(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 31 262 T2** 2006.06.29

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 027 412 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 31 262.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/22094**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 952 381.6**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/024532**
(86) PCT-Anmeldetag: **20.10.1998**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **20.05.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.08.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **17.08.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.06.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C10M 161/00*** (2006.01)
C10M 141/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
968036 **12.11.1997** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
ExxonMobil Chemical Patents Inc., Linden, N.J., US

(72) Erfinder:
BOFFA, B., Alexander, Glen Gardner, US;
BIDWELL, R., Thomas, Delaware, US

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: **VERSCHLEISSKONTROLLE MIT EINEM ETHYLEN-ALPHA-OLEFIN-POLYMER ENTHALTENDEN DISPERGIERMITTEL**

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

Hintergrund der Erfindung

[0001] Schmierölzusammensetzungen wie beispielsweise Kurbelgehäuseöle enthalten verschiedene Additive, um deren Leistungsfähigkeit zu erhöhen. Unter den Additiven sind Dispergiermittel, die schädliche Partikel in dem Öl suspendiert halten. Diese Dispergiermittel sind oft funktionalisierte Polymere, wobei das Polymer ein Poly-α-olefin wie beispielsweise Polyisobutylen ist.

[0002] Die Polyisobutylenpolymere (PIB), die in den herkömmlichsten Dispergiermitteln eingesetzt werden, basieren auf einer Kohlenwasserstoffkette mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel, M_n) von etwa 900 bis 2500. Ein PIB mit einem M_n von weniger als etwa 300 ergibt eher schlechte Leistungsergebnisse bei Anwendung in Dispergiermitteln, weil das Molekulargewicht unzureichend ist, um das Dispergiermittelmolekül in Schmierölen vollständig solubilisiert zu halten. Auf der anderen Seite wird ein PIB mit hohem Molekulargewicht (M_n > 3000) so viskos, dass herkömmliche industrielle Verfahren nicht imstande sind, diese Produkte in vielen Arbeitsgängen zu handhaben. Zudem führen PIB enthaltende Dispergiermittel zu wesentlichem Motorverschleiß, wenn sie in Formulierungen mit geringem Phosphorgehalt oder mit Dikohlenwasserstoffdithiophosphat-(DDP)-metallsalzen verwendet werden, die primäre Alkoholgruppen enthalten.

[0003] Da DDP-Metallsalze mit primären Alkoholgruppen und Ölformulierungen mit geringem Phosphorgehalt für steigende Brennstoffeffizienz sehr wünschenswert sind, wäre es vorteilhaft ein Dispergiermittel zu verwenden, das eine gute Antiverschleißleistung in Ölformulierungen mit geringem Phosphorgehalt und in Anwesenheit von primären DDP-Metallsalzen hat. Dies wird überraschenderweise erfindungsgemäß durch Verwendung von Dispergiermitteln erreicht, die Poly-α-olefin-Polymergerüst mit einem Molekulargewicht von über 2500 (M_n > 2500) enthalten.

[0004] Die WO-A-96/06904 offenbart eine Schmierölzusammensetzung, die gute Reibungseigenschaften unterstützen kann, die ein Oxymolybdändithiocarbamat, ein Zinkdialkyldithiophosphat mit primären Alkoholgruppen, eine Schwefelverbindung, ein aschefreies Dispergiermittel und ein Boradditiv enthält.

Zusammenfassung der Erfindung

[0005] Die Erfindung liefert die Verwendung einer Kombination von Ethylen/α-Olefin-Polymer-Dispergiermittel mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von über 2500 und Dikohlenwasserstoffdithiophosphatmetallsalz, das überwiegend primäre Alkoholgruppen enthält, als ein Antiverschleißadditiv in einer Schmierölzusammensetzung, die, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ölzusammensetzung, bis zu 0,09 Gew.-% Phosphor aufweist, in einem Verbrennungsmotor. Dies liefert eine Zusammensetzung mit guter Brennstoffeffizienz und verringertem Motorverschleiß. Die Erfindung liefert ferner eine Schmierölzusammensetzung, die bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, einen Phosphorgehalt von bis zu 0,09 Gew.-%, aufweist und eine größere Menge Öl und eine gegen Verschleiß wirkende Menge einer Additivkombination umfasst, die Ethylen/1-Buten-Kohlenwasserstoffpolyamin-Dispergiermittel mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von über 2500 und Dikohlenwasserstoffdithiophosphatmetallsalz umfasst, das überwiegend primäre Alkoholgruppen enthält.

[0006] Die Erfindung umfasst auch ein Verfahren zur Schmierung eines Motors mit dieser Formulierung, um die oben gezeigten Vorteile zu erhalten.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0007] Die erfindungsgemäßen Additive haben ihren primären Nutzen in Schmierölzusammensetzungen, die ein Basisöl verwenden, in dem die Additive gelöst oder dispergiert sind. Solche Basisöle können natürlich oder synthetisch sein. Basisöle, die zur Verwendung in der Herstellung der erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen geeignet sind, schließen diejenigen ein, die herkömmlicherweise als Kurbelgehäuseschmieröle für funkengezündete und kompressionsgezündete Verbrennungsmotoren, wie beispielsweise Automobil- und Lastkraftwagenmotoren, Schiffs- und Eisenbahndieselmotoren und dergleichen angewendet werden. Vorteilhafte Ergebnisse werden auch durch Anwendung der erfindungsgemäßen Additivmischungen in Basisölen erreicht, die herkömmlicherweise in Kraftübertragungsfluiden, universellen Traktorfluiden und hydraulischen Fluiden, Hochleistungshydraulikfluiden, Servofluiden und dergleichen verwendet werden und/oder für die Verwendung als solche angepasst sind. Getriebeschmiermittel, industrielle Öle, Pumpenöle und andere Schmierölzusammensetzungen können ebenfalls aus der Einarbeitung der erfindungsgemäßen Additiven darin Nutzen zie-

hen.

[0008] Diese Schmierölformulierungen enthalten herkömmlicherweise mehrere unterschiedliche Typen von Additiven, die die Eigenschaften verleihen, die in den Formulierungen benötigt werden. Unter diesen Typen von Additiven sind Viskositätsindexverbesserer, Antioxidationsmittel, Korrosionshemmer, Tenside, Dispergiermittel, Stockpunktsenkungsmittel, Antiverschleißmittel, Reibungsmodidizierer usw. eingeschlossen.

[0009] Die erfindungsgemäßen Additive, insbesondere diejenigen, die für die Verwendung als Dispergiermittel oder Viskositätsmodifizierungsmittel angepasst sind, können in ein Schmieröl auf irgendeine angemessene Weise eingearbeitet werden. Sie können somit dem Öl durch Dispergieren oder Lösen derselben in dem Öl in den gewünschten Konzentrationsniveaus des Additivs direkt zugegeben werden. Ein solches Einmischen in das zusätzliche Schmieröl kann bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen stattfinden. Alternativ können die Additive mit einem geeigneten öllöslichen Lösungsmittel und Basisöl gemischt werden um ein Konzentrat zu bilden, und dann kann das Konzentrat mit einem Schmierölbasismaterial gemischt werden, um die Endformulierung zu erhalten. Solche Dispergiermittelkonzentrate enthalten typischerweise (auf Basis eines wirksamen Bestandteils (A. I.)) von etwa 10 bis etwa 80 Gew.-%, typischerweise etwa 20 bis etwa 60 Gew.-% und vorzugsweise von etwa 40 bis etwa 50 Gew.-% Additiv und typischerweise von 40 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 40 bis 60 Gew.-% Basisöl, d.h. Kohlenwasserstofföl, bezogen auf das Gewicht des Konzentrats. MFVI-Konzentrate enthalten typischerweise etwa 5 bis etwa 50 Gew.-% AI.

[0010] Das Schmierölbasismaterial für das Additiv ist typischerweise angepasst, um eine ausgewählte Funktion durch die Einarbeitung von zusätzlichen Additiven darin zu verrichten, um Schmierölzusammensetzungen (d.h. Formulierungen) zu bilden.

[0011] Normalerweise können diese Konzentrate mit 3 bis 100, z.B. 5 bis 40 Gewichtsteilen Schmieröl je Gewichtsteil des Additivpaksts, für die Bildung der fertigen Schmiermittel verdünnt werden, z.B. Kurbelgehäusemotorenöle. Der Zweck von Konzentraten liegt natürlich darin, die Handhabung von verschiedenen Materialien weniger schwierig und unangenehm zu machen als auch das Lösen oder Dispergieren in der Endmischung zu vereinfachen. Die erfindungsgemäßen Additive und Formulierungen, die diese enthalten, würden üblicherweise in Form eines 40 bis 50 gew.-%igen Konzentrates, z.B. in einer Schmierölfraktion, angewendet werden.

[0012] Die erfindungsgemäßen Additive werden im Allgemeinen im Gemisch mit einem Schmierölbasismaterial verwendet, das ein Öl mit Schmierviskosität umfasst, einschließlich natürliche und synthetische Schmieröle und Mischungen derselben. Brauchbare Öle sind in den US-A-5 017 299 und 5 084 197 beschrieben.

[0013] Natürliche Öle schließen tierische Öle und pflanzliche Öle (z.B. Castor-, Schmalzöl), flüssige Erdöle und hydroraffinierte, lösungsmittelbehandelte oder säurebehandelte Mineralschmieröle der paraffinischen, naphthenischen und gemischt paraffinisch-naphthenischen Typen ein. Öle mit Schmierviskosität, die von Kohle oder Schiefer abgeleitet werden, sind ebenfalls brauchbare Basisöle.

[0014] Synthetische Schmieröle schließen Kohlenwasserstofföle, halogensubstituierte Kohlenwasserstofföle, wie beispielsweise polymerisierte oder interpolymerisierte Olefine (z.B. Polybutylene, Polypropylene, Propylen/Isobutylen-Copolymere, chlorierte Polybutylene usw.) Poly(hexene), Poly(1-octene), Poly(1-decene) usw. und Mischungen derselben; Alkylbenzole (z.B. Dodecylbenzole, Tetradecylbenzole, Dinonylbenzole, Di-(2-ethylhexyl)-benzole usw.); Polyphenyle (z.B. Biphenyle, Terphenyle, alkylierte Diphenylether und alkylierte Diphenylsulfide und Derivate, Analoge und Homologe derselben und dergleichen ein.

[0015] Alkylenoxidpolymere und -interpolymere und Derivate derselben, bei denen die endständigen Hydroxylgruppen durch Veresterung, Veretherung usw. modifiziert worden sind, bilden eine weitere Klasse von bekannten synthetischen Schmierölen. Diese werden durch Polyoxyalkylenpolymere, die durch Polymerisation von Ethylenoxid oder Propylenoxid hergestellt worden sind, die Alkyl- und Arylether dieser Polyoxyalkylenpolymere (z.B. Methyl-polyisopropylenglykolether mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000, Diphenylether von Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 500 bis 1000, Diethylether von Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 1500; und Mono- und Polycarboxylester derselben, z.B. die Essigsäureester, gemischten C_3- bis c_8-Fettsäureester und C_{13}-Oxosäurediester von Tetraethylenglykol beispielhaft dargestellt.

[0016] Eine weitere geeignete Klasse von synthetischen Schmierölen umfasst die Ester von Dicarbonsäuren (z.B. Phthalsäure, Bernsteinsäure, Alkylbernsteinsäuren und Alkenylbernsteinsäuren, Maleinsäure, Azelainsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Linolsäuredimer, Malonsäure, Alkylmalonsäu-

ren, Alkenylmalonsäuren) mit einer Vielzahl von Alkoholen (z.B. Butylalkohol, Hexylalkohol, Dodecylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Ethylenglykol, Diethylenglykolmonoether, Propylenglykol). Spezifische Beispiele dieser Ester schließen Dibutyladipat, Di(2-ethylhexyl)sebacat, Di-n-hexylfumarat, Diotylsebacat, Diisooctylazelat, Diisodecylazelat, Dioctylphthalat, Didecylphthalat, Dieicosylsebacat, den 2-Ethylhexyldiester des Linolsäuredimeren und den komplexen Ester, der durch Umsetzung von 1 Mol Sebacinsäure mit 2 Molen Tetraethylenglykol und 2 Molen 2-Ethylhexansäure gebildet worden ist, ein.

[0017] Als synthetische Öle brauchbare Ester schließen auch diejenigen ein, die aus C_5- und C_{12}-Monocarbonsäuren und Polyolen und Polyolester, wie beispielsweise Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Tripentaerythrit, hergestellt werden.

[0018] Auf Silicium basierende Öle wie beispielsweise die Polyalkyl-, Polyaryl-, Polyalkoxy- oder Polyaryloxysiloxanöle und -silikatöle bilden eine weitere brauchbare Klasse von synthetischen Schmiermitteln. Sie schließen Tetraethylsilikat, Tetraisopropylsilikat, Tetra-(2-ethylhexyl)silikat, Tetra-(4-methyl-2-ethylhexyl)silikat, Tetra-(p-tert.-butylphenyl)silikat, Hexa-(4-methyl-2-pentoxy)disiloxan, Poly(methyl)siloxane und Poly(methyl-phenyl)siloxane ein. Andere synthetische Schmieröle schließen flüssige Ester von Phosphor enthaltenden Säuren (z.B. Tricresylphosphat, Trioctylphosphat, Diethylester von Decylphosphonsäure) und polymere Tetrahydrofurane ein.

[0019] Unraffinierte, raffinierte und erneut raffinierte Öle können in den erfindungsgemäßen Schmiermitteln verwendet werden. Unraffinierte Öle sind diejenigen, die direkt aus einer natürlichen oder synthetischen Quellen ohne weitere Reinigungsbehandlung erhalten werden. Zum Beispiel wäre ein Schieferöl, das direkt aus Retortenvorgängen erhalten wird, ein Erdöl, das direkt durch Destillation gewonnen wird, oder ein Esteröl, das direkt durch ein Veresterungsverfahren gewonnen wird, und ohne weitere Behandlung verwendet wird ein unraffiniertes Öl. Raffinierte Öle sind den unraffinierten Ölen ähnlich, außer dass sie in einem oder mehreren Reinigungsschritten weiterbehandelt worden sind, um eine oder mehrere Eigenschaften zu verbessern. Viele solcher Reinigungstechniken wie beispielsweise Destillation, Lösungsmittelextraktion, Säuren- oder Basenextraktion, Filtration oder Perkolation sind Fachleuten bekannt. Erneut raffinierte Öle werden durch Verfahren erhalten, die denen ähnlich sind, welche verwendet werden, um raffinierte Öle zu erhalten, die an raffinierten Ölen angewendet wurden, die bereits im Betrieb verwendet worden sind. Solche erneut raffinierten Öle sind auch als regenerierte oder wiederaufbereitete Öle bekannt und werden oft zusätzlich durch Techniken zur Entfernung von verbrauchten Additiven und Ölabbauprodukten verarbeitet.

DISPERGIERMITTEL

[0020] Ein Öldispergiermittel umfasst ein öllösliches polymeres Kohlenwasserstoffgerüst mit funktionellen Gruppen, die imstande sind, sich mit zu dispergierenden Teilchen zu assoziieren.

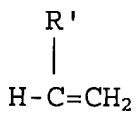
[0021] Die vorliegende Erfindung liefert eine Schmierölzusammensetzung, die ein Ethylen/α-Olefin-Polymer-Dispergiermittel mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von über 2500 umfasst. Die Schmierölzusammensetzung kann ferner mindestens ein Poly-α-Olefin-Polymer-Dispergiermittel mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von bis zu 2500 umfassen.

[0022] Typischerweise umfassen Dispergiermittel Amin-, Alkohol-, Amid- oder Esteranteile, die oft über eine Brückengruppe an dem Polymergerüst befestigt sind. Das Dispergiermittel kann z.B. ausgewählt sein aus öllöslichen Salzen, Estern, Aminoestern, Amiden, Imiden und Oxazolinen von langkettigen kohlenwasserstoffsubstituierten Mono- und Dicarbonsäuren oder deren Anhydride; Thiocarboxylatderivaten von langkettigen Kohlenwasserstoffen, langkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem direkt angehängten Polyamin, sowie Mannichkondensationsprodukten, die durch Kondensieren eines mit einer langen Kette substituierten Phenols mit Formaldehyd und Polyalkylenpolyamin gebildet worden sind, und Kochreaktionsprodukten.

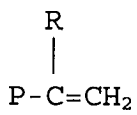
[0023] Das öllösliche polymere Kohlenwasserstoffgerüst ist typischerweise ein Olefinpolymer, insbesondere sind dies Polymere, die eine größere molare Menge (d.h. mehr als 50 Mol.%) eines C_2- bis C_{18}-Olefins (z.B. Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen, Penten, 1-Octen, Styrol), und typischerweise ein C_2- bis C_5-Olefin umfassen. Das öllösliche polymere Kohlenwasserstoffgerüst kann ein Homopolymer oder ein Copolymer von zwei oder mehreren von solchen Olefinen sein (z.B. Copolymere von Ethylen und einem α-Olefin, wie beispielsweise Propylen und Butylen oder Copolymere von zwei unterschiedlichen α-Olefinen). Andere Copolymere schließen diejenigen ein, in denen eine geringere molare Menge der Copolymermonomeren, z.B. 1 bis 10 Mol.%, ein α,ω-Dien, wie beispielsweise ein nicht-konjugiertes C_3- bis C_{22}-Diolefin ist (z.B. ein Copolymer von Isobutylen und Butadien oder ein Copolymer von Ethylen, Propylen und 1,4-Hexadien oder 5-Ethyliden-2-norbor-

nen). Ataktisches Propylenoligomer, das typischerweise ein M_n von 700 bis 5000 aufweist, kann ebenfalls verwendet werden (wie es in der EP-A-490 454 beschrieben ist), wie auch Heteropolymere, wie beispielsweise Polyepoxide.

[0024] Eine bevorzugte Klasse von Ethylenpolymeren bilden Ethylen/α-olefin (EAO)-Copolymere oder α-Olefin-homo- und -copolymere, wie beispielsweise diejenigen, die unter Verwendung der neuen Metallocenchemie hergestellt werden können, die in jedem Fall einen hohen Grad (z.B. > 30%) an endständiger Vinylidenungesättigtheit aufweisen. Der Begriff α-Olefin wird hierin verwendet, um ein Olefin der Formel:



zu bezeichnen, in der R' vorzugsweise eine C_1- bis C_{16}-Alkylgruppe darstellt. Die Forderung für endständige Vinylidenungesättigtheit bezieht sich auf die Anwesenheit der folgenden Struktur:



in dem Polymer, in der P die Polymerkette und R eine C_1- bis C_{16}-Alkylgruppe, typischerweise Methyl oder Ethyl ist. Vorzugsweise haben in den Polymeren mindestens 50% der Polymerketten endständige Vinylidenungesättigtheit. EAO-Copolymere dieses Typs enthalten vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-% Ethylen und bevorzugter 50 bis 45 Gew.-% Ethylen. Solche Polymere können mehr als ein α-Olefin enthalten und können ein oder mehrere C_3- bis C_{22}-Diolefine enthalten. Es sind auch Mischungen von EAO mit geringem Ethylengehalt mit EAO mit hohem Ethylengehalt brauchbar. Die EAO können auch mit PIB unterschiedlicher M_n gemischt oder vermengt werden, oder Komponenten, die von diesen abgeleitet wurden, können gemischt oder vermengt sein. Ataktisches Propylenoligomer mit einem M_n von typischerweise 700 bis 5000 kann auch verwendet werden, wie es in der EP-A-490 454 beschrieben ist.

[0025] Geeignete Ethylen/α-Olefin-Polymere und -Copolymere können durch kationische Polymerisation von Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialströmen, üblicherweise C_3- bis C_5, in Anwesenheit eines Reaktionsbeschleunigers (Wasser, Alkohol und HCl) und starkem Lewis-Säure-Katalysator, üblicherweise ein Organoaluminium wie beispielsweise $HICl_3$ oder Ethylaluminiumdichlorid hergestellt werden. Es können Strömungs- oder Rührreaktoren verwendet werden. Eine solche Polymerisation und solche Katalysatoren sind z.B. in der U5-A-4 935 576 und der US-A-4 952 739 beschrieben. Festbettkatalysatorsysteme können ebenfalls verwendet werden, wie in der US-A-4 982 045 und der GB-A-2 001 662. Am üblichsten werden Polyisobutylenpolymere von Raffinat 1 – Raffinerie-einsatzmaterialströmen abgeleitet. Eine herkömmliche Ziegler-Natta-Polymerisation kann ebenfalls angewendet werden, um Olefinpolymere zu liefern, die für die Verwendung zur Herstellung von Dispergiermitteln und anderen Additiven geeignet sind.

[0026] Geeignete Ethylen/α-Olefin-Polymere und -Copolymer zur Verwendung hierin können durch verschiedene katalytische Polymerisationsverfahren unter Verwendung von Metallocenkatalysatoren hergestellt werden, die z.B. sperrige Übergangsmetallverbindungen der Formel:

$[L]_m[A]_n$

sind, in der L ein sperriger Ligand ist, A eine Abgangsgruppe ist, M ein Übergangsmetall ist und m und n so sind, dass die gesamte Ligandenwertigkeit der Wertigkeit des Übergangsmetalls entspricht. Vorzugsweise ist der Katalysator vierfach koordiniert, sodass die Verbindung in einen Wertigkeitszustand von 1^+ ionisierbar ist.

[0027] Die Liganden L und A können zwischen irgendwelchen zwei Liganden Brücken enthalten. Die Metallocenverbindung kann eine Vollsandwichverbindung mit zwei oder mehr Liganden L sein, die Cyclopentadienylliganden oder von Cyclopentadienyl abgeleitete Liganden sein können, oder sie können Halbsandwichverbindungen mit einem solchen Liganden L sein. Der Ligand kann ein- oder mehrkernig sein oder irgendein anderer Ligand sein, der imstande ist, H-5-Bindung zum Übergangsmetall einzugehen.

[0028] Ein oder mehrere der Liganden können p-Bindung zum Übergangsmetallatom eingehen, das ein Übergangsmetall der Gruppe 4, 5 oder 6 und/oder ein Lantanid- oder Actinidübergangsmetall sein, wobei Zirkonium, Titan und Hafnium besonders bevorzugt sind.

[0029] Die Liganden können substituiert oder unsubstituiert sein und eine Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentasubstitution des Cyclopentadienylrings ist möglich. Gegebenenfalls kann/können der/die Substituent(en) als eine oder mehrere Brücken zwischen den Liganden und/oder Abgangsgruppen und/oder dem Übergangsmetall dienen. Solche Brücken umfassen typischerweise einen oder mehrere eines Kohlenstoff-, Germanium-, Silicium-, Phosphor- oder Stickstoffatom enthaltenden Rest(e) und vorzugsweise legt die Brücke eine einatomige Verknüpfung zwischen den verbrückten Einheiten, obwohl das Atom weitere Substituenten haben kann und oft hat.

[0030] Diese Katalysatoren werden typischerweise mit Aktivatoren verwendet.

[0031] Das Metallocen kann auch einen weiteren entfernbaren Liganden haben, der vorzugsweise durch ein Co-Katalysator verdrängt wird – eine Abgangsgruppe –, der üblicherweise ausgewählt ist aus einer großen Vielfalt von Kohlenwasserstoffgruppen und Halogenen.

[0032] Solche Polymerisationen, Katalysatoren und Co-Katalysatoren oder Aktivatoren sind z.B. in den US-A-4 530 914, 4 665 208, 4 808 561, 4 871 705, 4 897 455, 4 937 299, 4 952 716, 5 017 714, 5 055 438, 5 057 475, 5 064 802, 5 096 867, 5 120 867, 5 124 418, 5 153 157, 5 198 401, 5 227 440, 5 241 025, den USSN 992 690 (eingereicht am 17. Dezember 1992), 92/00333, 93/08199 und 93/08221 und der 94/07928 beschrieben.

[0033] Das erfindungsgemäße öllösliche, polymere Kohlenwasserstoffgerüst hat üblicherweise ein Molekulargewicht (Zahlenmittel, M_n) von über 2500. Wenn die Komponente auch eine viskositätsmodifizierende Wirkung haben soll, ist es erwünscht, ein höheres Molekulargewicht zu verwenden, typischerweise mit einem M_n von 2500 bis 20 000, und falls die Komponente in erster Linie als ein Viskositätsmodifizierer dienen soll, kann dann das Molekulargewicht sogar höher sein und ein M_n von 20 000 bis zu 500 000 oder mehr aufweisen. Vorzugsweise beträgt das M_n der erfindungsgemäßen Polymere über 3000, am meisten bevorzugt über 3300. Die funktionalisierten Olefinpolymere, die verwendet werden, um Dispersionsmittel herzustellen, haben vorzugsweise ungefähr eine endständige Doppelbindung pro Polymerkette.

[0034] Das M_n solcher Polymere kann durch mehrere bekannte Techniken festgestellt werden. Ein geeignetes Verfahren für eine solche Bestimmung ist die Gelpermeationschromatographie (GPC), die zusätzlich Informationen zur Molekulargewichtsverteilung liefert, siehe W. W. Yau, J. J. Kirkland und D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York, 1979.

[0035] Das öllösliche polymere Kohlenwasserstoffgerüst kann funktionalisiert werden, um funktionelle Gruppen in das Gerüst des Polymeren einzubauen oder als eine oder mehrere Gruppen an das Polymergerüst anzuhängen. Die funktionelle Gruppe ist typischerweise polar und enthält eine oder mehrere Heteroatome wie beispielsweise P, O, S, N, Halogen oder Bor. Sie kann an einen gesättigten Kohlenwasserstoffteil der öllöslichen, polymeren Kohlenwasserstoffgerüsts über eine Substitutionsreaktion oder an einen olefinischen Teil über Additions- oder Cycloadditionsreaktionen angehängt sein. Alternativ kann die funktionelle Gruppe in Zusammenhang mit Oxidation oder Abspaltung des Polymerkettenendes (z.B. wie bei der Ozonolyse) eingebaut werden.

[0036] Nützliche Funktionalisierungsreaktionen umfassen: Halogenierung des Polymers an der allylischen Position zur olefinischen Bindung und anschließende Umsetzung des halogenierten Polymers mit einer ethylenisch ungesättigten funktionellen Verbindung (z.B. Maleierung, wenn das Polymer mit Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid umgesetzt wird); Umsetzung des Polymers mit einer ungesättigten, funktionellen Verbindung durch die "en"-Reaktion ohne Halogenierung; Umsetzung des Polymers mit mindestens einer Phenolgruppe (dies erlaubt Derivatisierung in einer Mannichbasen-Kondensation); Umsetzung des Polymers an einem Punkt der Ungesättigtheit mit Kohlenmonoxid unter Verwendung eines Hydroformylierungskatalysators oder einer Umsetzung vom Koch-Typ, um eine Carbonylgruppe einzuführen, die an einer CH_2-Gruppe oder in einer Iso- oder Neoposition angehängt ist; Umsetzung des Polymers mit der funktionalisierenden Verbindung durch freiradikalische Addition unter Verwendung eines Freiradikalkatalysators; Umsetzung mit einem Thiocarbonsäurederivat und Umsetzung des Polymers durch Luftoxidationverfahren, Epoxidation, Chloraminierung oder Ozonolyse.

[0037] Das funktionalisierte, öllösliche, polymere Kohlenwasserstoffgerüst wird dann weiter mit einem nukleophilen Reaktanten wie beispielsweise einem Amin, Aminoalkohol, Alkohol, einer Metallverbindung oder einer Mischung derselben derivatisiert, um ein entsprechendes Derivat zu bilden. Brauchbare Aminverbindungen zur Derivatisierung funktionalisierter Polymere umfassen mindestens ein Amin und können ein oder mehrere

zusätzliche Amine oder andere reaktive oder polare Gruppen umfassen. Diese Amine können Kohlenwasserstoffamine sein oder können überwiegend Kohlenwasserstoffamine sein, in denen die Kohlenwasserstoffgruppe andere Gruppen einschließt, z.B. Hydroxygruppen, Alkoxygruppen, Amidgruppen, Nitrile, Imidazolgruppen und dergleichen. Besonders brauchbare Aminverbindungen schließen Mono- und Polyamine ein, z.B. Polyalkylen- und Polyoxyalkylenpolyamine mit insgesamt etwa 2 bis 60, geeigneterweise 2 bis 40 (z.B. 3 bis 20) Kohlenstoffatomen und etwa 1 bis 12, geeigneterweise 3 bis 12 und vorzugsweise 3 bis 9 Stickstoffatomen im Molekül. Mischungen von Aminverbindungen können vorteilhafterweise verwendet werden, wie beispielsweise diejenigen, die durch Umsetzung von Alkylendihalogenid mit Ammoniak hergestellt werden. Bevorzugte Amine sind aliphatische gesättigte Amine, einschließlich z.B. 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Polyethylenamine wie beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin und Polypropylenamine wie beispielsweise 1,2-Propylendiamin und Di-(1,3-propylentriamin.

[0038] Andere nützliche Aminverbindungen schließen ein: alicyclische Diamine wie 1,4-Di(aminomethyl)cyclohexan und heterocyclische Stickstoffverbindungen wie beispielsweise Imidazoline. Eine besonders nützliche Klasse von Aminen sind die Polyamido- und verwandte Amidoamine wie sie in den US-A-4 857 217, 4 956 107, 4 963 275 und 5 229 022 offenbart sind. Ebenfalls brauchbar ist Tris(hydroxymethyl)aminomethan (THAM), wie es in den US-A-4 102 798, 4 113 639, 4 116 876 und der GB-A-989 409 beschrieben ist. Dendrimere, sternförmige Amine, und Amine mit Kammstruktur können auch verwendet werden. Ähnlich kann man kondensierte Amine verwenden, die in der US-A-5 053 152 offenbart sind. Das funktionalisierte Polymer wird mit der Aminverbindung gemäß herkömmlichen Techniken umgesetzt, wie sie in der EP-A-208 560, US-A-4 234 435 und der US-A-5 229 022 beschrieben sind.

[0039] Die funktionalisierten, öllöslichen, polymeren Kohlenwasserstoffgerüste können auch mit Hydroxyverbindungen derivatisiert werden, wie beispielsweise einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen oder mit aromatischen Verbindungen wie beispielsweise Phenolen und Naphtholen. Mehrwertige Alkohole sind bevorzugt, z.B. Alkylenglykole, in denen der Alkylenrest 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthält. Andere brauchbare mehrwertige Alkohole schließen Glycerin, Monooleat von Glycerin, Monostearat von Glycerin, Monomethylether von Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Mischungen derselben ein. Ein Esterdispergiermittel kann ebenfalls von ungesättigten Alkoholen abgeleitet werden, wie beispielsweise Allylalkohol, Zimtalkohol, Propargylalkohol, 1-Cyclohexan-3-ol, und Oleylalkohol. Noch andere Klassen von Alkoholen, die imstande sind, Dispersionsmittel zu erzielen, umfassen die Etheralkohole einschließlich z.B. Oxyalkylen, Oxyarylen. Sie werden durch Etheralkohole mit bis zu 150 Oxyalkylenresten beispielhaft dargestellt, in denen der Alkylenrest 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält. Die Esterdispergiermittel können Diester von Bernsteinsäuren oder -säureestern sein, d.h. teilweise veresterten Bernsteinsäuren, und auch teilweise veresterte mehrwertige Alkohole oder Phenole, d.h. Ester mit freien Alkoholen oder phenolischen Hydroxylresten. Ein Esterdispergiermittel kann durch eines von mehreren bekannten Verfahren hergestellt werden, wie z.B. in der US-A-3 381 022 dargestellt.

[0040] Eine bevorzugte Gruppe von Dispergiermitteln schließt diejenigen ein, die mit Bernsteinsäureanhydridgruppen substituiert sind und mit Polyethylenaminen (z.B. Tetraethylenpentamin), Aminoalkoholen wie beispielsweise Trismethylolaminomethan, Polymerprodukten von Metallocen-katalysierten Polymerisationen, und gegebenenfalls zusätzlichen Reaktanten umgesetzt worden sind, wie beispielsweise mit Alkoholen und reaktiven Metallen z.B. Pentaerythrit und Kombinationen derselben). Ebenfalls brauchbar sind Dispergiermittel, bei denen ein Polyamin durch Verfahren, die in den US-A-5 225 092, 3 565 804 aufgezeigt sind, in denen eine Halogengruppe an einem halogenierten Kohlenwasserstoff durch verschiedene Alkylenpolyamine ausgetauscht wird, direkt an das Gerüst angehängt wird.

[0041] Eine weitere Klasse von Dispergiermitteln umfasst Mannichbase-Kondensationsprodukte. Im Allgemeinen werden diese durch Kondensieren von etwa einem weiteren eines alkylsubstituierten Mono- oder Polyhydroxybenzols mit etwa 1 bis 2,5 Molen Carbonylverbindung (z.B. Formaldehyd und p-Formaldehyd) und etwa 0,5 bis 2 Molen Polyalkylenpolyamin hergestellt, wie es z.B. in der US-A-3 442 808 offenbart ist. Solche Mannich-Kondensationsprodukte können ein Polymerprodukt aus einer Metallocen-katalysierten Polymerisation als einen Substituenten an der Benzolgruppe einschließen oder können mit einer Verbindung umgesetzt werden, die ein solches Polymer enthält, das an ein Bernsteinsäureanhydrid in einer Weise ähnlich der, die in der US-A-3 442 808 gezeigt ist, substituiert ist.

[0042] Eine weitere Klasse von Dispergiermitteln schließt Dispergiermittel des Koch-Typs ein, die in der CA-A-2 110 871 offenbart sind, die hier durch Bezugnahme aufgenommen wird.

[0043] Beispiele von funktionalisierten und/oder derivatisierten Ethylen/α-Olefin-Polymeren, die auf Polymeren basieren, die unter Verwendung von Metallocenkatalysatorsystemen synthetisiert worden sind, sind in den

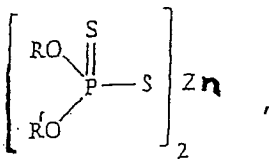
oben bezeichneten Veröffentlichungen beschrieben.

[0044] Das Dispergiermittel kann ferner durch eine Vielfalt von herkömmlichen Nachbehandlungen nachbehandelt werden, wie beispielsweise Borierung, wie im Allgemeinen in den US-A-3 087 936 und 3 254 025 gelehrt wird. Dies wird bereits durch Behandlung eines Acylstickstoff enthaltenden Dispergiermittels mit einer Borverbindung erreicht, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Boroxid, Borhalogeniden, Borsäuren und Estern von Borsäuren oder hochborierten Dispergiermitteln mit geringem M_w, in einer Menge, um ein molares Verhältnis von Bor zu Stickstoff von 0,01 bis 3,0 zu liefern. Nützlicherweise enthalten die Dispergiermittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der borierten Acylstickstoffverbindung, etwa 0,05 bis 2,0 Gew.-%, z.B. 0,05 bis 0,7 Gew.-% Bor. Es wird angenommen, dass das Bor, das in dem Produkt als dehydrierte Borsäurepolymere (vornehmlich $(HBO_2)_3$) vorzuliegen scheint, an die Stickstoffatome des Dispergiermittels angehängt ist und als Aminsalze, z.B. als ein Metaboratsalz. Die Borierung erfolgt bereits durch Zugabe von etwa 0,05 bis 4 Gew.-%, z.B. 1 bis 3 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der Acylstickstoffverbindung) von einer Borverbindung, vorzugsweise Borsäure, üblicherweise in Form einer Aufschlämmung, zu der Acylstickstoffverbindung und durch Erwärmung unter Rühren auf 135°C bis 190°C, z.B. 140°C bis 170°C, für 1 bis 5 Stunden, gefolgt von Stickstoffstrippen. Alternativ kann die Borbehandlung durch Zugabe von Borsäure zu einer heißen Reaktionsmischung von Dicarbonsäurematerial und Amin durchgeführt werden, wobei Wasser entfernt wird. Zudem können andere Ausrüstungsschritte, wie beispielsweise diejenigen, die in der US-A-5 464 549 beschrieben sind, verwendet werden, die hierin durch Bezugnahme aufgenommen wird.

DIKOHLENWASSERSTOFFDITHIOPHOSPHATMETALLSALZE

[0045] Dikohlenwasserstoffdithiophosphatmetallsalze werden häufig als Antiverschleiß- und Antioxidationsmittel verwendet. Das Metall kann ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder Aluminium, Blei, Zinn, Molybdän, Mangan, Nickel oder Kupfer sein. Die Zinksalze werden am üblichsten in Schmieröl in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-% verwendet, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmierölzusammensetzung. Sie können gemäß bekannter Techniken hergestellt werden, indem zuerst eine Dikohlenwasserstoffdithiophosphorsäure (DDPA) gebildet wird, üblichsten durch Umsetzung von einem oder mehreren Alkoholen oder einem Phenol mit P_2S_5, und anschließend die gebildete DDPA mit einer Zinkverbindung neutralisiert wird. Zum Beispiel kann eine Dithiophosphorsäure durch Umsetzung von Mischungen primärer und sekundärer Alkohole hergestellt werden. Alternativ können Mehrfach-Dithiophosphorsäuren hergestellt werden, wenn die Kohlenwasserstoffgruppen an einer vollkommen sekundären Charakter haben und die Kohlenwasserstoffgruppen an den anderen vollkommen primären Charakter haben. Um das Zinksalz herzustellen, könnten irgendwelche basischen oder neutralen Zinkverbindungen verwendet werden, aber die Oxide, Hydroxide und Carbonate werden am üblichsten angewendet. Kommerzielle Additive enthalten aufgrund der Verwendung eines Überschusses an basischer Zinkverbindung bei der Neutralisationsreaktion oft einen Überschuss an Zink.

[0046] Die bevorzugten Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphate sind öllösliche Salze von Dikohlenwasserstoffdithiophosphorsäuren und können durch die folgende Formel dargestellt werden:



in der R und R' gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste sein können, die 1 bis 18, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten und Reste wie beispielsweise Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkaryl- und cycloaliphatische Reste umfassen. Besonders bevorzugt als R- und R'-Gruppen sind Alkylgruppen von 2 bis 8 Kohlenstoffatomen. Die Reste können somit z.B. Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl, Amyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Octyl, Decyl, Dodecyl, Octadecyl, 2-Ethylhexyl, Phenyl, Butylphenyl, Cyclohexyl, Methylcyclopentyl, Propenyl, Butenyl sein. Um Öllöslichkeit zu erhalten, beträgt die Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen (d.h. R und R') in der Dithiophosphorsäure im Allgemeinen etwa 5 oder mehr. Das Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphat kann daher Zinkdialkyldithiophosphate umfassen.

[0047] Es ist erwünscht, Dikohlenwasserstoffdithiophosphatmetallsalze mit hohen Prozentsätzen an primären Alkoholgruppen und Ölformulierungen mit niedrigem Phosphorgehalt zu verwenden, um die Brennstoffeffizienz zu erhöhen. Dies ergibt jedoch Bedenken hinsichtlich eines steigenden Motorverschleisses in Tests wie beispielsweise den Sequenz-VE-(ASTM D5302) und den GM 6,2L-Tests. Dementsprechend wäre es vorteilhaft, ein Dispergiermittel zu verwenden, das eine gute Antiverschleißleistung in Ölformulierungen mit niedrigem Phosphorgehalt und in Anwesenheit von primären DDP-Metallsalzen aufweist. Dies wird überraschender-

weise in der vorliegenden Erfindung durch Verwendung von Dispergiermitteln erreicht, die Ethylen/α-Olefin-Polymergerüste mit einem Molekulargewicht von über 2500 (M_n > 2500) enthalten. Wenn ein solches Dispergiermittel verwendet wird, zeigen Ölformulierungen, die primäre DDP-Metallsalze enthalten, gute Antiverschleißeigenschaften, die mit Ölformulierungen vergleichbar sind, die sekundäre DDP-Metallsalze enthalten. Dies erlaubt wiederum eine Abnahme der Menge an DDP-Metallsalzen, die im Öl vorhanden sind, und durch eine Verringerung des Phosphorgehalts und ferner einen Anstieg der Brennstoffeffizienz.

[0048] Dementsprechend liefert die vorliegende Erfindung ein Schmieröl, das Ethylen/1-Butenkohlenwasserstoffpolyamin-Dispergiermittel mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von über 2500 und einem Phosphorgehalt von bis zu 0,09 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Öls, enthält. Vorzugsweise beträgt der Phosphorgehalt bis zu 0,06 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Öls.

Beispiel 1: Nissan KA24E-Ventiltrieb-Verschleiß-Test

[0049] Der Nissan KA24E-Ventiltrieb-Verschleiß-Test ist ein Dynanometerschmiermittel-Test für Verbrennungsmotoren, der die Schutzwirkung des Schmiermittels hinsichtlich der Verringerung des Nockenwellenverschleißes und des Verschleißes an der Auflagefläche eines Kniehebels bewertet. Der Nockenwellenverschleiß ist der primäre Parameter der Verschleißbewertung. Der KA24E-Test ist ein cyclischer Niedertemperaturtest mit einer gesamten Laufzeit von 100 Stunden.

[0050] Der KA24E-Test verwendet einen wassergekühlten 4-Taktmotor mit vier Zylindern in Reihe des Nissan Modells KA24E 1994 als Testvorrichtung. Der KA24E-Motor enthält eine einzige obenliegende Nockenwelle (SOHC), drei Ventile je Zylinder (zwei Einlass-, ein Auslassventil), Schiebermitnehmerventiltriebaufbau. Der Motor hat ein Hubraum von 2389 cm^3 (2,4 Liter). Ein Motorkurzblock wird für 12 Tests verwendet, eine Zylinderkopfanordnung wird für 6 Tests verwendet und die entscheidenden Testteile einschließlich Nockenwelle, Kniehebel, Kniehebelachsen und Zündkerzen werden für jeden Test ersetzt. Ein 95-minütiger Einlauf-Zeitplan wird nur durchgeführt, wenn der Motorlangblock ausgetauscht wird und wenn der Zylinderkopf ausgetauscht wird (vor den Tests 1 und 7).

[0051] Der KA24E-Test ist ein Schmiermitteltest vom "Flush-and-Run"-Typ. Jeder einzelne Test besteht aus zwei 20-minütigen Spülungen gefolgt von einem 100-stündigen zyklischen Test. Der zyklische Test besteht aus 100 Zyklen und jeder Zyklus dauert 1 Stunde. Der Testzyklus besteht aus zwei Stufen. Der Motor wird in der Stufe 1 für eine Dauer von 50 Minuten und in Stufe 2 für eine Dauer von 10 Minuten betrieben. Die Stufen des Testzyklus werden unter den folgenden Bedingungen durchgeführt.

Parameter	Einheiten	Stufe 1	Stufe 2
Dauer	Min	50	10
Motorgeschwindigkeit	UpM	800	1500
Motordrehmoment	Nm	25	25
Kühlmittelauslasstemperatur	°C	50	55
Ölkanaltemperatur	°C	50	60
Einsaugluftemperatur	°C	32	32
Einsaugluftdruck	kPa	0,050	0,050
Einsaugluftfeuchtigkeit	g/kg	11,5	11,5
Auspuffgegendruck	kPa-ABS	103,5	103,5
Kühlmittelfluss	l/m	30	30

[0052] Bevor der Test beginnt werden zwei 20-minütige Ölspülungen durchgeführt. Die erste Spülung wird unter Stufe 1-Bedingungen durchgeführt und die zweite Spülung wird unter Stufe 2-Bedingungen durchgeführt. Wenn der Testzyklus gestartet wurde, gibt es keine zwischenzeitlichen planmäßigen Außerbetriebnahmen und der Motor wird kontinuierlich für 100 Stunden unter den oben beschriebenen Bedingungen betrieben. Zum Abschluss des Tests werden die entscheidenden Testteile entfernt und Verschleißmessungen und Verschleißeinstufen erhalten.

Beispiel 2: Nockenwellenverschleiß-Ergebnisse mit verschie denen Poly-α-Olefin-Dispergiermitteln

[0053] Verschiedene Ölformulierungen wurden dem Nissan KA24E-Ventiltrieb-Verschleiß-Test unterzogen, der in Beispiel 1 beschrieben ist. Insbesondere wurden zwei Typen von Dispergiermitteln in diesen Ölformulierungen verwendet, ein Ethylen/1-Buten-Polyamin-dispergiermittel mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 3500 und ein Polyisobutylen/Bernsteinsäureanhydrid-Polyamindispergiermittel mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 2200. Jedes Dispersionsmittel wurde in Anwesenheit von Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphat(ZDDP)salz durchgeführt, das entweder eine 15 : 85-Mischung von primären zu sekundären Alkoholgruppen, eine 50 : 50-Mischung von primären zu sekundären Gruppen, oder nur primäre Alkoholgruppen enthielt. Der gesamte Phosphorgehalt betrug, bezogen auf das Gesamtgewicht für jedes Öl, 0,06 oder 0,09%. Jedes Öl enthielt ein vollständiges Additivpaket, das zusätzlich zu Dispergiermittel und ZDDP Metalldetergenzien, Antioxidanzien, Reibungsmodifizierungsmittel und Stockpunktsenkungsmittel enthielt. Jede Menge an Additivpaket, die Verschleiß verhindert, ist geeignet. Eine solche Menge ist, bezogen auf das Gesamtgewicht für jede Öl, 2 bis 40%, bevorzugt 5 bis 20% und am meisten bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%. Der Gehalt an Additivpaket der getesteten Ölformulierungen liegt zwischen 5 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht für jedes Öl, wobei der Rest Basisöl ist.

[0054] Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche. Wenn das Polyisobutylen/Bernsteinsäureanhydrid-Polyamindispergiermittel mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 2200 verwendet wurde, wurde ein steiler Anstieg im Nockenwellenverschleiß beobachtet, wenn in der Ölformulierung primäres ZDDP für sekundäres ZDDP ersetzt wurde (ACN = 2,58 µm bei 85% sekundärem ZDDP; und ACN = 10,02 µm bei 100% primärem ZDDP). Wenn jedoch ein Ethylen/1-buten-Polyamindispergiermittel mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 3500 verwendet wurde, wurde nur ein mäßiger Anstieg beobachtet, wenn primäres ZDDP für sekundäres ZDDP in der Ölformulierung ersetzt wurde (ACN = 2,23 µm bei 85% sekundärem Alkohol; ACN = 2,58 µm bei einer 50 : 50-Mischung von primärem und sekundärem ZDDP; und ACN = 4,31 bei 100% primärem ZDDP).

[0055] Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein zusätzliches Öl getestet, das Ethylen/1-buten-Polyamin enthielt, bei einem Phosphorgehalt von 0,03%, basierend auf dem Gesamtgewicht für jedes Öl, um die Verschleißleistung bei geringen ZDDP-Niveaus zu zeigen.

[0056] Dieses überraschende Ergebnis zeigt, dass die Verwendung eines Ethylen/α-Olefin-Dispergiermittel mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von über 2500 eine bessere Nockenwellenverschleißleistung in Anwesenheit von primärem ZDDP und bei einem Phosphorgehalt von unter 0,1%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Öls, zeigt. Dieses Ergebnis erlaubt wiederum bei der Verwendung eines höheren Prozentsatzes von primärem ZDDP (auf Kosten des sekundären ZDDP) in Ölformulierungen die Brennstoffeffizienz zu steigern, ohne die Motorverschleißleistung zu beeinträchtigen. Wegen der insgesamt besseren Motorverschleißleistung, wenn ein Ethylen/α-Olefin-Polymerdispergiermittel mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von über 2500 verwendet wird, sind außerdem geringere Konzentrationen von Dikohlenwasserstoffdithiophosphatmetallsalzen für eine gute Verschleißleistung erforderlich, das bedeutet auch geringere Gesamtkonzentrationen an Phosphor in dem Öl.

Tabelle 1

Öl	1	2	3	4	5	6
Dispergiermittel-Typ	A*	A	A	B**	B	B
Verhältnis primäres zu sekundäres ZDDP	15:85	50:50	100:0	15:85	50:50	100:0
Phosphorgehalt, Gew.-%	0,06	0,06	0,06	0,06	0,09	0,06
Nockenwellenverschleiß, µm	2,23	2,58	4,31	2,58	7,94	10,02

* A = etwa 3500 Molekulargewicht Ethylen/1-buten/CO/(7 Einheiten)-Polyamin-Dispergiermittel
** B = etwa 2200 Molekulargewicht Polyisobutylen/Bernsteinsäureanhydrid/(6 Einheiten)-Polyamin-Dispergiermittel.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kombination von Ethylen/α-Olefin-Polymer-Dispergiermittel mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von über 2500 und Dikohlenwasserstoffdithiophosphatmetallsalz, das überwiegend primäre Alkoholgruppen enthält, als Antiverschleißadditiv in einer Schmierölzusammensetzung, die, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ölzusammensetzung, bis zu 0,09 Gew.-% Phosphor aufweist, in einem Verbrennungsmotor.

2. Verwendung nach Anspruch 1, bei der das Ethylen/α-Olefin-Polymer Ethylen/1-Buten-Copolymer oder Ethylen/Propylen-Copolymer ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, bei der das Ethylen/α-Olefin-Polymer-Dispergiermittel Ethylen/1-Buten-Kohlenwasserstoffpolyamin ist.

4. Verwendung nach Anspruch 3, bei der das Ethylen/1-Buten-Kohlenwasserstoffpolyamin ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von über 3300 hat.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der das Metall des Dikohlenwasserstoffdithiophosphats Zink ist.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der das Metalldikohlenwasserstoffdithiophosphat nur primäre Alkoholgruppen enthält.

7. Schmierölzusammensetzung mit einem Phosphorgehalt von bis zu 0,09 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, die eine größere Menge Öl und eine gegen Verschleiß wirkende Menge Additiv umfasst, das eine Kombination von
(1) Ethylen/1-Buten-Kohlenwasserstoffpolyamin-Dispergiermittel mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von über 2500 und
(2) Dikohlenwasserstoffdithiophosphatmetallsalz umfasst, das überwiegend primäre Alkoholgruppen enthält.

8. Schmierölzusammensetzung nach Anspruch 7, bei der das Ethylen/1-Buten-Kohlenwasserstoffpolyamin ein Molekulargewicht von über 3300 hat.

9. Schmierölzusammensetzung nach Anspruch 7 oder 8, bei der das Metall des Dikohlenwasserstoffdithiophosphats Zink ist.

10. Schmierölzusammensetzung nach Anspruch 7, 8 oder 9, bei der das Metalldikohlenwasserstoffdithiophosphat nur primäre Alkoholgruppen enthält.

11. Verfahren zur Schmierung eines Verbrennungsmotors durch Behandlung von dessen sich bewegenden Oberflächen mit einer Schmierölzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10.

12. Additivzusammensetzung, die zur Herstellung einer Schmierölzusammensetzung geeignet ist, die
(1) Ethylen/1-Buten-Kohlenwasserstoffpolyamin-Dispergiermittel mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von über 2500 und
(2) Dikohlenwasserstoffdithiophosphatmetallsalz, Metalldetergenz, Antioxidationsmittel, Reibungsmodifizierungsmittel und Fließpunktsenkungsmittel, wobei das Dikohlenwasserstoffdithiophosphatmetallsalz überwiegend primäre Alkoholgruppen enthält,
jeweils in einer solchen Menge umfasst, dass die Additivzusammensetzung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ölzusammensetzung, bis zu 0,09 Gew.-% Phosphor liefert, wenn die Schmierölzusammensetzung aus der Additivkombination in einer gegen Verschleiß wirkende Menge hergestellt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen