



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 12 026 T2** 2006.09.28

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 298 190 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 12 026.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 078 107.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **30.07.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.09.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C10M 163/00** (2006.01)

C10M 133/56 (2000.01)

C10M 135/12 (2000.01)

C10M 135/18 (2000.01)

C10M 137/10 (2000.01)

C10M 159/18 (2000.01)

C10M 159/20 (2000.01)

C10M 159/22 (2000.01)

C10M 159/24 (2000.01)

C10N 10/12 (2000.01)

C10N 30/06 (2000.01)

(30) Unionspriorität:

01308354 28.09.2001 EP

(73) Patentinhaber:

**Infineum International Ltd., Abingdon,
Oxfordshire, GB**

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**Chambard, Laurent, Faringdon, Oxfordshire SN7
8NQ, GB; Strickland, Keith, Didcot, Oxon OX11
9UY, GB**

(54) Bezeichnung: **Schmiermittelzusammensetzungen für Schiffsdieselmotoren**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Schmierölszusammensetzungen für mit Rückstandsbrennstofföl betriebene Dieselmotoren. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere Schmierölszusammensetzungen, die eine verbesserte Zylinderbüchsenverschleißleistung zeigen.

[0002] In großen Dieselmotoren vom Kreuzkopftyp, die bei Schiffsanwendungen und schweren stationären Anwendungen eingesetzt werden, werden die Zylinder getrennt von den anderen Motorkomponenten geschmiert. Die Zylinder werden auf Vollverlustbasis geschmiert, wobei das Zylinderöl getrennt mittels Schmiervorrichtungen, die um die Zylinderbüchse herum positioniert wird, in Zerstäuberdüsen an jedem Zylinder eingespritzt wird. Das Öl wird mit Pumpen an die Schmiervorrichtungen verteilt, die in modernen Motorkonstruktionen maschinell gesteuert sind, um das Öl direkt auf die Ringe aufzubringen, damit der Ölverlust verringert wird. Die in diesen Motoren auftretenden hohen Beanspruchungen und die Verwendung von Rückstandsbrennstoffen führen zu einem Bedarf an Schmierstoffen mit hoher Reinigungswirkung und Neutralisierungsfähigkeit, obwohl die Öle nur für kurze Zeiträume Wärme- und anderen Belastungen ausgesetzt sind. In diesen Dieselmotoren üblicherweise verwendete Rückstandsbrennstoffe enthalten in der Regel erhebliche Schwefelmengen, die in dem Verbrennungsprozess mit Wasser unter Bildung von Schwefelsäure reagieren, deren Anwesenheit zu Korrosionsverschleiß führt. Bei Zweitaktmotoren für Schiffe können insbesondere Bereiche um die Zylinderbüchsen und Kolbenringe durch die Säure korrodiert und verschlissen werden. Die Fähigkeit, derartiger Korrosion und solchem Verschleiß zu widerstehen, ist daher für Schiffsmotorschmieröle wichtig.

[0003] In der Technik ist die Verwendung spezieller Additive beschrieben, um die gebildete Schwefelsäure zu neutralisieren und dadurch die Zylinderbüchsen und Kolbenringe vor Korrosion und Verschleiß zu schützen.

[0004] Die US-A-4 842 755 offenbart beispielsweise die Verwendung borierter Dispergiermittel und von Zinkdialkyldithiophosphaten in einer Schiffszylinderschmierölszusammensetzung, um für Antiverschleißverhalten in den Bereichen der Zylinderbüchse und der Kolbenringe zu sorgen.

[0005] Die US-A-4 948 522 offenbart Schiffsdieselszylinderschmierstoffe, die boriertes Dispergiermittel und Polybuten und gegebenenfalls Zinkdialkyldithiophosphat und/oder überbasisches Metaldetergens umfassen. Die Schmierstoffe zeigen ein verbessertes Ringverschleiß- und lineares Verschleißverhalten sowie guten Schutz vor Korrosion.

[0006] Die US-A-6 140 280 offenbart Succinimidverbindungen, die Korrosionsbeständigkeit und Verschleißbeständigkeit in Dieselmotoren zeigen. Es wird auch offenbart, dass konventionelle Antiverschleißmittel, wie Zinkdithiophosphate und Molybdändithiocarbamate, als Coadditive verwendet werden können.

[0007] Die WO-A-99/64543 offenbart Zylinderöle mit definierten Merkmalen und flüssiges Polyisobutylen. Die Zylinderöle liefern eine verbesserte Leistung einschließlich Schutz vor Korrosion, Reibung und Verschleiß durch Abrieb.

[0008] Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Schmierölszusammensetzung, die wirksamen Schutz der Zylinderbüchse bietet, insbesondere in den Bereichen des Zylinders, die anfällig für Korrosionsverschleiß sind.

[0009] Gemäß einem ersten Aspekt liefert die vorliegende Erfindung entsprechend eine Schmierölszusammensetzung für einen mit Rückstandsbrennstofföl betriebenen Dieselmotor für Schiffe und stationäre Anwendungen, die:

- (a) ein Öl mit Schmierviskosität in einer größeren Menge,
- (b) eine in Öl lösliche oder in Öl dispergierbare dreikernige Molybdänverbindung in einer geringeren Menge und
- (c) eine Detergensenzusammensetzung umfasst, die ein oder mehrere überbasische Metaldetergentien umfasst,

wobei die Ölszusammensetzung eine TBN von 30 bis 100, gemessen gemäß ASTM D-2896, und eine Viskosität bei 100°C im Bereich von 9 bis 30 mm²s⁻¹, gemessen gemäß ASTM D-445, aufweist.

[0010] Gemäß einem zweiten Aspekt liefert die vorliegende Erfindung die Verwendung der Schmierölszusammensetzung in einem Zweitaktkreuzkopfschiffsdieselmotor, bei dem der Zylinder durch eine Leistungsabgabe von 4000 oder größer, wie beispielsweise 4200 oder größer, bevorzugt 4500 oder größer, bevorzugter im Be-

reich von 4000 bis 6000 kW gekennzeichnet ist.

[0011] Gemäß einem dritten Aspekt liefert die vorliegende Erfindung die Verwendung einer in Öl löslichen oder in Öl dispergierbaren, dreikernigen Molybdänverbindung oder einer Zusammensetzung, wie einer ölhaltigen oder öltartigen Zusammensetzung, die die dreikernige Molybdänverbindung umfasst, zur Verringerung von Korrosionsverschleiß in einer Zylinderbüchse eines mit Rückstandsbrennstofföl betriebenen Dieselmotors, vorzugsweise eines Kreuzkopfschiffsmotors.

[0012] Gemäß einem vierten Aspekt liefert die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Verringerung von Korrosionsverschleiß in einer Zylinderbüchse eines mit Rückstandsbrennstofföl betriebenen Dieselmotors, vorzugsweise eines Kreuzkopfschiffsmotors, bei dem den Wänden des Zylinders eine Schmierölszusammensetzung gemäß dem ersten Aspekt zugeführt wird.

[0013] Gemäß einem fünften Aspekt liefert die vorliegende Erfindung eine Additivzusammensetzung, die

- (a) eine in Öl lösliche oder in Öl dispergierbare, dreikernige Molybdänverbindung,
- (b) ein oder mehrere Co-Additive und
- (c) eine Detergensenzusammensetzung umfasst, die ein oder mehrere überbasische Metalledergergentien umfasst,

wobei die Additivzusammensetzung (a) und (b) in einer Menge enthält, um eine Schmierölszusammensetzung mit einer TBN von 30 bis 100, gemessen gemäß ASTM D-2896, und einer Viskosität bei 100°C im Bereich von 9 bis 30 mm²s⁻¹, gemessen gemäß ASTM D-445, zu liefern, wenn die Schmierölszusammensetzung 5 bis 40 Mass.-% der Additivzusammensetzung enthält.

[0014] In dieser Beschreibung haben die folgenden Begriffe und Ausdrücke die nachfolgend beschriebenen Bedeutungen:

"Größere Menge" bedeutet mehr als 50 Mass.-% der Zusammensetzung, vorzugsweise mehr als 60 Mass.-%, insbesondere mehr als 70 Mass.-% und am meisten bevorzugt mehr als 80 Mass.-%;

"geringere Menge" bedeutet weniger als 50 Mass.-% der Zusammensetzung, vorzugsweise weniger als 40 Mass.-%, insbesondere weniger als 30 Mass.-% und am meisten bevorzugt weniger als 20 Mass.-%, sowohl in Bezug auf das angegebene Additiv als auch in Bezug auf die gesamten Mass.-% aller in dem Schmiermittel vorhandenen Additive, berechnet als aktiver Bestandteil des Additivs oder der Additive;

"aktiver Bestandteil (a.i.)" bezieht sich auf Additivmaterial, das nicht Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel ist.

"Umfasst oder umfassend" oder verwandte Worte bezeichnen die Anwesenheit der angegebenen Merkmale, Schritte, Zahlen oder Komponenten, schließen die Anwesenheit oder Zugabe von einem oder mehreren anderen Merkmalen, Schritten, Zahlen, Komponenten oder Gruppen hiervon jedoch nicht aus;

"TBN" bedeutet Gesamtbasenzahl, gemessen gemäß ASTM D2896;

"in Öl löslich oder in Öl dispergierbar" bedeutet nicht notwendigerweise in Öl in allen Proportionen löslich, auflösbar, mischbar oder suspendierbar. Es bedeutet jedoch ausreichende Löslichkeit oder stabile Dispergierbarkeit, so dass die vorgesehene Wirkung in der Umgebung ausgeübt werden kann, in der das Öl verwendet wird. Die zusätzliche Einbringung anderer Additive kann außerdem die Einbringung höherer Gehalte eines speziellen Additivs ermöglichen, falls gewünscht.

[0015] Es sei darauf hingewiesen, dass die verschiedenen Komponenten der Schmierölszusammensetzung, unverzichtbare sowie optionale und gebräuchliche, unter den Bedingungen der Formulierung, der Lagerung oder des Gebrauchs miteinander reagieren können und dass die Erfindung auch das Produkt liefert, das infolge beliebiger derartiger Reaktion erhältlich ist oder erhalten wird.

[0016] Die Merkmale der Erfindung werden nun anschließend ausführlicher erörtert.

Dieselmotoren

[0017] Dieselsbrennstofföle können allgemein in zwei Hauptkategorien unterteilt werden – Destillate und schwere oder Rückstandsbrennstoffe. Destillate bestehen aus einer oder mehreren Destillatfraktionen.

[0018] Schwere oder Rückstandsbrennstoffe sind Brennstoffe, die mindestens einen Anteil eines Rückstandöls umfassen, d.h. Öl, das übrigbleibt, nachdem die destillierten Fraktionen aus dem nicht-raffinierten Öl entfernt worden sind. Die Zusammensetzung des Rückstandsbrennstoffs variiert mit der Zusammensetzung des Ausgangsöls, üblicherweise eines Rohöls, und variiert auch in Abhängigkeit von den Destillationsbedingungen. Infolge seiner Beschaffenheit hat Rückstandsbrennstofföl jedoch ein hohes Molekulargewicht, enthält sig-

nifikante Schwefelmengen und hat einen hohen Siedepunkt. Der Begriff "Rückstandöl" ist Fachleuten bekannt, er ist gemäß den Standards ISO 8217, ISO RME25 und ISO RME35 definiert.

[0019] Die vorliegende Erfindung ist für große, mit Rückstandbrennstofföl betriebene Dieselmotoren geeignet, wie Dieselmotoren vom Kreuzkopftyp, die in Schiffen und schweren stationären Anwendungen verwendet werden, und jenen vom Tauchkolbentyp, den man bei Schiffsanwendungen findet. Große Dieselmotoren werden hauptsächlich zum Vortrieb von Schiffen und zur Stromerzeugung verwendet. Erfindungsgemäß geeignete Dieselmotoren können auch mit einer Mischung aus Destillat- und Rückstandbrennstoffen betrieben werden.

[0020] Kreuzkopfmotoren sind eher Zweitaktmotoren, während Tauchkolbenmotoren eher Viertaktmotoren sind. Viertakt-Tauchkolbenmotoren können eine Drehzahl von 100 bis 2000, vorzugsweise 300 bis 1800, insbesondere 350 bis 1500 UpM haben, und der Zylinder ist durch eine Leistungsabgabe von 50 bis 10000, vorzugsweise 100 bis 6000, insbesondere 150 bis 5000 kW gekennzeichnet. Zweitakt-Kreuzkopfmotoren können eine Drehzahl von 40 bis 600, vorzugsweise 60 bis 500, wie 80 bis 300 UpM haben, und der Zylinder ist durch eine Leistungsabgabe von 4000 oder größer, wie 4200 oder größer, vorzugsweise 4500 oder größer, insbesondere im Bereich von 4500 bis 6000 kW gekennzeichnet. Die Motoren können beispielsweise ferner 6 bis 12 Zylinder haben, und ihre Gesamtabgabe kann beispielsweise im Bereich von 18000 bis 70000 kW liegen. Die Bohrung des Zylinders kann beispielsweise 850 oder größer, wie 900 oder größer, vorzugsweise im Bereich von 900 bis 1000 cm sein.

[0021] Die erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen sind besonders in Kreuzkopfmotoren, wie Zweitakt-Kreuzkopfmotoren zum Vortrieb von Schiffen und zur stationären Stromerzeugung brauchbar.

Schmierölzusammensetzung

[0022] In Bezug auf jeden Aspekt der vorliegenden Erfindung beträgt die Gesamtbasenzahl (TBN) der Schmierölzusammensetzung, unabhängig von der Viskosität bei 100°C, vorzugsweise 30 bis 95, insbesondere 40 bis 90, noch bevorzugter 65 bis 90.

[0023] In Bezug auf jeden Aspekt der vorliegenden Erfindung beträgt die Viskosität der Schmierölzusammensetzung bei 100°C, unabhängig von der TBN, vorzugsweise 9 bis 25, insbesondere 12 bis 25, bevorzugter 16 bis 25, wie 18 bis 22 mm²s⁻¹.

[0024] In Bezug auf jeden Aspekt der vorliegenden Erfindung beträgt der gemäß ASTM D2270 definierte Viskositätsindex der Schmierölzusammensetzung vorzugsweise mindestens 90, insbesondere mindestens 95, besonders mindestens 100, und liegt beispielsweise im Bereich von 90 bis 110.

[0025] Schmierölzusammensetzungen, die in großen, mit Rückstandbrennstoff betriebenen Dieselmotoren verwendet werden, können während des Gebrauchs mit Rückstandbrennstoff verunreinigt werden, insbesondere in Viertakt-Tauchkolbenmotoren. Die erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen können daher auch Rückstandbrennstofföl enthalten.

[0026] Die erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen sind in der Regel Einbereichsöle, d.h. Zusammensetzungen, die wenig oder keine Viskositätsindexverbesserungseigenschaften zeigen, beispielsweise ein SAE 30, SAE 40, SAE 50 oder höheres Schmiermittel. Erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzungen umfassen daher vorzugsweise kein Viskositätsindexmodifizierungsmittel.

Öl mit Schmierviskosität

[0027] Das Öl mit Schmierviskosität (mitunter als Schmieröl bezeichnet) kann irgendein Öl sein, dass zum Schmieren eines großen Dieselmotors geeignet ist, wie eines Kreuzkopfmotors oder eines Tauchkolbenmotors. Das Schmieröl kann geeigneterweise ein tierisches, pflanzliches oder Mineralöl sein. Das Schmieröl ist geeigneterweise ein von Erdöl abgeleitetes Schmieröl, wie ein Öl auf naphthenischer Basis, paraffinischer Basis oder gemischter Basis. Das Schmieröl kann alternativ ein synthetisches Schmieröl sein. Zu geeigneten synthetischen Schmierölen gehören synthetische Esterschmieröle, wobei die Öle Diester wie Dioctyladipat, Diocetylsebacat und Tridecyladipat oder polymere Kohlenwasserstoffschmieröle wie beispielsweise flüssiges Polysobuten und Poly- α -olefine einschließen. Üblicherweise wird Mineralöl verwendet.

[0028] Eine weitere Klasse von Schmierölen ist hydrierend gecrackte Öle, wobei das Raffinierungsverfahren

die mittleren und schweren Destillatfraktionen in Gegenwart von Wasserstoff bei hohen Temperaturen und mäßigen Drücken weiter abbaut. Hydrierend gecrackte Öle haben in der Regel eine kinematische Viskosität bei 100°C von 2 bis 40, beispielsweise 3 bis 15 mm²s⁻¹, und einen Viskositätsindex, der in der Regel im Bereich von 100 bis 110 liegt, beispielsweise 105 bis 108.

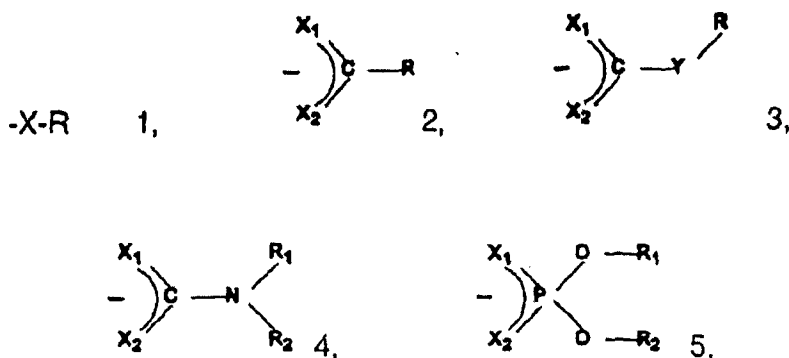
[0029] Der Begriff "Brightstock" bezieht sich, so wie er hierin verwendet wird, auf Basisöle, die lösungsmittel-extrahierte, entasphaltrierte Produkte von Vakuumrückstand sind, die im Allgemeinen eine kinematische Viskosität bei 100°C von 28 bis 36 mm²s⁻¹ haben und, bezogen auf das Gewicht der Schmierölzusammensetzung, typischerweise in einem Anteil von weniger als 30, vorzugsweise weniger als 20, insbesondere weniger als 15, am meisten bevorzugt weniger als 10 wie beispielsweise weniger als 5 Mass.-% verwendet werden.

Dreikernige Molybdänverbindung

[0030] Die Schmierölzusammensetzungen umfassen eine in Öl lösliche oder in Öl dispergierbare dreikernige Molybdänverbindung.

[0031] Die dreikernigen (oder trimeren) Molybdänverbindungen sind insbesondere jene mit der Formel Mo₃S_kL_nQ_z und Mischungen derselben, wobei die L unabhängig ausgewählte Liganden sind, die Organogruppen mit einer ausreichenden Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweisen, um die Verbindung in dem Öl löslich zu machen, n 1 bis 4 ist, k von 4 bis 7 variiert, Q ausgewählt ist aus der Gruppe von neutralen Elektronendonorenverbindungen, wie Wasser, Aminen, Alkoholen, Phosphinen und Ethern, und z im Bereich von 0 bis 5 liegt und nicht-stöchiometrische Werte einschließt. In allen Organogruppen der Liganden sollten insgesamt mindestens 21 Kohlenstoffatome vorhanden sein, wie mindestens 25, mindestens 30 oder mindestens 35 Kohlenstoffatome.

[0032] Die Liganden können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus



und Mischungen derselben, wobei X, X₁, X₂ und Y ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff und Schwefel und wobei R₁, R₂ und R ausgewählt sind aus Wasserstoff und Organogruppen, die gleich oder verschieden sein können. Die Organogruppen sind vorzugsweise Kohlenwasserstoffgruppen wie Alkyl-(in denen z.B. das an den Rest des Liganden gebundene Kohlenstoffatom primär oder sekundär ist), Aryl-, substituierte Aryl- und Ethergruppen. Am meisten bevorzugt hat jeder Ligand die gleiche Kohlenwasserstoffgruppe.

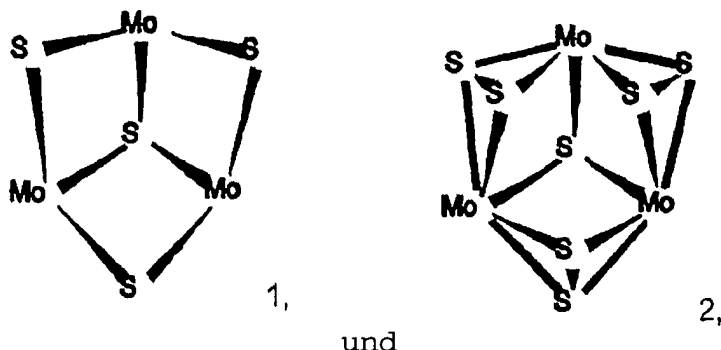
[0033] Der Begriff "Kohlenwasserstoff" bezeichnet, so wie er hierin verwendet wird, einen Substituenten mit direkt an den Rest des Liganden gebundenen Kohlenstoffatomen und hat vorwiegend Kohlenwasserstoffcharakter. Zu solche Substituenten gehören die Folgenden:

1. Kohlenwasserstoffsubstituenten, das heißt aliphatische Substituenten (beispielsweise Alkyl oder Alkenyl), alicyclische (beispielsweise Cycloalkyl oder Cycloalkenyl) Substituenten, aromatisch, aliphatisch und alicyclisch substituierte aromatische Kerne sowie cyclische Substituenten, bei denen der Ring durch einen weiteren Anteil des Liganden geschlossen wird (das bedeutet, dass irgendwelche zwei angegebenen Substituenten zusammen eine alicyclische Gruppe bilden können).
2. Substituierte Kohlenwasserstoffsubstituenten, das heißt jene, die von Kohlenwasserstoffgruppen verschiedene Gruppen enthalten, die den vorwiegenden Kohlenwasserstoffcharakter des Substituenten nicht ändern. Fachleute werden geeignete Gruppen kennen (z.B. Halogen, insbesondere Chlor und Fluor, Amino, Alkoxy, Mercapto, Alkylmercapto, Nitro, Nitroso, Sulfoxy, usw.).

[0034] Es ist wichtig, dass die Organogruppen der Liganden eine ausreichende Zahl von Kohlenstoffatomen haben, um die Verbindung in dem Öl löslich zu machen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome in jeder Gruppe liegt beispielsweise allgemein im Bereich von 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 30 und insbesondere zwischen 4 und

20. Zu bevorzugten Liganden gehören Dialkyldithiophosphat, Alkylxanthat, Carboxylate, Dialkyldithiocarbamat ("dtc") und Mischungen derselben. Am meisten bevorzugt sind die Dialkyldithiocarbamate. Fachleute werden erkennen, dass die Bildung der erfindungsgemäßen Verbindungen eine Auswahl der Liganden mit der passenden Ladung erfordert, um die Ladung des Kerns (wie im Folgenden erörtert) auszugleichen.

[0035] Verbindungen mit der Formel $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ haben kationische Kerne, die von anionischen Liganden umgeben sind, wobei die kationischen Kerne durch Strukturen wie den Folgenden



dargestellt werden, die Nettoladungen von +4 haben. Um diese Kerne löslich zu machen, muss die Gesamtladung von allen Liganden -4 sein. Vier monoanionische Liganden sind bevorzugt. Ohne sich auf irgendeine Theorie festlegen zu wollen, wird angenommen, dass zwei oder mehr dreikernige Kerne mit einem oder mehreren Liganden gebunden oder miteinander verbunden sein können, und dass die Liganden mehrzählig sein können, d.h. mehrere Bindungen zu einem oder mehreren Kernen haben können. Es wird angenommen, dass der Schwefel in dem Kern/den Kernen durch Sauerstoff und/oder Selen ersetzt werden kann.

[0036] Öllösliche dreikernige Molybdänverbindungen können hergestellt werden, indem in der geeigneten Flüssigkeit/den geeigneten Flüssigkeiten bzw. dem geeigneten Lösungsmittel/den geeigneten Lösungsmitteln eine Molybdänquelle wie $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, wobei n zwischen 0 und 2 variiert und nicht-stöchiometrische Werte einschließt, mit einer geeigneten Ligandenquelle, wie einem Tetraalkylthiuramdisulfid, umgesetzt wird. Andere öllösliche dreikernige Molybdänverbindungen können während einer Umsetzung einer Molybdänquelle wie $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, einer Ligandenquelle wie Tetraalkylthiuramdisulfid, Dialkyldithiocarbamat oder Dialkyldithiophosphat, und einem Schwefel abstrahierenden Mittel, wie Cyanidionen, Sulfitionen oder substituierten Phosphinen, in dem geeigneten Lösungsmittel/den geeigneten Lösungsmitteln gebildet werden. Alternativ kann ein dreikerniges Molybdän-Schwefelhalogenidsalz wie $[\text{M}']_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$, wobei M' ein Gegenion ist und A ein Halogen ist, wie Cl, Br oder I, mit einer Ligandenquelle wie einem Dialkyldithiocarbamat oder Dialkyldithiophosphat in der geeigneten Flüssigkeit/den geeigneten Flüssigkeiten bzw. dem geeigneten Lösungsmittel/den geeigneten Lösungsmitteln unter Bildung einer öllöslichen dreikernigen Molybdänverbindung umgesetzt werden. Die geeignete Flüssigkeit/das geeignete Lösungsmittel kann beispielsweise wässrig oder organisch sein.

[0037] Der gewählte Ligand muss eine ausreichende Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweisen, um die Verbindung in der Schmierzusammensetzung löslich zu machen.

[0038] Dreikernige Molybdänverbindungen zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können jene der Formel $\text{Mo}_3\text{S}_7((\text{alkyl})_2\text{dtc})_4$ sein, in der das Alkyl etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist. Das Alkyl ist vorzugsweise eine "Kokos"-alkylkette, die eine Mischung von Ketten mit variierenden geraden Anzahlen von Kohlenstoffatomen von typischerweise ein C_8 - bis C_{18} -Alkyl ist, hauptsächlich C_{10} -, C_{12} - und C_{14} -Alkyle, die sich von Kokosnussöl ableiten.

[0039] Andere Beispiele für dreikernige Molybdänverbindungen schließen eine sulfurierte, dreikernige, Molybdän enthaltende Zusammensetzung ein, die durch (i) Umsetzen einer sauren Molybdänverbindung und einer basischen Stickstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Succinimid, Carbonsäureamid, Kohlenwasserstoffmonoamin, Phosphoramid, Thiophosphoramid, Mannich-Base, Dispergiermittel-Viskositätsindexverbesserer oder einer Mischung davon in Gegenwart von polarem Promotor, um einen dreikernigen Molybdänkomplex zu bilden, und (ii) Umsetzen des dreikernigen Molybdänkomplexes mit einer schwefelhaltigen Verbindung hergestellt wird, um dadurch eine Schwefel und Molybdän enthaltende Zusammensetzung zu bilden.

[0040] Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die dreikernige Molybdänver-

bindung vorzugsweise vollständig sulfurisiert, d.h. der Kern enthält nur Schwefel, beispielsweise Mo_3S_4 und Mo_3S_7 .

[0041] Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die dreikernige Molybdänverbindung vorzugsweise eine Dithiocarbamatverbindung, wie ein dreikerniges Molybdändithiocarbamat; besonders wirksame Verbindungen sind Molybdändialkyldithiocarbamatverbindungen, die durch die Formel $\text{Mo}_3\text{S}_7((\text{alkyl})_2\text{dtc})_4$ dargestellt sind.

[0042] Gemäß jedem Aspekt der vorliegenden Erfindung enthält die Schmierölzusammensetzung, bezogen auf die Masse der Ölzusammensetzung, vorzugsweise 1 bis 10 000, insbesondere 5 bis 5000, bevorzugter 10 bis 1000, besonders 50 bis 750 Mass.-ppm Molybdän.

[0043] In Öl lösliche oder in Öl dispergierbare Molybdänverbindungen, wie dreikernige Molybdändithiocarbamate, haben sich als besonders wirksam zur Verhinderung des Korrosionsverschleißes in der Zylinderbüchse herausgestellt.

[0044] Die Molybdänmenge wird gemäß ASTM D5185 gemessen.

Dispergiermittel

[0045] In Bezug auf jeden Aspekt der Erfindung können die Schmierölzusammensetzungen auch Dispergiermittel umfassen. Dispergiermittel halten ö unlösliche Substanzen, die aus der Oxidation während des Gebrauchs resultieren, in dem Fluid in Suspension, wodurch Ausflockung von Schlamm und Ausfällung oder Absetzung auf Metallteilen verhindert wird.

[0046] Sogenannte aschefreie Dispergiermittel sind organische Materialien, die im Unterschied zu metallhaltigen (und somit aschebildenden) Detergentien bei Verbrennung im Wesentlichen keine Asche bilden. Borierte metallfreie Dispergiermittel werden hierin als aschefreie Dispergiermittel angesehen.

[0047] Die Dispergiermittel umfassen in der Regel polare Amin-, Alkohol-, Amid- oder Estereinheiten, die oft über eine Brückengruppe an das Polymergrundgerüst gebunden sind. Die Dispergiermittel können beispielsweise ausgewählt sein aus öllöslichen Salzen, Estern, Aminoestern, Amiden, Imiden und Oxazolinen von mit langkettigem Kohlenwasserstoff substituierten Mono- und Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden; Thiocarboxylatderivaten von langkettigen Kohlenwasserstoffen, langkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit direkt daran gebundenem Polyamin und Mannich-Kondensationsprodukten, die durch Kondensieren von langkettig substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Polyalkylenpolyamin gebildet sind, und Koch-Reaktionsprodukten.

[0048] Das Polymergrundgerüst ist typischerweise ein Olefinpolymer, insbesondere Polymere, die eine größere molare Menge (d.h. mehr als 50 Mol.%) C_2 - bis C_{18} -Olefin (z.B. Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen, Penten, Octen-1, Styrol) und typischerweise C_2 - bis C_5 -Olefin umfassen. Das öllösliche polymere Kohlenwasserstoffgrundgerüst kann ein Homopolymer (z.B. Polypropylen oder Polyisobutylen) oder ein Copolymer von zwei oder mehr derartigen Olefinen sein (z.B. Copolymere von Ethylen und α -Olefin wie Propylen und Butylen oder Copolymere von zwei verschiedenen α -Olefinen).

[0049] Eine bevorzugte Klasse von Olefinpolymeren ist die der Polybutene und speziell der Polyisobutene (PIB) oder der Poly-n-butene, wie sie durch Polymerisation eines C_4 -Raffineriestroms hergestellt werden können. Eine weitere Klasse von Olefinpolymeren ist die der Ethylen/ α -Olefin(EAO)-Copolymere oder der α -Olefinhomo- und -copolymere, wie sie unter Verwendung der Metallocenchemie hergestellt werden können und in jedem Fall einen hohen Grad (z.B. > 30%) an endständiger Vinylidenungesättigtheit aufweisen.

[0050] Das Polymergrundgerüst hat üblicherweise ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel, \bar{M}_n) im Bereich von 100 bis 20 000 oder 10 000. Das \bar{M}_n des Grundgerüsts liegt vorzugsweise im Bereich von 250 oder 500 bis 10 000, insbesondere 700 bis 5000. Sowohl relativ niedermolekulargewichtige (\bar{M}_n 500 bis 1500) als auch relativ hochmolekulargewichtige (\bar{M}_n 1500 bis 5000 oder größer) Polymere sind zur Herstellung von Dispergiermitteln brauchbar. Besonders brauchbare Olefinpolymere zur Verwendung in Dispergiermitteln haben ein \bar{M}_n im Bereich von 900 bis 3000. Die zur Herstellung von Dispergiermitteln verwendeten Olefinpolymeren haben vorzugsweise ungefähr eine endständige Doppelbindung pro Polymerkette.

[0051] Geeignete Dispergiermittel schließen beispielsweise Derivate von mit langkettigem Kohlenwasserstoff

substituierten Carbonsäuren ein, bei denen die Kohlenwasserstoffgruppen 50 bis 400 Kohlenstoffatome enthalten; Beispiele für solche Derivate sind Derivate von mit hochmolekulargewichtigem Kohlenwasserstoff substituierter Bernsteinsäure. Solche kohlenwasserstoffsubstituierten Carbonsäuren können beispielsweise mit einer stickstoffhaltigen Verbindung umgesetzt werden, vorteilhaft einem Polyalkylenpolyamin, oder mit einem Ester. Besonders bevorzugte Dispergiermittel sind die Reaktionsprodukte von Polyalkylenaminen mit Alkenylbernsteinsäureanhydriden. Beispiele für Schriften, die Dispergiermittel des letztgenannten Typs offenbaren, sind die US-A-3 202 678, US-A-3 154 560, US-A-3 172 892, US-A-3 024 195, US-A-3 024 237, US-A-3 219 666, US-A-3 216 936 und die BE-A-662 875.

[0052] Das Dispergiermittel kann ferner mit einer Vielfalt von konventionellen Nachbehandlungen nachbehandelt werden, wie Borierung, wie allgemein in den US-A-3 087 936 und US-A-3 254 025 beschrieben ist. Dies wird leicht bewirkt, indem ein Acyl-Stickstoff enthaltendes Dispergiermittel mit einer Borverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Boroxid, Borhalogeniden, Borsäuren und Estern von Borsäuren oder hochboriertem Dispergiermittel mit niedrigem M_w in einer Menge behandelt wird, um ein Molverhältnis von Bor zu Stickstoff von 0,01 bis 5,0 zu liefern. Die Dispergiermittel enthalten, bezogen auf die Gesamtmasse (bezogen auf den aktiven Bestandteil) der borierten Acyl-Stickstoffverbindung, brauchbarerweise 0,05 bis 2,0, z.B. 0,05 bis 1,5 oder 0,9 Mass.-% Bor.

[0053] Zur Verwendung in der Erfindung ist ein Polyisobutenylsuccinimiddispergiermittel bevorzugt, bei dem das M_n der Polyisobutenylgruppen 750 bis 3000, wie 900 bis 1200 oder 2000 bis 2300 beträgt.

[0054] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Dispergiermittelmenge, bezogen auf aus dem Dispergiermittel stammenden Stickstoff, in der Schmierölsammensetzung, bezogen auf die Masse der Schmierölsammensetzung, vorzugsweise bis zu 1,0, insbesondere 0,001 bis 0,08, wie 0,005 bis 0,55 oder 0,50 Mass.-%.

[0055] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Dispergiermittelmenge, bezogen auf aus dem Dispergiermittel stammendes Bor, in der Schmierölsammensetzung, bezogen auf die Masse der Schmierölsammensetzung, vorzugsweise nicht mehr als 0,5, wie nicht mehr als 0,25, beispielsweise 0,005 bis 0,1 Mass.-%.

[0056] Das Dispergiermittel ist vorzugsweise ein boriertes Dispergiermittel, wie ein boriertes Succinimid.

[0057] Die Bormenge wurde gemäß ASTM D5185 gemessen, die Stickstoffmenge wurde gemäß ASTM D5291 gemessen, das M_n kann nach mehreren bekannten Techniken bestimmt werden, ein zweckmäßiges Verfahren für eine solche Bestimmung ist durch Gelpermeationschromatographie (GPC), die zusätzlich Informationen über die Molekulargewichtsverteilung liefert.

Detergens

[0058] In Bezug auf jeden Aspekt der Erfindung umfasst die Schmierölsammensetzung eine Detergensusammensetzung, die ein oder mehrere überbasische Detergentien umfasst.

[0059] Ein Detergens ist ein Additiv, das die Bildung von Kolbenablagerungen vermindert, beispielsweise Hochtemperaturfurnis- und Lackablagerungen in Motoren; es hat säureneutralisierende Eigenschaften und kann feinteilige Feststoffe in Suspension halten. Es basiert auf Metall"seifen", das bedeutet Metallsalze von sauren organischen Verbindungen, die mitunter als Tenside bezeichnet werden.

[0060] Große Mengen einer Metallbase können eingeschlossen werden, indem ein Überschuss einer Metallverbindung, wie eines Oxids oder Hydroxids, mit einem sauren Gas wie Kohlendioxid umgesetzt wird, um ein überbasisches Detergens zu ergeben, das neutralisiertes Detergens als äußere Schicht einer Metallbasen-(z.B. Carbonat)-Micelle umfasst.

[0061] Die Metalle können aus Metallen der Gruppe 1 und Gruppe 2 ausgewählt werden, z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium und Magnesium. Calcium und Magnesium sind bevorzugt, besonders bevorzugt ist das Metall Calcium.

[0062] Zu Tensiden, die verwendet werden können, gehören organische Carboxylate, beispielsweise aliphatische Carboxylate und aromatische Carboxylate, wie Salicylate, die nicht-sulfuriert oder sulfuriert sein können; Sulfonate; nicht-sulfurierte oder sulfurierte Phenolate; Thiophosphonate und Naphthenate.

[0063] Zu Beispielen für geeignete Detergentien gehören überbasische Metallphenolate, Metallsulfonate, Metallsalicylate und Metallcarboxylate, wobei das Metall ausgewählt ist aus Natrium, Calcium und Magnesium, vorzugsweise ist das Metall Calcium.

[0064] Gemäß jedem Aspekt der vorliegenden Erfindung ist auch ein Detergens in Form eines Hybridkomplexdetergens geeignet, bei dem das Grundmaterial durch mehr als einen Tensidtyp stabilisiert ist (siehe die WO-A-97/46643, WO-A-97/46644, WO-A-97/46646 und WO-A-97/46647). Fachleute werden erkennen, dass ein einziger Typ von organischer Säure eine Mischung von Säuren desselben Typs enthalten kann. Eine Sulfonsäure kann beispielsweise eine Mischung von Sulfonsäuren mit unterschiedlichen Molekulargewichten enthalten. Eine solche organische Säurezusammensetzung wird als ein Typ angesehen. Komplexe Detergentien unterscheiden sich daher von Mischungen von zwei oder mehr separaten überbasischen Detergentien, ein Beispiele für eine solche Mischung ist eine aus überbasischem Salicylatdetergens mit überbasischem Phenolatdetergens.

[0065] In der Technik sind Beispiele für überbasische komplexe Detergentien beschrieben. Die veröffentlichten internationalen Patentanmeldungen Nr. 9746643/4/5/6 und 7 beschreiben beispielsweise Hybridkomplexe, die durch Neutralisieren einer Mischung von mehr als einer sauren organischen Verbindung mit einer basischen Metallverbindung und anschließendes Überbasifizieren der Mischung hergestellt worden sind. Individuelle basische Micellen des Detergens werden somit durch mehrere Tensidtypen stabilisiert.

[0066] Die EP-A-0 750 659 beschreibt einen Calciumsalicylat-Phenolat-Komplex, der durch Carboxylieren von Calciumphenolat und anschließendes Sulfurieren und Überbasifizieren der Mischung von Calciumsalicylat und Calciumphenolat hergestellt worden ist. Solche Komplexe können als "Phenolate" bezeichnet werden.

[0067] Tenside für das Tensidsystem des überbasischen Metalledetergens können mindestens eine Kohlenwasserstoffgruppe, beispielsweise als Substituent an einem aromatischen Ring, enthalten. Kohlenwasserstoffgruppen in Tensiden zur erfindungsgemäßen Verwendung sind vorteilhaft aliphatische Gruppen, vorzugsweise Alkyl- oder Alkylengruppen, insbesondere Alkylgruppen, die linear oder verzweigt sein können. Die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome der Tenside sollte mindestens ausreichen, um die gewünschte Öllöslichkeit zu verleihen.

[0068] Die Proportion von einem Detergentyp (z.B. Calciumsulfonat) zu einem anderen Detergentyp (z.B. Natriumphenolat) in der Detergengzusammensetzung ist nicht kritisch. In ähnlicher Weise ist die Proportion von einem Tensid zu einem anderen in einem komplexen Detergens nicht kritisch.

[0069] Die Detergengzusammensetzung kann einen größeren Anteil Phenolatdetergens umfassen, oder umfasst ein komplexes Hybriddetergens mit einem größeren Anteil Phenolattensid, wobei das Phenolatdetergens oder das komplexe Hybriddetergens vorzugsweise ein Calciumsalz ist.

[0070] Die erfindungsgemäßen überbasischen Detergentien können eine TBN von mindestens 200, vorzugsweise mindestens 250, insbesondere mindestens 300, wie bis zu 600 haben.

[0071] Die erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen weisen eine ausreichende Menge an Additiven auf, beispielsweise neutralen oder überbasischen Detergentien, um die erforderliche TBN zu liefern. Die Detergengzusammensetzung kann beispielsweise kann, bezogen auf die Masse der Schmierölzusammensetzung, beispielsweise mit bis zu 30, vorzugsweise 2 bis 15 oder bis 20 Mass.-% der Detergengzusammensetzung verwendet werden.

Coadditive

[0072] Die Schmiermittel können Antiverschleißmittel als Coadditiv einschließen und auch andere Coadditive enthalten, beispielsweise Antioxidantien, Antischaummittel und/oder Rostschutzmittel. Weitere Details der speziellen Coadditive sind wie folgt.

[0073] Oxidationsschutzmittel oder Antioxidantien verringern die Neigung von Mineralölen, bei Gebrauch zu altern, wobei Anzeichen für diese Alterung beispielsweise die Erzeugung lackartiger Ablagerungen auf Metalloberflächen und von Schlamm sowie ein Viskositätsanstieg sind. Geeignete Oxidationsschutzmittel schließen sulfurierte Alkylphenole und Alkali- oder Erdalkalimetallsalze derselben, Diphenylamine, Phenyl-naphthylamine und phosphosulfurierte oder sulfurierte Kohlenwasserstoffe ein.

[0074] Andere Oxidationsschutzmittel oder Antioxidantien, die in dem Schmierstoff verwendet werden können, umfassen öllösliche Kupferverbindungen. Das Kupfer kann als irgendeine geeignete öllösliche Kupferverbindung eingemischt werden. Mit öllöslich ist gemeint, dass die Verbindung unter normalen Mischbedingungen in dem Basismaterial oder einem Additivpaket löslich ist. Das Kupfer kann beispielsweise in Form von Kupferdikohlenwasserstoffthio- oder -dithiophosphat vorliegen. Das Kupfer kann alternativ als Kupfersalz einer synthetischen oder natürlichen Carbonsäure zugesetzt werden, beispielsweise einer C₈- bis C₁₈-Fettsäure, einer ungesättigten Säure oder einer verzweigten Carbonsäure. Ebenfalls brauchbar sind öllösliche Kupferdithiocarbamate, -ulfonate, -phenolate und -acetylacetonate. Beispiele für besonders brauchbare Kupferverbindungen sind basische, neutrale oder saure Cu(I)- und/oder Cu(II)-Kupfersalze, die von Alkenylbernsteinsäuren oder -anhydriden abgeleitet sind.

[0075] Weitere Detergentien und Metallrostschutzmittel schließen die Metallsalze von Sulfonsäuren, Alkylphenolen, sulfurierten Alkylphenolen, Alkylsalicylsäuren, Thiophosphonsäure, Naphthensäuren und anderen öllöslichen Mono- und Dicarbonsäuren ein, die überbasisch sein können und eine TBN unter 300 haben. In der EP-A-208 560 sind repräsentative Beispiele für Detergentien/Rostschutzmittel und Verfahren zu ihrer Herstellung angegeben. Im Fall von Metallsalzen von Salicylsäuren kann die TBN der Metallsalze unter 200 liegen.

[0076] Antiverschleißmittel verringern, wie ihr Name sagt, den Verschleiß an Metallteilen. Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphate (ZDDP) werden weitverbreitet als Antiverschleißmittel verwendet. Besonders bevorzugte ZDDP sind jene mit der Formel $\text{Zn}[\text{SP}(\text{S})(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)]_2$, in der R₁ und R₂ für Kohlenwasserstoffgruppen stehen, wie Alkylgruppen, die 1 bis 18, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten. Ebenfalls geeignet sind aschefreie oder nicht-metallhaltige Additive, wie Schwefel und/oder Phosphor enthaltende Verbindungen, beispielsweise sulfuriertes Phenol und Amindithiophosphat.

[0077] Die erfindungsgemäßen Ölzusammensetzungen können, bezogen auf die Masse der Ölzusammensetzung, 0 bis 0,2, vorzugsweise 0,05 bis 0,15, insbesondere 0,01 bis 0,1 Mass.-% Phosphor enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Ölzusammensetzung weniger als 150, vorzugsweise weniger als 100, insbesondere weniger als 50, beispielsweise 0 ppm Phosphor.

[0078] Stockpunktsenkungsmittel, die auch als Schmieröfließverbesserer bekannt sind, verringern die Minimaltemperatur, bei der das Fluid fließt oder gegossen werden kann. Solche Additive sind wohl bekannt. Schaumbekämpfung kann durch ein Antischaummittel vom Polysiloxantyp geliefert werden, beispielsweise Silikonöl oder Polydimethylsiloxan.

[0079] Typische Anteile für Additive für eine Ölzusammensetzung für einen Viertakt-Tauchkolbenmotor sind wie folgt:

Additiv	Mass.-% a.i.* (allgemein)	Mass.-% a.i.* (bevorzugt)
Detergens/Detergentien	0,5-10	2-7
Dispergiermittel	0,5-5	1-3
Antiverschleißmittel	0,1-1,5	0,5-1,3
Oxidationsschutzmittel	0,2-2	0,5-1,5
Rostschutzmittel	0,03-0,15	0,05-0,1
Stockpunktsenkungsmittel	0,03-0,15	0,05-0,1
Mineral- oder synthetisches Basisöl	Rest	Rest

* Mass.-% aktiver Bestandteil, bezogen auf die fertige Ölzusammensetzung.

[0080] Typische Anteile für Additive für eine Ölzusammensetzung für einen Zweitakt-Kreuzkopfmotor sind wie folgt:

Additiv	Mass.-% a.i.* (allgemein)	Mass.-% a.i.* (bevorzugt)
Detergens/Detergentien	1-18	3-12
Dispergiermittel	0,5-5	1-3
Antiverschleißmittel	0,1-1,5	0,5-1,3
Stockpunktsenkungsmittel	0,03-0,15	0,05-0,1
Mineral- oder synthetisches Basisöl	Rest	Rest

* Mass.-% aktiver Bestandteil, bezogen auf die fertige Ölzusammensetzung.

[0081] Wenn mehrere Additive verwendet werden, ist es möglicherweise erwünscht, wenn auch nicht wesentlich, eine oder mehrere Additivzusammensetzungen (auch als Pakete bekannt) oder Konzentrate herzustellen, die die Additive umfassen, wodurch mehrere Additive gleichzeitig zu dem Öl mit Schmierviskosität gegeben werden können, um das Schmiermittel oder die Schmierölszusammensetzung zu bilden. Auflösung des Additivpakets/der Additivpakete in dem Öl mit Schmierviskosität kann durch Lösungsmittel und durch Mischen unter gelindem Erwärmen erleichtert werden, dies ist jedoch nicht wesentlich. Das Additivpaket/die Additivpakete wird bzw. werden in der Regel so formuliert, dass es bzw. sie das Additiv bzw. die Additive in richtigen Mengen enthält bzw. enthalten, um die gewünschte Konzentration zu liefern und/oder die vorgesehene Funktion in der fertigen Formulierung auszuüben, wenn das Additivpaket/die Additivpakete mit einer festgelegten Menge Basisschmierstoff kombiniert wird bzw. werden.

[0082] Die erfindungsgemäße Molybdänverbindung kann mit geringen Mengen Basisöl oder anderen verträglichen Lösungsmitteln zusammen mit anderen erwünschten Additiven gemischt werden, um Additivpakete zu bilden, die aktive Bestandteile in einer Menge, bezogen auf das Additivpaket, von beispielsweise 2,5 bis 90 und vorzugsweise 5 bis 75 und am meisten bevorzugt 8 bis 60 Mass.-% enthalten, wobei der Rest Basisöl und andere verträgliche Lösungsmittel ist.

[0083] Die Schmierölszusammensetzung kann, bezogen auf den aktiven Bestandteil, typischerweise 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 38, insbesondere 16 bis 34 Mass.-% des Additivpakets/der Additivpakete enthalten.

[0084] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, jedoch in keinerlei Weise darauf eingeschränkt.

Beispiele

[0085] Schmierölszusammensetzungen wurden nach im Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt. Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzungsdetails von Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 1 und 2. Beispiel 1 und die Vergleichsbeispiele 1 & 2 wurden so gemischt, dass die resultierende Schmierölszusammensetzung eine TBN von 70 und eine Viskosität bei 100°C von etwa 20 mm²s⁻¹ hatte.

[0086] Beispiel 1, ein erfindungsgemäßes Beispiel, war eine Schmierölszusammensetzung, die 550 ppm Molybdän enthielt; die Vergleichsbeispiele 1 und 2 enthielten die gleichen Detergentien und das gleiche Dispergiermittel wie Beispiel 1, Vergleichsbeispiel 1 enthielt jedoch ein Zinkdithiophosphatadditiv anstelle der Molybdänverbindung, und Vergleichsbeispiel 2 enthielt nicht die Molybdänverbindung oder die Zinkverbindungen. Vergleichsbeispiel 3 ist eine handelsübliche Schmierölszusammensetzung mit einer TBN von 70 und einer Viskosität bei 100°C von etwa 20 mm²s⁻¹.

[0087] Die Zylinderbüchsenverschleißleistung der Schmierölszusammensetzungen von Beispiel 1 und der Vergleichsbeispielen 1 bis 3 wurde in einem Zweitakt-Kreuzkopf-"Bolnes"-Motor mit langsamer Drehzahl getestet. Derartige Motoren werden von Fachleuten häufig zur Bewertung der Schmierölleistung verwendet, wie in einer Präsentation von Nippon Mitsubishi Oil Company am 10. Mai 2001 auf der CIMAC-Konferenz mit dem Titel "The influence of the neutralisation ability of marine lubricants on engine lubrication" von Takeshima et al. offenbart wurde.

[0088] Die Zylinderbüchsenverschleißdaten für Beispiel 1 und die Vergleichsbeispiele 1 bis 3 werden in Tabelle 2 geliefert. Die Daten zeigen, dass Beispiel 1 besseren Verschleißschutz als irgendeines der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 lieferte, insbesondere besseren als Vergleichsbeispiel 1, das ZDDP enthielt. Diese Verbesserung zeigt sich besonders deutlich an den Positionen 2 bis 5 des Zylinders.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2
Phenolat/Sulfonat- Komplex-Detergens TBN 410, Mass.-% aktiver Bestandteil	7,62	9,60	7,62
Phenolat-Detergens TBN 250, Mass.-% aktiver Bestandteil	4,71	1,97	4,71
Dispergiermittel ¹ , bezogen auf ppm B und in Klammern ppm N	105(474)	117(528)	105(474)
Molybdänverbindung ² , bezogen auf ppm Mo	550	-	-
ZDDP ³ , bezogen auf ppm P	-	196	-
Brightstock, Mass.-%	18	22	18
Basismaterial	Rest	Rest	Rest

Schlüssel

¹ boriertes Polyisobutenylsuccinimid;² dreikernige Molybdänverbindung;³ Zinkdialkyldithiophosphat.**[0089]** Ein Strich zeigt, dass die Komponente fehlt.

Tabelle 2

Zylinderverschleiß, µm	Beispiel 1*	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3
Position 1, Mittelwert	0	0	0	0
Position 2, Mittelwert	16,5	21	25	29
Position 3, Mittelwert	22	27	31	32
Position 4, Mittelwert	19	24	26	28
Position 5, Mittelwert	17	22	20	28
Position 6, Mittelwert	12	15	14	19
Position 7, Mittelwert	8,5	7	9	16
Position 8, Mittelwert	8,5	14	12	17
Mittelwert	15	19	20	23
Maximum	29	35	52	37

• Mittelwert von 2 Messungen

Patentansprüche

1. Schmierölzusammensetzung für einen mit Rückstandsbrennstofföl betriebenen Dieselmotor für Schiffe und stationäre Anwendungen, die:

(a) ein Öl mit Schmierviskosität in einer größeren Menge,

(b) eine in Öl lösliche oder in Öl dispergierbare dreikernige Molybdänverbindung in einer geringeren Menge und

(c) eine Detergensenzusammensetzung umfasst, die ein oder mehrere überbasische Metaldetergentien umfasst,

wobei die Ölzusammensetzung eine TBN von 30 bis 100, gemessen gemäß ASTM D-2896, und eine Viskosität bei 100°C im Bereich von 9 bis 30 mm²s⁻¹, gemessen gemäß ASTM D-445, aufweist.

2. Schmierölzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Form einer Schmierölzusammensetzung für einen mit Rückstandsbrennstoff betriebenen Kreuzkopfschiffsdieselmotor mit einer TBN

von 30 bis 95 und einer Viskosität bei 100°C im Bereich von 9 bis 25, wie beispielsweise 10 bis 25 mm²s⁻¹.

3. Schmierölszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die ferner (d) ein Dispergiermittel umfasst, das ein Kohlenwasserstoffgerüst mit einem Molekulargewicht von 100 bis 10 000 aufweist.

4. Schmierölszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Molybdänverbindung in einer Gewichtsmenge von 1 bis 10 000 ppm Molybdän bezogen auf das Gewicht der Ölszusammensetzung vorhanden ist.

5. Schmierölszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die ferner Rückstandsbrennstofföl umfasst.

6. Verwendung einer Schmierölszusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in einem Zweitaktkreuzkopfschiffsdieselmotor, bei dem der Zylinder durch eine Leistungsabgabe von 4000 oder größer, wie beispielsweise 4200 oder größer, bevorzugt 4500 oder größer, bevorzugter im Bereich von 4000 bis 6000 kW gekennzeichnet ist.

7. Verwendung einer in Öl löslichen oder in Öl dispergierbaren, dreikernigen Molybdänverbindung oder einer Zusammensetzung, die die dreikernige Molybdänverbindung umfasst, zur Verringerung von Korrosionsverschleiß in einer Zylinderbüchse eines mit Rückstandsbrennstofföl betriebenen Dieselmotors.

8. Verfahren zur Verringerung von Korrosionsverschleiß in einer Zylinderbüchse eines mit Rückstandsbrennstofföl betriebenen Dieselmotors, bei dem den Wänden des Zylinders eine Schmierölszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zugeführt wird.

9. Additivzusammensetzung, die:

(a) eine in Öl lösliche oder in Öl dispergierbare, dreikernige Molybdänverbindung,

(b) ein oder mehrere Co-Additive und

(c) eine Detergensenzusammensetzung umfasst, die ein oder mehrere überbasische Metaldetergentien umfasst,

wobei die Additivzusammensetzung (a) und (b) in einer Menge enthält, um eine Schmierölszusammensetzung mit einer TBN von 30 bis 100, gemessen gemäß ASTM D-2896, und einer Viskosität bei 100°C im Bereich von 9 bis 30 mm²s⁻¹, gemessen gemäß ASTM D-445, zu liefern, wenn die Schmierölszusammensetzung 5 bis 40 Mass.-% der Additivzusammensetzung enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen