



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
24.03.93 Bulletin 93/12

⑤① Int. Cl.⁵ : **C10M 133/12**, C10M 133/14,
C10M 133/16, C10M 133/22,
C10M 133/38, C10M 135/20,
C10M 135/36

②① Numéro de dépôt : **89403355.4**

②② Date de dépôt : **05.12.89**

⑤④ **Additifs azotes à effet antioxydant et compositions lubrifiantes renfermant lesdits additifs.**

③⑩ Priorité : **05.12.88 FR 8815913**

⑦③ Titulaire : **ELF ANTAR FRANCE**
Tour Elf 2, Place de la Coupole La Défense 6
F-92400 Courbevoie (FR)

④③ Date de publication de la demande :
11.07.90 Bulletin 90/28

⑦② Inventeur : **Germanaud, Laurent**
Route de Lafayette Valentin le Fayet
F-38540 Heyrieux (FR)
Inventeur : **Azarin, Patrick**
Lotissement Joly La Plaine
F-69440 Mornant (FR)

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
24.03.93 Bulletin 93/12

Inventeur : **Turello, Patrick**
Bât. E - Le Grillon Chemin de Chantegrillet
F-69400 Francheville (FR)

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE FR GB IT NL

⑤⑥ Documents cités :
EP-A- 0 149 422
WO-A-88/02007
FR-A- 917 987
FR-A- 2 140 646
GB-A- 672 875
GB-A- 684 640
US-A- 3 402 200
US-A- 3 647 694
US-A- 4 116 875
US-A- 4 247 300

⑦④ Mandataire : **Boillot, Marc**
Elf Aquitaine Production Département
Propriété Industrielle Tour Elf Cédex 45
F-92078 Paris La Défense (FR)

EP 0 377 358 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne la préparation de nouveaux additifs inhibiteurs d'oxydation et leur utilisation dans les compositions lubrifiantes. On sait que les huiles lubrifiantes et en particulier les huiles pour carter destinées aux moteurs à combustion interne, renferment des additifs variés servant à améliorer leurs performances. Certains de ces additifs sont utilisés pour protéger l'huile contre l'oxydation provoquée par les températures élevées ou par certains ions métalliques dispersés dans l'huile.

Cette dégradation du lubrifiant est liée à la décomposition thermique et oxydative de l'huile et des additifs. Elle donne lieu à la formation et au dépôt de substances charbonneuses sur les parois du piston. Si ces dépôts deviennent trop importants, ils peuvent initier un gommage ou un grippage du piston et augmenter l'usure des pièces métalliques en mouvement. Il est donc important de limiter au mieux la dégradation des lubrifiants en utilisant des additifs antioxydants efficaces à des concentrations économiquement raisonnables.

La protection des lubrifiants par divers additifs organiques est largement décrite. On distingue en général ces composés selon leur mode d'action, d'une part les inhibiteurs de radicaux libres (phénols encombrés, amines aromatiques, phénothiazines...), et d'autre part les produits qui décomposent les hydroperoxydes ou les peroxydes (dithiocarbamates ou dithiophosphates métalliques, phosphites, thioéthers...).

On connaît également les désactivateurs métalliques qui empêchent les ions métalliques présents dans l'huile ou sur les surfaces, d'initier une auto-oxydation de lubrifiant. Ces produits agissent par complexation des métaux.

Parmi tous ces composés les amines aromatiques et plus particulièrement les dérivés de la phénothiazine sont les plus efficaces car ils agissent selon plusieurs mécanismes, décomposition des hydroperoxydes, agents de transfert électronique, chélation des métaux et accepteurs d'oxygène.

Ainsi le brevet US-A-2 781 318 décrit l'utilisation dans les lubrifiants synthétiques d'alkylphénothiazines dont les groupements alkyles sont portés par les carbones aromatiques de la phénothiazine.

Le brevet US-A-3 536 706 mentionne l'utilisation de phénothiazines substituées sur les noyaux aromatiques par des groupements alkyles tertiaires de 4 à 12 atomes de carbone ou par des groupements aryles.

Le brevet US-A-3 803 140 suggère l'utilisation de dérivés téralcylés des N-alkyl ou N-alkényl phénothiazines. Néanmoins les dérivés téralcylés des phénothiazines non substituées sur l'azote sont préférés.

Le brevet US-A-3 344 068 décrit l'utilisation d'antioxydants dérivés d'amines aromatiques dans les lubrifiants synthétiques à base d'esters. Ces additifs peuvent être des N-alkylphénothiazines substituées sur des noyaux aromatiques par au moins un groupement alkyle.

Le brevet US-A-3 376 224 revendique des antioxydants dérivés de la phénothiazine substitués par un groupe alcoxyméthyle sur l'atome d'azote.

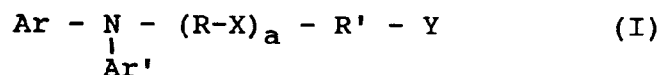
La demande de brevet WO-A-88 02007 décrit la préparation et l'utilisation de N-alkylthioalkylphénothiazines obtenues par condensation d'une phénothiazine et d'un alkylthioalkanol. La présence d'un atome de soufre renforce le pouvoir antioxydant de la phénothiazine ainsi substituée.

Nous avons trouvé que les propriétés des additifs antioxydants comportant un azote aromatique pouvaient être améliorée par la présence d'une chaîne aminoalkylée.

La solubilité de ces additifs dans les lubrifiants d'origine synthétique ou minérale est considérablement améliorée.

La présence d'une fonction amine permet d'introduire d'autres fonctions dans la molécule pour renforcer son pouvoir antioxydant ou lui conférer d'autres propriétés utiles.

Les additifs antioxydants renfermant un azote aromatique, selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale :



où:

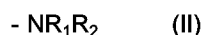
- Ar et Ar' sont reliés entre eux pour former avec l'azote auquel ils sont rattachés une structure hétérocyclique aromatique choisie dans le groupe formé par la phénothiazine, l'imidazole, le benzimidazole, le triazole ou le benzotriazole

- R et R' identiques ou différents représentent un radical alkylène, linéaire ou ramifié en C₂ à C₁₈, de préférence en C₂ à C₆ et avantageusement en C₃, éventuellement substitué par un halogène ou un groupe -OH ou -NH₂

- X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe -NH-

- a est un nombre entier entre 0 et 5 et de préférence entre 0 et 2,

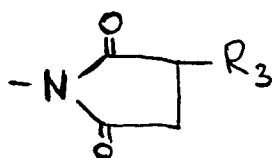
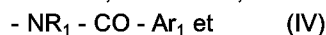
- y est choisi dans le groupe formé par



où R_1 et R_2 , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alkényle, cycloalkyle ou arylalkyle en C_1 à C_{12}



où: Ar_1 est un radical aryle renfermant au moins un groupement phénolique choisi dans le groupe formé par le phénol, le terbutylphénol, le diterbutyl-2,4-phénol, le diteramyl-2,4-phénol, le diterbutylparacrésol, le dodécylphénol, le dodécylphénol sulfurisé, le catéchol, le bêtanaphtol ou le résorcinol,



(V)

où R_3 représente un atome d'hydrogène ou avantageusement un oligomère d'une oléfine en C_2 à C_5 dont la masse moléculaire est comprise entre 500 et 3000 et de préférence entre 800 et 1500.

On utilise de préférence des dérivés de la phénothiazine.

Ar et Ar' peuvent être substitués par des radicaux alkyle ou aryle, de préférence en C_1 à C_{12} ou par des groupes hydroxyle, alkoxy, alkylthio ou bien un halogène.

R_1 et R_2 représentent avantageusement un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4 .

Selon un autre aspect de l'invention R_1 est un atome d'hydrogène et R_2 représente un radical arylalkyle, de formule générale $-CH_2 - Ar_1$ où Ar_1 a la signification précitée.

L'introduction du groupement phénolique Ar_1 renforce le pouvoir antioxydant de l'additif. On utilise de préférence le diterbutyl-2,6-phénol ou le dodécylphénol sulfurisé.

Ces additifs peuvent être préparés par toute méthode connue.

On obtient, par exemple, les additifs où $Y = - NR_1R_2$ par alkylation de la phénothiazine, de l'imidazole, du benzimidazole, du triazole ou du benzotriazole. L'utilisation d'autres hétérocycles peut être envisagée, à condition que l'hétérocycle comporte un atome d'azote pouvant être alkylé.

L'acrylamide, le chloroacétamide, l'iodoacétamide, l'acrylonitrile ou le chloro-3-propionitrile sont de bons réactifs d'alkylation. La réaction d'alkylation est suivie de l'hydrogénation des groupes nitrile ou amide.

On peut par exemple condenser la phénothiazine avec l'acrylonitrile dans les conditions de cyanoéthylolation avec une quantité d'acrylonitrile supérieure à la quantité théorique en présence d'un catalyseur alcalin tel que le Triton B (hydroxyde de benzyltriméthylammonium) en solution méthanolique tel que le décrit N.L. SMITH (J. Org. Chem. 15, 1129, 1950). L'intermédiaire est ensuite réduit en N-aminopropylphénothiazine, par hydrogénation catalytique dans un autoclave sous pression d'hydrogène et d'ammoniac. Si $a > 1$ plusieurs réactions successives sont nécessaires.

Une autre méthode consiste à faire réagir un époxyde, comme l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène avec l'azote aromatique, suivie d'une aminolyse de l'intermédiaire alcool par traitement à l'ammoniac ou par une amine de formule générale R_1-NH-R_2 où R_1 et R_2 ont la signification précitée.

Il est bien entendu possible d'obtenir des composés où $a > 1$ par réactions successives avec plusieurs molécules d'époxydes, ou mélanges d'époxydes.

Si R_2 est un radical arylalkyle renfermant au moins un OH phénolique, on utilise avantageusement la réaction de Mannich pour sa synthèse.

La base de Mannich est obtenue par la réaction d'un composé de formule générale (I) où $Y = -N R_1R_2$ et où au moins un des groupes R_1 ou R_2 est un atome d'hydrogène avec un phénol ayant au moins un hydrogène actif dans sa molécule et un aldéhyde.

On utilise des alkylaldéhydes linéaires ou cycliques ou bien un aldéhyde aromatique, mais de préférence la formaldéhyde ou ses dérivés comme le paraformaldéhyde, l'acétaldéhyde ou le propionaldéhyde.

Parmi les phénols on utilisera avantageusement le diterbutyl-2,6-phénol ou le dodécylphénol sulfurisé.

La base de Mannich est généralement obtenue par addition de 0,8 à 1,5 mole, de préférence 1,2 mole d'aldéhyde, de 0,8 à 2,5, de préférence 1 mole de composé de formule (I) à une mole de phénol.

La réaction est effectuée sous agitation sous une atmosphère de gaz inerte tel que l'azote, à une température comprise entre 60 et 130°C et de préférence autour de 100°C, pendant une durée comprise entre 2 à 10 heures.

On opère généralement en présence d'un solvant polaire comme l'isopropanol ou encore un solvant aro-

matique comme le toluène ou les xylènes. L'eau formée au cours de la réaction est éliminée par entraînement azéotropique.

Après la réaction, il suffit d'éliminer le solvant pour recueillir la base de Mannich qui peut être directement utilisée dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention.

5 Les composés à fonction oxaldine ou base de SCHIFF ($Y = -N=CH-Ar_1$) sont obtenus par réaction d'aldéhydes de formule générale Ar_1-CHO avec des composés de formule générale (I) où $Y = NR_1R_2$ et R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène.

Le composé Ar_1-CHO est le salicylaldéhyde, le terbutylsalicylaldéhyde, le diterbutyl-3-5-hydroxy-4-benzaldéhyde ou le diterbutyl-3,5-hydroxy-4-phényl-3-propionaldéhyde.

10 Les composés à fonction amide ($Y = -NR_1-CO-Ar_1$) sont obtenues par réaction d'un acide de formule générale Ar_1-CO_2H avec des composés de formule générale (I) où $Y = NR_1R_2$ et au moins un des groupes R_1 et R_2 représente un atome d'hydrogène.

Le composé Ar_1-CO_2H est l'acide salicylique, l'acide terbutylsalicylique, l'acide diterbutyl-3,5-hydroxy-4-phényl-3-propionique.

15 La formation des bases de SCHIFF ou des amides à lieu généralement par chauffage des réactifs dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites pour l'obtention des bases de MANNICH.

Les composés à fonction imide,



sont obtenus par réaction d'un dérivé de l'anhydride succinique avec un composé de formule générale (I) où $Y = NR_1R_2$ et R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène.

25 L'introduction de la fonction imide dans la molécule confère des propriétés dispersantes aux additifs selon l'invention.

L'anhydride succinique utilisé est en général substitué par un groupe alkyle, de préférence un oligomère.

30 L'oligomère provient de l'oligomérisation d'une oléfine en C_2 à C_6 . Il a une masse moléculaire comprise entre 500 et 3000, et de préférence entre 800 et 1500. L'oligomère comporte une insaturation résiduelle et réagit avec l'anhydride maléique pour donner l'anhydride succinique substitué.

35 On opère généralement en condensant 0,5 à 1,5 mole de préférence 1 mole de composé de formule (I) par mole d'anhydride dans un solvant organique tel que le toluène ou les xylènes, capable d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction par entraînement azéotropique. La réaction donne lieu à la formation de fonctions amides et imides.

Après la réaction, il suffit d'éliminer le solvant pour recueillir l'additif utilisable dans les compositions lubrifiantes de l'invention

40 L'additif peut être incorporé dans les huiles lubrifiantes naturelles ou synthétiques ou bien dans des mélanges de telles huiles. A titre d'exemple on peut citer des huiles minérales ordinaires ou raffinées de composition paraffinique ou naphthénique et les huiles hydrosolubles. Les huiles synthétiques, comme le polybutène, les alkylbenzènes tel que les dinonylbenzènes et le tétradécylbenzène, les éthers ou esters de polypropylène glycols, les esters d'acides polycarboxyliques tels que l'adipate de méthyle et l'heptanoate de pentaérythritol, les huiles de silicone telles que les polysiloxanes, les esters totaux ou partiels de l'acide phosphorique notamment le tricrésylphosphate et les acides alkylphosphoriques conviennent également.

45 La concentration des additifs selon l'invention dans les compositions lubrifiantes prêtes à l'emploi est généralement de l'ordre de 0,01 à 10% poids et de préférence de 0,1 à 2,5% poids.

Il est possible d'associer les composés antioxydants selon l'invention avec d'autres additifs usuels des lubrifiants comme des inhibiteurs de corrosion, des détergents et des additifs antiusure, dispersant et anti-mousse.

50 Les compositions lubrifiantes renfermant le composé antioxydant selon l'invention sont utilisables notamment comme huiles pour carters destinées aux moteurs à combustion interne, comme huiles pour carter de pont, comme huiles pour engrenage et pour faciliter l'usinage des métaux.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

55 EXEMPLE 1 (préparation de la N(aminopropyl) phénothiazine).

Dans un réacteur contenant 100g (0,5 mole) de phénothiazine et 530g (10 moles) d'acrylonitrile, et refroidi à une température inférieure à 10°C, on ajoute goutte à goutte 2,5ml d'une solution méthanolique à 40% d'hy-

droxyde de benzyltriméthyl ammonium. L'ensemble est chauffé à 80°C pendant 1 heure 30mn. L'excès d'acrylonitrile est ensuite éliminé par distillation sous vide. Le solide est isolé et recristallisé deux fois dans l'acétone. Le phénothiazinyl-10 propionitrile est obtenu avec un rendement de 66% (83,9g, F=156-157°C).

5 50,6g de ce nitrile sont placés dans un appareillage Soxhlet et sont extraits en continu par 1000ml d'éther éthylique contenant 16g d'hydrure de lithium et d'aluminium. Après 72 heures de réaction la solution éthérée est traitée successivement par 16ml d'eau, 12ml de soude à 25% et deux fois 50ml d'eau. Après filtration des sels insolubles, la N-aminopropylphénothiazine est obtenue après séchage et distillation de l'éther (Rt=70%).

EXEMPLE II (base de Mannich avec le diterbutyl-2-6-phénol).

10

Dans un réacteur de 250ml on introduit sous agitation 2,56g (0,01 mole) de N-aminopropylphénothiazine et 1,96g (0,01 mole) de diterbutyl-2,6-phénol et 100ml d'éthanol. On laisse sous agitation pendant 10 minutes à température ambiante, puis on ajoute 0,33g (0,011 mole) de paraformaldéhyde. L'ensemble est porté à reflux pendant 24 heures puis laissé à température ambiante pendant encore 96 heures. Le solide est séparé par

15

EXEMPLE III (base de Mannich avec le dodécylphénol sulfuré).

20 a) Dans un réacteur contenant 500g de dodécylphénol, on introduit sous agitation, sous atmosphère d'azote et en maintenant la température entre 20 et 30°C, 141,5g de S₂Cl₂ en une heure environ. Après addition complète, le mélange est chauffé 1 heure à 150°C, puis 1 heure à 180°C et 1 heure à 200°C en maintenant un courant d'azote pour éliminer le chlorure d'hydrogène. On laisse refroidir sous agitation, en maintenant un léger courant d'azote (Le produit obtenu a une teneur en soufre de 10,3%).

25 b) Dans un réacteur de 250ml on introduit sous agitation 2,56g (0,01 mole) de N-aminopropylphénothiazine, 2,93g (0,005 mole) de dodécylphénol sulfuré (IIIa) et 200ml d'éthanol. On laisse 5 minutes à température ambiante sous agitation puis on additionne 0,33g de paraformaldéhyde et on porte à reflux 8 h. L'eau formée est éliminée avec le solvant au fur et à mesure de sa formation, on laisse ensuite refroidir. Après 2 jours à température ambiante, le précipité obtenu est filtré puis dissous dans le dichlorométhane. Après filtration et élimination du solvant, on recueille 1,3g d'une poudre marron.

30 Par spectroscopie IR on vérifie la présence de la bande d'adsorption du doublet de l'azote à 3300cm⁻¹ caractéristique du produit attendu.

EXEMPLE IV

35 On chauffe à reflux sous agitation 20g (0,1 mole) de phénothiazine et 4,1g d'amidure de sodium dans 200ml de toluène. Au bout d'une heure on verse cette solution préalablement refroidie dans 250ml de bis(chloro-2-éthoxy)-1,2 éthane. On chauffe l'ensemble à reflux pendant 4 heures. On évapore le toluène et l'excès de di(chloro-2-éthoxy)-1,2 éthane.

40 Le résidu est repris avec 200ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 30% et 100ml de méthanol et l'ensemble est maintenu à 60°C pendant 72 heures. On élimine l'alcool et on extrait le produit avec deux fois 150ml de toluène. La phase organique est lavée avec deux fois 50ml d'eau et séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant on récupère un produit composé principalement par l'(amino-2-éthoxy)-2-(phénothiazinyl-2-éthoxy) éthane.

45 EXEMPLE V

Dans cet exemple on évalue la stabilité à l'oxydation de compositions lubrifiantes contenant un additif de l'invention. Les essais sont réalisés à 160°C, en utilisant une bombe pressurisée à l'oxygène en présence d'un catalyseur métallique, d'un catalyseur carburant et d'eau de façon à simuler en partie, les conditions auxquelles

50

l'huile peut être soumise dans un moteur à essence.

Le catalyseur métallique est un mélange de naphthénates solubles de Pb, Cu, Fe, Mn et Sn.

La stabilité à l'oxydation des lubrifiants est appréciée par la mesure du temps d'induction, c'est-à-dire l'intervalle de temps entre le début de l'essai et la chute rapide de la pression dans la bombe.

55 Plus ce temps d'induction est élevé, plus les additifs antioxydants entrant dans la composition des lubrifiants sont efficaces.

TABLEAU I

	Temps d'induction (min)
Lubrifiant de référence = A	113
A + 0,3 % additif exemple I	131
A + 0,5 % additif exemple I	185
A + 0,5 % additif exemple II	140
A + 1 % additif exemple II	172
A + 1 % additif exemple III	168
A + 0,5 % additif exemple IV	137

A = Lubrifiant ELF grade 15 W 30 sans additif
antioxydant type amine aromatique.

Revendications

1. Additifs aux huiles lubrifiantes à effet antioxydant comportant un azote aromatique caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale



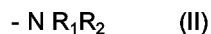
où:

- Ar et Ar' sont reliés entre eux pour former avec l'azote auquel ils sont rattachés une structure hétérocyclique aromatique choisi dans le groupe formé par la phénothiazine, l'imidazole, le benzimidazole, le triazole ou le benzotriazole

- R et R' identiques ou différents représentent un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₂ à C₁₈, éventuellement substitué par un halogène ou un groupe - OH ou - NH₂

- X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe - NH - , et

- a est un nombre entier entre 0 et 5 et Y est choisi dans le groupe formé par



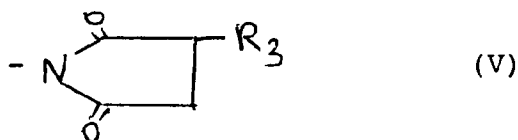
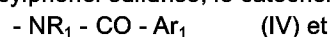
où:

- R₁ et R₂ identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alkényle, cycloalkyle ou arylalkyle en C₁ à C₁₂,



où:

- Ar₁ est un radical aryle renfermant au moins un groupement phénolique, choisi dans le groupe formé par le phénol, le p-terbutylphénol, le diterbutyl-2,4-phénol, le diteramyl-2,4-phénol, le diterbutylpara-crésol, le dodécylphénol, le dodécylphénol sulfurisé, le catéchol, le bêta-naphtol ou le résorcinol



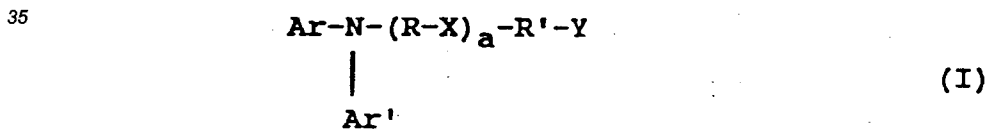
où:

- R₃ est un atome d'hydrogène ou un oligomère d'une oléfine en C₂ à C₅ dont la masse moléculaire est comprise entre 500 et 3000 et de préférence entre 800 et 1500.

- 5 2. Additifs selon la revendication 1 caractérisés en ce que R et R' identiques ou différents représentent un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₂ à C₆, avantageusement en C₃.
3. Additifs selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que a est un nombre entier entre 0 et 2.
- 10 4. Additifs selon la revendication 1 caractérisés en ce que R₁ et R₂ identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁ à C₄.
5. Additifs selon la revendication 1, caractérisés en ce que R₁ représente un atome d'hydrogène et R₂ représente un radical arylalkyl de formule générale - CH₂- Ar₁.
- 15 6. Additifs selon la revendication 5 caractérisés en ce que le radical aryle Ar₁ est le diterbutyl 2,4-phénol, ou le dodécylphénol sulfuré.
7. Additifs selon la revendication 1 caractérisés en ce que la structure hétérocyclique aromatique est la phénothiazine.
- 20 8. Composition lubrifiante caractérisée en ce qu'elle renferme une huile lubrifiante naturelle ou synthétique et 0,01 à 10% poids et de préférence 0,1 à 2,5% poids d'un additif selon l'une des revendications 1 à 7.
- 25 9. Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce qu'elle renferme d'autres additifs usuels des lubrifiants comme des inhibiteurs de corrosion, les détergents et les additifs antiusure, dispersant et anti-mousse.

Patentansprüche

- 30 1. Aromatischen Stickstoff enthaltende Additive mit Antioxidanzwirkung für Schmieröle, dadurch **gekennzeichnet**, daß sie die allgemeine Formel besitzen:



40 worin Ar und Ar' miteinander verbunden sind, wobei sich mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, eine heterocyclische aromatische Struktur ergibt, die ausgewählt ist unter Phenothiazin, Imidazol, Benzimidazol, Triazol oder Benzotriazol,

- R und R', die gleich oder verschieden sein können, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, der eventuell mit einem Halogen oder einer OH- oder NH₂-Gruppe substituiert ist,

45 - X ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine -NH-Gruppe darstellt und

- a eine ganze Zahl zwischen 0 und 5 ist und Y ausgewählt wird unter:

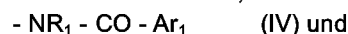


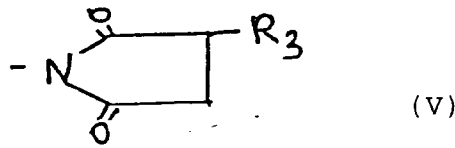
50 worin R₁ und R₂ die gleich oder verschieden sein können, ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellen,



worin Ar₁ ein Arylrest ist, der mindestens eine phenolische Gruppe enthält und ausgewählt wird unter Phenol, p-t.-butylphenol,

55 2,4-Di-t.-butylphenol, 2,4-Di-t.-amylphenol, Di-t.-butylparacresol, Dodecylphenol, sulfuriertem Dodecylphenol, Catechol, β-Naphthol oder Resorcinol,





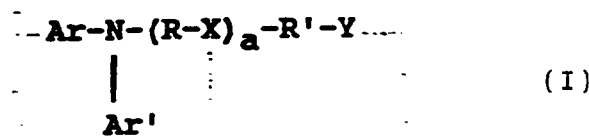
worin - R₃ ein Wasserstoffatom oder ein Oligomer eines Olefins mit zwei bis fünf Kohlenstoffatomen, dessen Molekülmasse zwischen 500 und 3000 und vorzugsweise zwischen 800 und 1500 liegt.

- 10
2. Additive nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R und R', die gleich oder verschieden sein können, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorteilhaft mit drei Kohlenstoffatomen, darstellen.
- 15
3. Additive nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß a eine ganze Zahl zwischen 0 und 2 ist.
- 20
4. Additive nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ und R₂, die gleich oder verschieden sein können, ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen.
- 25
5. Additive nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß daß R₁ ein Wasserstoffatom und R₂ einen Arylalkylrest der allgemeinen Formel - CH₂ - Ar₁ darstellen.
- 30
6. Additive nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Arylradikal Ar₁ 2,4-Di-t.-butylphenol oder sulfurisiertes Dodecylphenol ist.
7. Additive nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische aromatische Struktur Phenothiazin ist.
- 35
8. Schmiermittelzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein natürliches oder synthetisches Schmieröl und 0,01 bis 10 Masse-% und vorzugsweise 0,1 bis 2,5 Masse-% eines Additivs nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.
- 40
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie andere übliche Schmiermitteladditive, wie Korrosionsinhibitoren, Detergenzien, Antiverschleißmittel, Dispergiermittel und Antischaummittel enthält.

45

Claims

- 50
1. Additives to lubricating oils having an anti-oxidant effect comprising an aromatic nitrogen, characterised in that they correspond to the general formula

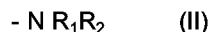


wherein:

Ar and Ar' are connected to one another so as to form with the nitrogen to which they are linked an aro-

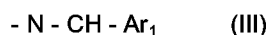
matic heterocyclic structure selected from the group comprising phenothiazine, imidazole, benzimidazole, triazole or benzotriazole;

- R and R', which may be identical or different, represent a C₂ to C₁₈ linear or branched alkylene radical, optionally substituted by a halogen or a -OH or -NH₂ group;
- X represents an oxygen or sulphur atom or a -NH - group; and
- a is an integer between 0 and 5 and Y is selected from the group formed by



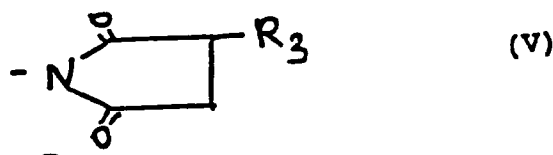
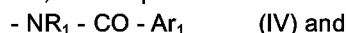
wherein:

R₁ and R₂, which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a C₁ to C₁₂ alkyl, alkenyl, cycloalkyl or arylalkyl radical;



wherein:

Ar₁ is an aryl radical containing at least one phenolic group selected from the group comprising phenol, p-terbutylphenol, diterbutyl-2,4-phenol, diteramyl-2,4-phenol, diterbutyl-paracresol, dodecylphenol, sulphurised dodecylphenol, catechol, beta-naphthol or resorcinol



wherein:

R₃ is a hydrogen atom or an oligomer of a C₂ to C₅ olefin of which the molecular weight is between 500 and 3000 and is preferably between 800 and 1500.

2. Additives according to Claim 1, characterised in that R and R', which may be identical or different, represent a C₁₂ to C₆, advantageously a C₃, linear or branched alkylene radical.
3. Additives according to Claim 1 or 2, characterised in that a is an integer between 0 and 2.
4. Additives according to Claim 1, characterised in that R₁ and R₂, which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a C₁ to C₄ alkyl radical.
5. Additives according to Claim 1, characterised in that R₁ represents a hydrogen atom and R₂ represents an aryl alkyl radical having the general formula -CH₂-Ar₁.
6. Additives according to Claim 5, characterised in that the aryl radical Ar₁ is diterbutyl 2,4-phenol or sulphurised dodecylphenol.
7. Additives according to Claim 1, characterised in that the aromatic heterocyclic structure is phenothiazine.
8. Lubricating composition characterised in that it contains a natural or synthetic lubricating oil and 0.01 to 10 weight %, preferably 0.1 to 2.5 weight %, of an additive according to any one of Claims 1 to 7.
9. Composition according to Claim 8, characterised in that it comprises further additives conventional in lubricants such as corrosion inhibitors, detergents and anti-wear, dispersant and anti-foaming additives.