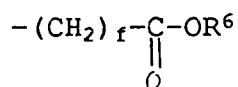
A ayant la signification de -H, alkyle avec 1 à 24 atomes de carbone, -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>-N(R')(R''), -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>-S<sub>z</sub>-Y,



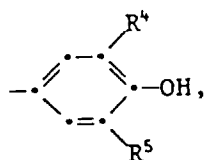
et

25

Y représente -H, alkyle avec 1 à 18 atomes de carbone, phényle, phényle substitué par alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, benzyle,



ou, lorsque q = 0,



40

R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> ayant chaque fois la signification donnée ci-dessus,

R' et R'' sont identiques ou différents et représentent -H ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, et f = 1 ou 2,

d = 0, 1, 2 ou 3,

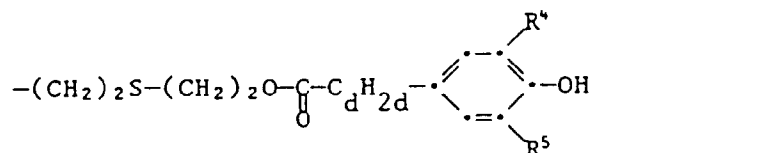
q = 0, 1, 2 ou 3,

z = 1, 2, 3 ou 4,

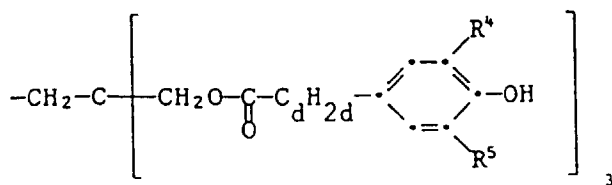
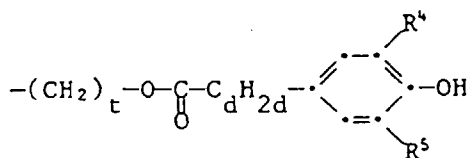
45

R<sup>6</sup> représente alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>,

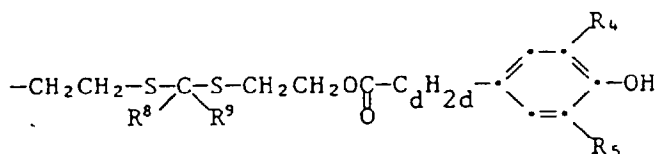
R<sup>7</sup> représente alkyle avec 1 à 24 atomes de carbone,



55



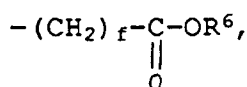
ou



d étant chaque fois = 0, 1, 2 ou 3 et t = 2, 3, 4, 5 ou 6, et R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> ayant chaque fois la signification donnée ci-dessus et

R<sup>8</sup> et R<sup>9</sup>, indépendamment l'un de l'autre, représentent H, alkyle avec 1 à 12 atomes de carbone, phényle ou phényle substitué par 1 ou 2 groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et/ou -OH, ou

R<sup>8</sup> et R<sup>9</sup>, ensemble avec l'atome de carbone qui les relie, forment un groupe cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, et R<sup>10</sup> représente alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, phényle ou



f et R<sup>6</sup> ayant la signification donnée ci-dessus.

2. Composition selon la revendication 1 contenant B) au moins un composé de formule générale I dans lequel X est le soufre, X<sup>1</sup> est l'oxygène, X<sup>2</sup> est le soufre ou l'oxygène, R<sup>x</sup> est alkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> ou phényle substitué par alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, a est le nombre 2 et M<sup>⊕</sup> représente Na<sup>⊕</sup> ou K<sup>⊕</sup>.
3. Composition selon la revendication 2 contenant B) au moins un composé de formule générale I dans lequel M signifie Na.
4. Composition selon la revendication 1 contenant B) au moins un composé O,O-bis-éthylhexyl-dithiophosphate de sodium, O,O-bis-2-éthylhexyl-thionophosphate de sodium, O,O-bis-2-méthylpropyl-dithiophosphate de sodium, O,O-bis-nonylphényl-dithiophosphate de sodium ou S-[O,O-bis-2-éthylhexyl-thiophosphoryl]-thioglycolate de sodium.
5. Composition selon la revendication 1 contenant C) au moins un composé de la série des amines aromatiques de formules II et III dans lesquelles

R<sup>1</sup> représente alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, cyclohexyle, phényle, (alkyl en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)phényle ou naphthyle,

R<sup>2</sup> représente (alkyl en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)phényle ou phényle,

R<sup>3</sup> représente l'hydrogène, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, benzyle, allyle ou un groupe -CH<sub>2</sub>SR<sup>9</sup>, R<sup>9</sup> représentant -H, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, phényle ou cyclohexyle,

R<sup>a</sup> représente -H, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou -CH<sub>2</sub>COO(alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>), et

R<sup>b</sup> et R<sup>c</sup>, indépendamment l'un de l'autre, représentent -H, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ou phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>.

6. Composition selon la revendication 1 contenant C) au moins un composé de la série des amines aromatiques de

EP 0 432 089 B1

formule II dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, indépendamment l'un de l'autre, représentent phényle ou (alkyl en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>) Phényle et R<sup>3</sup> est l'hydrogène.

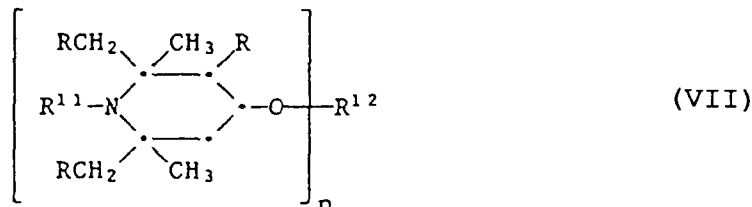
7. Composition selon la revendication 1 contenant C) au moins un composé de la série des amines aromatiques de formule III dans laquelle R<sup>a</sup> est l'hydrogène et R<sup>b</sup> et R<sup>c</sup>, indépendamment l'un de l'autre, représentent -H ou alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>.
8. Composition selon la revendication 1 contenant comme C) la 4,4'-di-tert-octyl-diphénylamine ou la 3,7-di-tert-octyl-phénothiazine ou leur mélange.
9. Composition selon la revendication 1 contenant comme C) un mélange de composés de diphénylamine contenant
- |                    |  |
|--------------------|--|
| 1 à 5 % en poids   | a) Diphénylamine                                     |
| 8 à 18 % en poids  | b) 4-tert-Butyldiphénylamine                         |
| 21 à 31 % en poids | c) un ou plusieurs des composés                      |
|                    | i) 4-tert-Octyldiphénylamine                         |
|                    | ii) 4,4'-Di-tert-butyldiphénylamine                  |
|                    | iii) 2,4,4'-Tris-tert-butyldiphénylamine             |
| 20 à 31 % en poids | d) un ou plusieurs des composés                      |
|                    | i) 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphénylamine           |
|                    | ii) 2,2'- ou 4,4'-Di-tert-octyldiphénylamine         |
|                    | iii) 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphénylamine et |
| 15 à 29 % en poids | e) du composé  |
|                    | i) 4,4'-Di-tert-octyldiphénylamine ou du composé     |
|                    | ii) 4,4'-Di-tert-octyldiphénylamine et               |
|                    | iii) 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyl-diphénylamine.  |

10. Composition selon la revendication 1 contenant comme D) au moins un composé de la série des amines cycliques à encombrement stérique qui contiennent au moins un groupe de formule VI



où R est l'hydrogène ou méthyle.

11. Composition selon la revendication 1 contenant D) au moins un composé de la série des amines cycliques à encombrement stérique qui contiennent au moins un groupe de formule VII

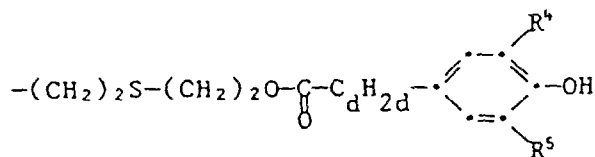


où R est l'hydrogène, R<sup>11</sup> est l'hydrogène ou méthyle n vaut 2 et R<sup>12</sup> est le radical diacyle d'un acide carboxylique aliphatique avec 4 à 12 atomes de carbone.

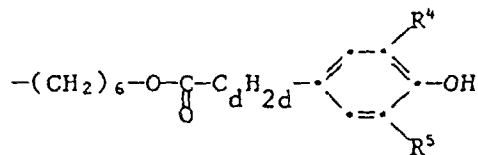
12. Composition selon la revendication 1 contenant D) au moins un composé de la série des amines cycliques à encombrement stérique de formule VIII



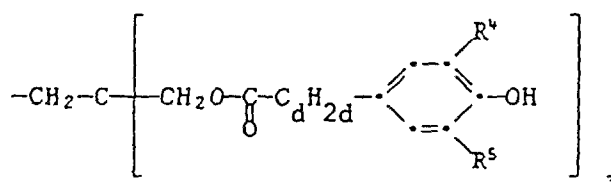
5



10



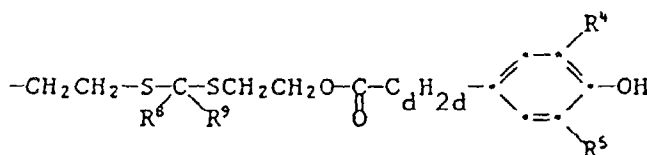
15



20

ou

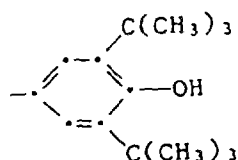
25



30

d étant chaque fois 2 ou 3, R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> ayant la signification donnée à la revendication 1, et R<sup>8</sup> et R<sup>9</sup>, indépendamment l'un de l'autre, représentant H, alkyle avec 1 à 12 atomes de carbone, phényle ou phényle en C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> ou phényle ou

35



40

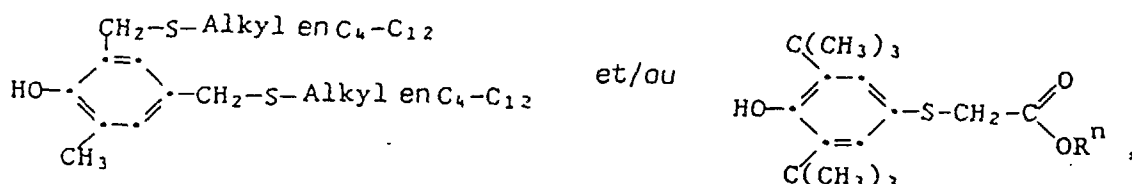
17. Composition selon la revendication 1 où R<sup>4</sup> dans la formule V a la signification d'hydrogène ou d'alkyle avec 1 à 4 atomes de carbone et R<sup>5</sup> a la signification d'alkyle avec 1 à 4 atomes de carbone.

18. Composition selon la revendication 1 où R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> dans la formule V ont la signification de tert-butyle.

45

19. Composition selon la revendication 1 dans laquelle sont contenus en tant que composé de formule V

50



55

dans R<sup>n</sup> = alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>.

20. Composition selon la revendication 1 contenant comme B) O,O-bis-éthylhexyl-dithiophosphate de sodium, O,O-bis-2-éthylhexyl-thiophosphate de sodium, O,O-bis-2-méthylpropyl-dithiophosphate de sodium, O,O-bis-nonyl-phényl-dithiophosphate de sodium ou S-[O,O-bis-2-éthylhexyl-thiophosphoryl]-thioglycolate de sodium, comme

C) un mélange de composés de diphénylamines

- 5  
1 à 5 % en poids a) Diphénylamine  
8 à 18 % en poids b) 4-tert-Butyldiphénylamine  
21 à 31 % en poids c) un ou plusieurs des composés
- 10  
i) 4-tert-Octyldiphénylamine  
ii) 4,4'-Di-tert-butyldiphénylamine  
iii) 2,4,4'-Tris-tert-butyldiphénylamine
- 15  
20 à 31 % en poids d) un ou plusieurs des composés
- i) 4-tert-Butyl-4'-tert-octyldiphénylamine  
ii) 2,2'- ou 4,4'-Di-tert-octyldiphénylamine  
iii) 2,4-Di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphénylamine et
- 20  
15 à 29 % en poids e) du composé
- i) 4,4'-Di-tert-octyldiphénylamine ou du composé  
ii) 2,4-Di-tert-octyl-4'-tert-butyldiphénylamine.

25 et comme D) un des composé sébacate de di-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yle), N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yl)-hexaméthylène-1,6-diamine ou bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate) de 2,2-thiodiéthylène-glycol ou tétrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phényl)-propionate] de pentaérythritol.

- 30 **21.** Composition selon la revendication 1, contenant A) un lubrifiant et de 0,01 à 10 % en poids par rapport à la composition d'un mélange de B), C) et D).
- 22.** Composition selon la revendication 21, dans laquelle le mélange de B), C) et D) est contenu dans une quantité de 20 à 88 % en poids de B), de 10 à 60 % en poids de C) et de 2 à 20 % en poids de D).
- 35 **23.** Composition selon la revendication 22, dans laquelle le rapport pondéral des composés de la série C) aux composés de la série D) est de 3-5:1.
- 24.** Utilisation des mélanges de B), C) et D) selon la revendication 1 en tant qu'anti-oxydants dans des lubrifiants.

40

45

50

55