



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 01 434 T2 2005.10.13

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 383 853 B1

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C10M 169/04

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 01 434.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US02/10843

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 723 785.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 02/088284

(86) PCT-Anmeldetag: 05.04.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 07.11.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 28.01.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 29.09.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 13.10.2005

(30) Unionspriorität:

847015 01.05.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

Infineum International Ltd., Abingdon,  
Oxfordshire, GB

(72) Erfinder:

HARTLEY, J., Rolfe, Rockaway, US; REA,  
Salvatore, Franklin Square, US; STOVER, H.,  
William, Sarnia, CA

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: SCHMIERÖLE FÜR KLEINMOTOREN ENTHALTEND EINEN VERBRENNUNGSVERBESSEREN-DEN ZUSATZ

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 eingelebt, 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]** Diese Erfindung betrifft neue, die Verbrennung verbessernden Additive und Schmierstoffzusammensetzungen, die solche Additive enthalten und zum Schmieren kleiner Motoren brauchbar sind. Die Erfindung betrifft insbesondere Zweitaktöl, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es einen Verbrennungsverbesserer enthält und dadurch ein Öl liefert, das verminderte Ablagerungen in der Verbrennungskammer und auf Kolben bei benzingetriebenen Zweitaktmotoren zeigt, wie Außenbordmotoren, Motorradmotoren, Mopedmotoren, Schneemobil-Motoren, Rasenmähermotoren und dergleichen. Zweitaktbenzinmotoren liegen nun im Bereich von kleinen Motoren mit weniger als 50 cm<sup>3</sup> bis zu Motoren mit höherer Leistung über 500 cm<sup>3</sup>, im Allgemeinen rangieren sie über einen Bereich von 50 bis 3000 cm<sup>3</sup>. Die Entwicklung derartiger Hochleistungsmotoren hat zu einem Bedarf an neuen Zweitaktmotorölstandards und Testverfahren geführt.

**[0002]** Zweitaktmotoren werden geschmiert, indem der Brennstoff und der Schmierstoff gemischt werden und die gemischte Zusammensetzung den Motor durchlaufen gelassen wird, oder indem der Schmierstoff in die Motorzylinder oder -kurbelgehäuse injiziert wird. In der Technik sind verschiedene Typen von Zweitaktölen beschrieben worden, die mit Brennstoff verträglich sind. In der Regel enthalten solche Öle eine Vielfalt von Additivkomponenten, damit das Öl Industriestandardtests besteht, um die Verwendung in Zweitaktmotoren zu ermöglichen.

**[0003]** Die WO 97/19153 offenbart eine synthetische Zweitakt-Schmierölzusammensetzung, die eine öllösliche Kupferverbindung einschließt, um Raucherzeugung zu verringern und die Reinigungswirkung zu verbessern.

**[0004]** Diese Erfindung betrifft ferner Allzwecköle, die zum Schmieren von sowohl Zweitaktmotoren als auch kleinen Viertaktmotoren geeignet sind, d. h. Viertaktmotoren mit 2,2 bis 18,7 kW (3 bis 25 PS), die neue Verbrennungsverbessereradditive enthalten.

**[0005]** Die vorliegende Erfindung basiert auf der Feststellung, dass das Reaktionsprodukt eines borierten Stickstoff enthaltenden Schmieröldispersiermittels und bestimmter Phosphorverbindungen als hochwirksames Verbrennungsverbesserungsadditiv für Öle für Zweitakt- oder kleine Viertaktmotoren wirkt.

**[0006]** Entsprechend ist gemäß einer Ausführungsform dieser Erfindung eine Zweitakt-Schmierölzusammensetzung mit einer kinematischen Viskosität von mindestens 6,5 mm<sup>2</sup>/s (cSt) bei 100°C gefunden worden, die ein Gemisch von

- (a) 3 bis 50 Gew.-% Polybutenpolymer, das ein Polybuten, Polyisobutylene oder eine Mischung von Polybutenen und Polyisobutylenen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel; M<sub>n</sub>) von etwa 300 bis 1500 ist,
- (b) 2 bis 45 Gew.-% eines normalerweise flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmittels mit einem Siedepunkt von bis zu 380°C,
- (c) 0,1 bis 10,0 Gew.-% des Verbrennung verbessernden Additivs, das das Reaktionsprodukt (1) eines borierten Stickstoff enthaltenden Schmieröldispersiermittels und (2) einer Phosphorverbindung ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus (i) Zinkdialkyldithiophosphaten, (ii) sauren Phosphaten der Formel (RX)<sub>2</sub>P(:X)XH, in der R H oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoff ist, mindestens ein R Kohlenwasserstoff ist und X O oder S sein kann, (iii) Aminsalzen der sauren Phosphate von (ii), wobei das Amin ein primäres oder sekundäres aliphatisches C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>- oder aromatisches Amin ist, und (iv) Phosphiten der Formel P(OX')<sub>3</sub>, in der X' H oder Kohlenwasserstoff ist, mindestens ein X' ein Kohlenwasserstoff ist und der Kohlenwasserstoff eine aliphatische C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-, aromatische oder alkylaromatische Kohlenwasserstoffgruppe ist,
- (d) 20 bis 94,9 Gew.-% eines mineralischen oder synthetischen Öls mit Schmierviskosität und
- (e) 0 bis 20 Gew.-% eines Additivpakets für Zweitaktschmieröladditive, wobei solche Additive von einem Polybutenpolymer verschieden sind und in einer Menge vorhanden sind, die normalerweise mit ihnen verbundenen Funktionen zu vermitteln und die Zweitaktschmierölzusammensetzung in die Lage zu versetzen, die Industriestarde für Zweitaktschmierölzusammensetzungen zu erfüllen.

**[0007]** Alle Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht auf Basis des aktiven Bestandteils, bezogen auf das Gewicht der vollständig formulierten Schmierölzusammensetzung.

**[0008]** Die Mischung der Polybutene, die vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzungen brauchbar ist, ist eine Mischung aus Poly-n-butenen und Polyisobutylene, die normalerweise aus der Polymerisation von C<sub>4</sub>-Olefinen resultiert und im Allgemeinen ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 300 bis 1500 hat, wobei ein Polyisobutylene oder Polybuten mit einem durchschnittlichen Mo-

lekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 400 bis 1300 besonders bevorzugt ist, und eine Mischung aus Polybuten und Polyisobutylen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 950 am meisten bevorzugt ist. Das durchschnittliche Molekulargewicht (Zahlenmittel;  $M_n$ ) wird durch Gelpermeationschromatographie gemessen. Polymere, die aus 100% Polyisobutylen oder 100% Poly-n-butene zusammengesetzt sind, liegen auch innerhalb des Umfangs dieser Erfindung und innerhalb der Bedeutung des Begriffes "ein Polybutenpolymer".

**[0009]** Ein bevorzugtes Polybutenpolymer ist eine Mischung von Polybutenen und Polyisobutylen, die aus einem  $C_4$ -Olefinraffinerie-strom hergestellt worden ist, der etwa 6 Gew.-% bis 50 Gew.-% Isobutylene enthält, wobei der Rest eine Mischung aus (cis und trans)-2-Buten, 1-Buten und weniger als 1 Gew.-% Butadien ist. Besonders bevorzugt ist ein Polymer, das aus einem  $C_4$ -Strom hergestellt worden ist, der aus 6 bis 45 Gew.-% Isobutylene, 25 bis 35 Gew.-% Butanen und 15 bis 50 Gew.-% 1- und 2-Butenen zusammengesetzt ist. Das Polymer wird durch Lewissäurekatalyse hergestellt.

**[0010]** Die erfindungsgemäß brauchbaren Lösungsmittel können im Allgemeinen als normalerweise flüssige Erdöl- oder synthetische Kohlenwasserstofflösungen mit einem Siedepunkt nicht über etwa 380°C bei atmosphärischem Druck charakterisiert werden. Ein solches Lösungsmittel muss auch einen Flammpunkt im Bereich von etwa 60 bis 120°C haben, so dass der Flammpunkt des erfindungsgemäßen Zweitaktöls höher als 70°C ist. Typische Beispiele schließen Kerosin, hydrobehandeltes Kerosin, Mitteldestillatbrennstoffe, isoparaffinische und naphthenische, aliphatische Kohlenwasserstofflösungen, Dimere und höhere Oligomere von Propylen, Butenen und ähnlichen Olefinen sowie paraffinische und aromatische Kohlenwasserstofflösungen und Mischungen derselben ein. Solche Lösungsmittel können von Kohlenstoff und Wasserstoff verschiedene funktionale Gruppen enthalten, vorausgesetzt, dass diese Gruppen die Leistung des Zweitaktöls nicht nachteilig beeinflussen. Bevorzugt ist ein Kohlenwasserstofflösungsmitel vom naphthenischen Typ mit einem Siedepunktbereich von etwa 91,1 bis 113,9°C, das von ExxonMobil Chemical Company als "Exxsol D80" angeboten wird. Vorzugsweise werden 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% des Lösungsmittels oder einer Mischung von Lösungsmitteln in den erfindungsgemäßen Zweitaktölen verwendet.

**[0011]** Die dritte Komponente des erfindungsgemäßen Zweitaktöls ist ein die Verbrennung verbesserndes Additiv, das in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,75 bis 2,0 Gew.-% vorhanden ist.

**[0012]** Das die Verbrennung verbessernde Additiv ist das Reaktionsprodukt eines borierten Stickstoff enthaltenden Schmieröl-Dispergiermittels, das etwa 0,1 bis 5,0 Gew.-% Bor enthält, mit bestimmten öllöslichen Phosphorverbindungen.

**[0013]** Das Stickstoff enthaltende Schmieröldispersgiermittel umfasst ein öllösliches polymeres Kohlenwasserstoffgrundgerüst mit funktionellen Gruppen, die mit zu dispersierenden Teilchen assoziieren können. In der Regel umfassen die Dispersgiermittel Amin- oder Amidanteile, die oft über eine Brückengruppe an das Polymergrundgerüst gebunden sind. Das Dispersgiermittel kann beispielsweise ausgewählt sein aus öllöslichen Salzen, Aminesteren, Amiden, Imiden und Oxazolinen von mit langkettigem Kohlenwasserstoff substituierten Mono- und Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden; langketigen 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.

**[0014]** Das öllösliche polymere Kohlenwasserstoffgrundgerüst ist in der Regel 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, Isobutylene, Penten, Octen-1, Styrol) und in der Regel  $C_2$ - bis  $C_5$ -Olefin umfassen. Das öllösliche polymere Kohlenwasserstoffgrundgerüst kann ein Homopolymer (z. B. Polypropylen oder Polyisobutylene) oder ein Copolymer von zwei oder mehr solchen Olefinen sein (z. B. Copolymeren von Ethylen und einem  $\alpha$ -Olefin wie Propylen und Butylen oder Copolymeren zweier verschiedener  $\alpha$ -Olefine). Andere Copolymeren schließen jene ein, in denen eine geringe molare Menge der Copolymermonomere, z. B. 1 bis 10 Mol.-%, ein  $\alpha,\omega$ -Dien wie ein nicht-konjugiertes  $C_3$ - bis  $C_{22}$ -Diolefins ist (z. B. ein Copolymer von Isobutylene und Butadien, oder ein Copolymer von Ethylen, Propylen und 1,4-Hexadien oder 5-Ethyliden-2-norbornen). Ataktisches Propylenoligomer mit typischerweise einem  $M_n$  von 700 bis 5000 kann ebenfalls wie in der EP-A-490 454 beschrieben verwendet werden, ebenso wie Heteropolymere wie Polyepoxide.

**[0015]** Eine bevorzugte Klasse von Olefinpolymeren sind Polybutene und speziell Polyisobutene (PIB) oder Poly-n-butene, wie sie durch Polymerisation eines  $C_4$ -Raffineriestroms hergestellt werden können. Eine weitere bevorzugte Klasse von Olefinpolymeren sind Ethylen/ $\alpha$ -Olefin- (EOA)-Copolymere oder  $\alpha$ -Olefin-Homo-

oder -Copolymere, wie sie unter Verwendung der Metallocenchemie hergestellt werden können und in jedem Fall einen hohen Grad (z. B. > 30%) an endständiger Vinylidenungesättigung aufweisen.

**[0016]** Das öllösliche polymere Kohlenwasserstoffgrundgerüst hat üblicherweise ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel,  $M_n$ ) im Bereich von 300 bis 20 000. Das  $M_n$  des Grundgerüsts liegt vorzugsweise im Bereich von 500 bis 10 000, insbesondere 700 bis 5 000, wobei der Sinn des Grundgerüsts in der Herstellung einer Komponente mit dem Hauptzweck der Dispergierfähigkeit liegt. Heteropolymere wie Polyepoxide sind auch zur Herstellung von Komponenten geeignet. Sowohl Polymere mit relativ niedrigem Molekulargewicht ( $M_n$  500 bis 1500) als auch Polymere mit relativ hohem Molekulargewicht ( $M_n$  1500 bis 5000 oder mehr) sind zur Herstellung von Dispergiermitteln brauchbar. Besonders brauchbare Olefinpolymere zur Verwendung in Dispergiermitteln haben ein  $M_n$  im Bereich von 900 bis 3000.

**[0017]** Wenn die Komponente auch eine Viskositätsmodifizierungswirkung haben soll, ist die Verwendung von höherem Molekulargewicht bevorzugt, in der Regel mit einem  $M_n$  von 2000 bis 20 000, und wenn die Komponente hauptsächlich als Viskositätsmodifizierer wirken soll, kann das Molekulargewicht sogar noch höher sein, mit einem  $M_n$  von 20 000 bis zu 500 000 oder mehr. Die funktionalisierten Olefinpolymere, die zur Herstellung von Dispergiermitteln verwendet werden, haben vorzugsweise ungefähr eine endständige Doppelbindung pro Polymerkette.

**[0018]** Das öllösliche polymere Kohlenwasserstoffgrundgerüst kann funktionalisiert sein, um eine funktionelle Gruppe in das Grundgerüst des Polymers einzubauen, oder als eine oder mehrere Gruppen, die von dem Polymergrundgerüst seitenständig sind. Die funktionelle Gruppe ist in der Regel polar und enthält ein oder mehrere Heteroatome wie P, O, S, N oder Halogen. Sie kann durch Substitutionsreaktionen an einen gesättigten Kohlenwasserstoffanteil des öllöslichen polymeren Kohlenwasserstoffgrundgerüsts gebunden werden, oder durch Additions- oder Cycloadditionsreaktionen an einen olefinischen Anteil. Die funktionale Gruppe kann alternativ im Zusammenhang mit Oxidation oder Spaltung des Polymerkettenendes in das Polymer eingebaut werden (wie z. B. in der Ozonolyse).

**[0019]** Brauchbare Funktionalisierungsreaktionen schließen ein: Halogenierung des Polymers in Allylstellung zu der olefinischen Bindung und nachfolgende Reaktion des halogenierten Polymers mit einer ethylenisch ungesättigten funktionalen Verbindung (z. B. Maleierung, wobei das Polymer mit Maleinsäure oder -anhydrid umgesetzt wird); Reaktion des Polymers mit einer ungesättigten funktionalen Verbindung durch die "En"-Reaktion ohne Halogenierung; Reaktion des Polymers mit mindestens einer Phenolgruppe (dies ermöglicht Derivatisierung in einer Kondensation vom Mannichbasentyp); Reaktion des Polymers am Punkt der Ungesättigung mit Kohlenmonoxid unter Verwendung eines Hydroformylierungskatalysators oder einer Reaktion vom Kochtyp, um eine an ein -CH<sub>2</sub>- oder in iso- oder neo-Position gebundene Carbonylgruppe einzuführen; Reaktion des Polymers mit der Funktionalisierungsverbindung durch freiradikalische Addition unter Verwendung eines freiradikalischen Katalysators; Reaktion mit einem Thiocarbonsäurederivat und Reaktion des Polymers durch Luftoxidationsverfahren, Epoxidierung, Chloraminierung oder Ozonolyse.

**[0020]** Das funktionalisierte öllösliche polymere Kohlenwasserstoffgrundgerüst wird dann mit einem nukleophilen Reaktanten weiter derivatisiert, wie einem Amin, Aminoalkohol, Alkohol, einer Metallverbinding oder Mischung davon, um ein entsprechendes Derivat zu bilden. Brauchbare Aminverbindungen zum Derivatisieren funktionalisierter Polymere umfassen mindestens eine Amingruppe und können ein oder mehrere zusätzliche Amin- oder andere reaktive oder polare Gruppen umfassen. Diese Amine können Kohlenwasserstoffamine sein oder können vorwiegende Kohlenwasserstoffamine sein, bei denen die Kohlenwasserstoffgruppe andere Gruppen einschließt, z. B. Hydroxygruppen, Alkoxygruppen, Amidgruppen, Nitrile, Imidazolingruppen und dergleichen. Besonders brauchbare Aminverbindungen schließen Mono- und Polyamine, z. B. Polyalkylen- und Polyoxyalkylenpolyamine mit etwa 2 bis 60, zweckmäßig 2 bis 40 (z. B. 3 bis 20) Gesamtkohlenstoffatomen und etwa 1 bis 12, zweckmäßig 3 bis 12 und vorzugsweise 3 bis 9 Stickstoffatomen im Molekül ein. Vorteilhaft können Mischungen von Aminverbindungen verwendet werden, wie jene, die durch Reaktion von Alkylendiabuten 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, Polyethylenaminen wie Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin und Polypropylenaminen wie 1,2-Propylendiamin und Di(1,3-propylen)triamin.

**[0021]** Eine bevorzugte Gruppe von Dispergiermitteln schließt jene ein, die mit Bernsteinsäureanhydridgruppen substituiert und mit Polyethylenaminen (z. B. Tetraethylpentamin), Aminoalkoholen wie Trismethylolaminomethan umgesetzt sind, Polymerprodukte von metallocenkatalysierten Polymerisationen und gegebenenfalls zusätzlichen Reaktanten wie Alkoholen und reaktiven Metallen. Ebenfalls brauchbar sind Dispergiermittel,

bei denen ein Polyamin direkt an das Grundgerüst gebunden ist, nach den Verfahren, die in der US-A-5 225 092, der US-A-3 275 554 und der US-A-3 565 804 gezeigt sind, bei denen eine Halogengruppe an einem halogenierten Kohlenwasserstoff durch verschiedene Alkylenpolyamine verdrängt wird.

**[0022]** Eine weitere Klasse von Dispergiermitteln umfasst Mannichbasen-Kondensationsprodukte. Diese werden im Allgemeinen hergestellt, indem etwa ein Mol alkylsubstituiertes Mono- oder Polyhydroxybenzol mit etwa 1 bis 2,5 Mol Carbonylverbindungen (z. B. Formaldehyd und Paraformaldehyd) und etwa 0,5 bis 2 Mol Polyalkylenpolyamin kondensiert wird, wie beispielsweise in der US-A-3 442 808 offenbart ist. Solche Mannich-Kondensationsprodukte können ein Polymerprodukt einer metallocenkatalysierten Polymerisation als Substituenten an der Benzolgruppe einschließen, oder können mit einer Verbindung umgesetzt werden, die ein solches Polymer substituiert an ein Bernsteinsäureanhydrid enthält, in ähnlicher Weise wie in der US-A-3 442 808 gezeigt ist.

**[0023]** Das borierte Dispergiermittel wird hergestellt, indem das stickstoffhaltige 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 3,0 zu liefern. Die Dispergiermittel enthalten brauchbarerweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-% Bor, bezogen auf das Gesamtgewicht des borierten Dispergiermittels. Das Bor, das in dem Produkt als dehydratisierte Borsäurepolymere (hauptsächlich  $(HBO_2)_3$ ) vorzuliegen scheint, bindet sich vermutlich als Aminsalze, z. B. ein Metaboratsalz, an die Stickstoffatome des Dispergiermittels. Die Borierung wird leicht durchgeführt, indem etwa 0,05 bis 4, z. B. 1 bis 3 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der Acylstickstoffverbindung) einer Borverbindung, vorzugsweise Borsäure, üblicherweise als Aufschlämmung, zu dem stickstoffhaltigen Dispergiermittel gegeben wird und unter Röhren 1 bis 5 Stunden lang auf 135° bis 190°C, z. B. 140° bis 170°C erwärmt wird, gefolgt von Strichen mit Stickstoff. Alternativ kann die Borbehandlung durchgeführt werden, indem Borsäure zu einer heißen Reaktionsmischung des Dicarbonsäurematerials und Amins gegeben wird, während Wasser entfernt wird. Zusätzlich können andere Endbehandlungsstufen durchgeführt werden, wie jene, die in der US-A-5 464 549 offenbart sind, die hier durch Bezugnahme eingeführt wird.

**[0024]** Das die Verbrennung verbessende Additiv wird vorzugsweise hergestellt, indem ein boriertes Kohlenwasserstoffsuccinimid-Schmieröldispergiermittel, wobei der Kohlenwasserstoff ein  $M_n$  von 300 bis 3000 hat, mit bestimmten öllöslichen Phosphorverbindungen umgesetzt oder komplexiert wird. Der Kohlenwasserstoff ist vorzugsweise ein Polysisobutetyl mit einem  $M_n$  von 300 bis 3000, insbesondere 450 bis 2500. Diese Dispergiermittel sind in der Technik wohl bekannt und werden gebildet, indem ein Kohlenwasserstoff-, z. B. Polysisobutetylbernsteinsäureanhydrid, mit Polyethylenaminen wie Tetraethylpentamin oder Diethylentriamin umgesetzt wird.

**[0025]** Zur Bildung des die Verbrennung verbesserten Additivs wird das Dispergiermittel mit bestimmten öllöslichen Phosphorverbindungen umgesetzt oder komplexiert, indem die Reaktanten bei einer Temperatur von 50°C bis 70°C für einen Zeitraum von 15 bis 60 Minuten, vorzugsweise etwa 30 Minuten, miteinander erwärmt werden. Die Bildung des stabilen Komplexes oder Reaktionsprodukts wird deutlich, indem sich nach Abkühlen auf Raumtemperatur keine Trennung zeigt. Die so hergestellten Additive sind bei Raumtemperatur homogene, stabile, klare Flüssigkeiten. Das Molverhältnis von Bor zu Phosphorverbindung kann 0,1 : 1 bis 1,2 : 1, vorzugsweise 0,5 : 1 bis 1 : 1 betragen. Der genaue Mechanismus der Bildung der Reaktion oder des komplexierten Produkts ist nicht vollständig bekannt.

**[0026]** Geeignete Phosphorverbindungen zur Umsetzung oder Komplexierung mit dem Dispergiermittel sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- (i) öllöslichen Zinkdialkyldithiophosphaten (ZDDP), die durch Umsetzen aliphatischer C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-, vorzugsweise C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkohole mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> unter Bildung von Dialkylthiophosphorsäuren hergestellt werden, die dann mit Zinkoxid umgesetzt werden, um die ZDDP zu produzieren;
- (ii) sauren Phosphaten der Formel (RX)<sub>2</sub>P(:X)XH, in der R H oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoff ist, mindestens ein R ein Kohlenwasserstoff ist und X O oder S sein kann, X vorzugsweise O ist, der R-Kohlenwasserstoff vorzugsweise eine C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylgruppe ist;
- (iii) Aminsalzen der sauren Phosphate von (ii), wobei das Amin ein primäres oder sekundäres aliphatisches C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>- oder aromatisches Amin ist, vorzugsweise ein primäres oder sekundäres C<sub>3</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylamin; und
- (iv) Phosphiten der Formel P(OX')<sub>3</sub>, in der X' H oder Kohlenwasserstoff ist, mindestens ein X' ein Kohlenwasserstoff ist, wobei der Kohlenwasserstoff eine aliphatische C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-, wie Alkyl- oder Alkenyl-, aromatische oder alkylaromatische Kohlenwasserstoffgruppe ist, X' vorzugsweise ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylphenyl ist. Tricresylphosphit ist besonders bevorzugt.

**[0027]** Die zuvorgenannten die Verbrennung verbessernden Additive werden als neue Materialzusammensetzungen angesehen und bilden als solche eine weitere Ausführungsform dieser Erfindung.

**[0028]** Zusätzlich zu den hier erörterten Zweitaktölen und Universalölen für kleine Motoren umfasst eine weitere Ausführungsform dieser Erfindung ein Öl mit Schmierviskosität, das eine wirksame Menge des neuen, erfindungsgemäßen, die Verbrennung verbessernden Additivs umfasst, wobei diese wirksamen Mengen 0,1 bis 10,0 Gew.-% sind, wie 0,5 bis 2,5 Gew.-%.

**[0029]** Die vierte Komponente der erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzungen ist ein Öl mit Schmierviskosität, das heißt einer Viskosität von etwa 20 bis 180, vorzugsweise 55 bis 180 cSt bei 40°C, um ein fertiges Zweitaktöl im Bereich von 6,5 bis 14 cSt bei 100°C zu liefern.

**[0030]** Diese Öle mit Schmierviskosität für diese Erfindung können natürliche oder synthetische Öle sein. Oft sind auch Mischungen solcher Öle brauchbar. Gemische von Ölen können auch verwendet werden, solange die Endviskosität 20 bis 180 cSt bei 40°C ist.

**[0031]** Natürliche Öle schließen Mineralschmieröle wie flüssige Erdöle und lösungsmittelbehandelte oder säurebehandelte Mineralschmieröle des paraffinischen, naphthenischen oder gemischt paraffinisch-naphthenischen Typs ein. Von Kohle oder Schiefer abgeleitete Öle mit Schmierviskosität sind auch brauchbare Basisöle.

**[0032]** Synthetische Schmieröle schließen Kohlenwasserstofföle wie Ester, polymerisierte und interpolymerisierte Olefine, alkylierte Diphenylether und alkylierte Diphenylsulfide und die Derivate, Analoga und Homologe derselben ein.

**[0033]** Durch Polymerisieren von Olefinen mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen und Mischungen derselben hergestellte Öle sind typische synthetische Polymeröle. Verfahren zur Herstellung dieser Polymeröle sind Fachleuten wohl bekannt, wie in der US-A-2 278 445, der US-A-2 301 052, der US-A-2 318 719, der US-A-2 329 714, der US-A-2 345 574 und der US-A-2 422 443 gezeigt ist.

**[0034]** Alkylenoxidpolymere (d. h. Homopolymere, Interpolymere und Derivate derselben, bei denen die endständigen Hydroxylgruppen durch Veresterung, Veretherung, usw. modifiziert worden sind) stellen eine bevorzugte Klasse bekannter synthetischer Schmieröle für erfindungsgemäße Zwecke, insbesondere zur Verwendung in Kombination mit Alkanolbrennstoffen. Beispiele hierfür sind die Öle, die durch Polymerisation von Ethylenoxid oder Propylenoxid hergestellt werden, die Alkyl- und Arylether dieser Polyoxyalkylenpolymere (z. B. Methylpolypropylenglykolether mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000, Diphenylether von Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 500 bis 1000, Diethylether von Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 1500, usw.) oder Mono- oder Polycarbonsäureester davon, beispielsweise die Essigsäureester, gemischten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Fettsäureester oder die C<sub>13</sub>-Oxosäurediester von Tetraethylenglykol.

**[0035]** Eine weitere geeignete Klasse synthetischer Schmieröle umfasst die Ester von Dicarbonsäuren (z. B. Phthalsäure, Bernsteinsäure, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren, Maleinsäure, Azelainsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Linolsäuredimer, Malonsäure, Alkylmalonsäuren, Alkenylmalonsäuren, usw.) mit einer Vielfalt von Alkoholen (z. B. Butylalkohol, Hexylalkohol, Octylalkohol, Dodecylalkohol, Tridecylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Ethylenglykol, Diethylenglykolmonoether, Propylenglykol, usw.). Spezifische Beispiele für diese Ester schließen Dioctyladipat, Di(2-ethylhexyl)sebacat, Di-n-hexylfumarat, Dioctylsebacat, Diisoctylazelat, Diisodecylazelat, Dioctylphthalat, Didecylphthalat, Dieicosylsebacat, den 2-Ethylhexyldiester von Linolsäuredimer, den komplexen Ester, der durch Umsetzung von einem Mol Sebacinsäure mit zwei Mol Tetraethylenglykol und zwei Mol 2-Ethylhexansäure gebildet ist, und dergleichen ein.

**[0036]** Als synthetische Öle brauchbare Ester schließen auch jene ein, die aus C<sub>5</sub>- bis C<sub>18</sub>-Monocarbonsäuren und Polyolen und Polyolethern hergestellt sind, wie Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, usw.

**[0037]** Unraffinierte, raffinierte und erneut raffinierte Öle, die entweder natürlich oder synthetisch sind (sowie Mischungen von zwei oder mehr von irgendwelchen derselben) des bereits offenbarten Typs können in den erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzungen verwendet werden. Unraffinierte Öle sind jene, die direkt aus einer natürlichen oder synthetischen Quelle ohne weitere Reinigungsbehandlung erhalten werden. Ein direkt aus Retortenverfahren erhaltenes Schieferöl, ein direkt aus der Primärdestillation erhaltenes Erdöl oder

ein direkt aus einem Veresterungsverfahren erhaltenes Esteröl, die ohne weitere Behandlung verwendet werden, wären beispielsweise ein unraffiniertes Öl. Raffinierte Öle sind den unraffinierten Ölen ähnlich, außer dass sie weiter in einer oder mehreren Reinigungsstufen behandelt worden sind, um eine oder mehrere Eigenschaften zu verbessern. Fachleute sind viele derartige Reinigungstechniken bekannt, wie Lösungsmittlextraktion, Sekundärdestillation, Säure- oder Basenextraktion, Filtration, Perkolation, usw. Erneut raffinierte Öle werden nach ähnlichen Verfahren wie jenen erhalten, die zum Erhalten raffinierter Öle verwendet werden, welche bereits in Gebrauch gewesen sind. Solche erneut raffinierten Öle sind auch als regenerierte oder aufgearbeitete Öle bekannt und werden oft zusätzlich mit Techniken verarbeitet, die verbrauchte Additive und Ölabbaproducte entfernen sollen.

**[0038]** Die Erfindung umfasst ferner die Anwesenheit von 0 bis 20 Gew.-% eines Additivpakets, das ein oder mehrere konventionelle Zweitaktschmieröladditive enthält, und diese können irgendein Additiv sein, das normalerweise zu einem speziellen Zweck solchen Schmierölen zugegeben wird. Vorzugsweise werden 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 7,0 Gew.-% des Additivpakets verwendet.

**[0039]** Solche konventionellen Additive für die Additivpaketkomponente, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden sein können, schließen Korrosionsschutzmittel, Oxidationsschutzmittel, Reibungsmodifizierungsmittel, Dispergiermittel, Antischaummittel, Antiverschleißmittel, Stockpunktsenkungsmittel, Metalldetergentien, Rostschutzmittel, Schmierfähigkeitsmittel, die bevorzugt sind, und dergleichen ein.

**[0040]** Ein bevorzugtes Additivpaket für Zweitaktmotoröle für luftgekühlte Motoren umfasst (i) boriertes Polyisobutylene- ( $M_n$  400 bis 2500, vorzugsweise  $M_n$  950) -succinimid, das in einer solchen Menge vorhanden ist, dass es 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% Dispergiermittel in dem Schmieröl liefert, und (ii) ein Metallphenolat, -sulfonat oder -salicylat als öllösliches Detergensadditiv, das ein neutrales Metallreinigungsmittel oder überbasisch ist, so dass die Gesamtbasenzahl 200 oder weniger beträgt, das in einer solchen Menge vorhanden ist, dass es 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-% Metalldetergensadditiv in dem Schmieröl liefert. Das Metall ist vorzugsweise Natrium, Calcium, Barium oder Magnesium. Neutrale Calcium-sulfurierte Phenolate sind bevorzugt.

**[0041]** Korrosionsschutzmittel sind in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,5 Gew.-% vorhanden und beispielhaft sind phosphosulfurierte Kohlenwasserstoffe und die Produkte, die durch Umsetzung eines phosphosulfurierten Kohlenwasserstoffs mit einem Erdalkalimetalloxid oder -hydroxid erhalten werden. Ein weiteres brauchbares Korrosionsschutzmittel ist Benzotriazol (35 Gew.-% aktiver Bestandteil in Propylenglykol).

**[0042]** Oxidationsschutzmittel sind in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,5 Gew.-% vorhanden und sind Antioxidantien. Beispiele sind Erdalkalimetallsalze von Alkylphenolthioestern mit vorzugsweise  $C_5$ - bis  $C_{12}$ -Alkylseitenkette, wie Calciumnonylphenolsulfid, Barium-t-octylphenolsulfid, Diocetylphenylaminen sowie sulfurierten oder phosphosulfurierten Kohlenwasserstoffen und gehinderten Phenolen. Ebenfalls eingeschlossen sind öllösliche Antioxidans-Kupferverbindungen wie Kupfersalze von öllöslichen  $C_{10}$ - bis  $C_{18}$ -Fettsäuren.

**[0043]** Reibungsmodifizierungsmittel sind in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,5 Gew.-% vorhanden und schließen Fettsäureester und -amide, Glycerinester dimerisierter Fettsäuren und Succinatester oder Metallsalze derselben ein.

**[0044]** Stockpunktsenkungsmittel, auch als Schmierölfließverbesserer bekannt, werden in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,5 Gew.-% verwendet und können die Temperatur herabsetzen, bei der das Fluid fließt, und typisch für diese Additive sind  $C_8$ - bis  $C_{18}$ - oder  $C_{14}$ -Dialkylfumarat/Vinylacetat-Copolymere, die bevorzugt sind, Polymethacrylate und Paraffin-naphthalin.

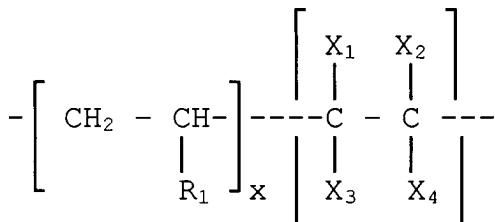
**[0045]** Schaumbekämpfung kann auch durch ein Antischaummittel vom Polysiloxantyp geliefert werden, wie Silikonöl und Polydimethylsiloxan; Acrylatpolymere sind auch geeignet. Diese werden in Mengen von 5 bis 25 ppm in dem fertigen Öl verwendet.

**[0046]** Antiverschleißmittel verringern den Verschleiß an Metallteilen, und repräsentative Materialien sind Zinkdialkyldithiophosphat, Zinkdiaryldiphosphat und sulfuriertes Isobutylen. Diese werden in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% verwendet. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zweitakt- oder Allzwecköle jedoch weder die genannten Zinkdialkyldithiophosphat- oder Zinkdiaryldithiophosphat-Antiverschleißmittel noch irgendein anderes Antiverschleißmittel, da das erfindungsgemäß die Verbrennung verbessernde Additiv den

Ölen auch adäquate Antiverschleißeigenschaften verleiht.

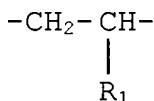
**[0047]** Erfindungsgemäß brauchbare Schmierfähigkeitsmittel können aus einer weiten Vielfalt öllöslicher Materialien ausgewählt werden. Sie sind im Allgemeinen in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 5 bis 15 Gew.-% vorhanden. Schmierfähigkeitsmittel schließen Polyolether und Polyolester ein, wie Polyolester von C<sub>5</sub>- bis C<sub>15</sub>-Monocarbonsäuren, insbesondere Pentaerythrit, Trimethylolpropan- und Neopentylglykol-Synlubeester dieser Säuren, wobei der Ester eine Viskosität von mindestens 9 mm<sup>2</sup>/s (cSt) bei 100°C hat, natürliche Öle wie Bright Stock, das die hochviskose Mineralölfraktion ist, die von den Destillationsrückständen abgeleitet ist, die durch die Herstellung der Schmierölfraktionen aus Erdöl gebildet werden.

**[0048]** Ein bevorzugtes Schmierfähigkeitsmittel ist ein α-Olefin/Di-carbonsäureester-Copolymer mit einer Viskosität von 20 bis 50 mm<sup>2</sup>/s (cSt) bei 100°C, das durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:



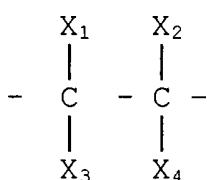
in der R<sub>1</sub> eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe ist; X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> und X<sub>4</sub> gleich oder verschieden sein können und jeweils Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, eine Gruppe, die durch die Formel -R<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>R<sub>3</sub> dargestellt wird, oder eine Estergruppe sind, die durch die Formel -CO<sub>2</sub>R<sub>4</sub> dargestellt wird, worin R<sub>2</sub> eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe ist, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sein können und jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe sind, irgendwelche zwei von X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> und X<sub>4</sub> jeweils die Estergruppe sind; und x und y gleich oder verschieden sein können und jeweils eine positive Zahl sind.

**[0049]** Die obige Struktur, die durch die Formel



dargestellt wird, ist von einem α-Olefin abgeleitet, und die Anzahl der Kohlenstoffatome des α-Olefins beträgt vorzugsweise 3 bis 20, insbesondere 6 bis 18. Beispiele für das α-Olefin schließen Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonadecen und 1-Eicosen ein.

**[0050]** Die obige Struktur, die durch die Formel



dargestellt wird, ist von einem Ester einer Dicarbonsäure mit Ethylenbindung abgeleitet. Zu Beispielen für die Dicarbonsäure gehören Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Der Alkohol hat vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 bis 8 Kohlenstoffatome. Beispiele für den Alkohol schließen Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol (bevorzugt), Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Nonadecanol und Eicosanol ein. Die Komponente (A) wird hergestellt, indem das oben beschriebene α-Olefin mit dem oben beschriebenen Ester einer Dicarbonsäure copolymerisiert wird. Dieses Verfahren ist detailliert in der im Amtsblatt offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. (Sho.) 58-65246 beschrieben. Das Molverhältnis des α-Olefins (x) zu dem Ester (y) einer Dicarbonsäure beträgt vorzugsweise x : y = 1 : 9 bis 9 : 1. Das durchschnittliche Molekulargewicht (Zahlenmittel) des Estercopolymers beträgt vorzugsweise 1000 bis 3000. Die kinematische Viskosität sollte 20 bis 50 mm<sup>2</sup>/s (cSt) bei 100°C, vorzugsweise 30 bis 40 mm<sup>2</sup>/s (cSt) bei 100°C betragen. Diese Materialien sind unter dem Handelsnamen "Ketjenlube" von Akzo Chemicals, Inc., erhältlich.

**[0051]** Andere geeignete Schmierfähigkeitsmittel schließen phosphorhaltige Additive wie Dikohlenwasserstoffkohlenwasserstoffphos-phonate und schwefelhaltige Schmierfähigkeitsmittel ein, wie sulfurierte Fette, sulfuriertes Isobutyle, Dialkylpolysulfide und schwefelverbrückte Phenole, wie Nonylphenolpolysulfid.

**[0052]** Andere Schmierfähigkeitsmittel schließen Fettsäuren (einschließlich Dimeren und Trimeren davon), Fettether, Fetterter und methoxylierte Fettether und -ester wie Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere und Fetterter dieser Materialien sowie natürliche Materialien wie pflanzliche Öle, Glyceride und dergleichen ein. Zu den weiteren geeigneten Schmierfähigkeitsmitteln gehören Boratester wie Tricresylboratesterkondensate und phosphorhaltige Ester wie Tricresylphosphat und andere Trialkyl- und Triarylphosphite und -phosphate. Andere Schmierfähigkeitsmittel schließen Orthophosphat- oder Sulfatsalze von primären oder sekundären aliphatischen Aminen mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, Dialkylcitrate mit durchschnittlich 3 bis 12 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, aliphatische Dicarbonsäuren und Ester davon, chlorierte Wachse und polyhalogenaromatische Verbindungen wie halogenierte Benzole und Naphthaline ein.

**[0053]** Die erfindungsgemäßen Zweitaktschmierölzusammensetzungen mischen sich unbegrenzt mit den in solchen Zweitaktmotoren verwendeten Brennstoffen. Mischungen solcher Schmieröle mit Brennstoffen stellen eine weitere Ausführungsform dieser Erfindung. Die in Zweitaktmotoren brauchbaren Brennstoffe sind Fachleuten wohl bekannt und enthalten üblicherweise einen größeren Anteil eines normalerweise flüssigen Brennstoffs, wie eines kohlenwasserstoffhaltigen oder kohlenwasserstoffartigen Erdölestillatbrennstoffs, z. B. Motorenbenzin, das in der ASTM Spezifikation D-439-73 definiert ist. Solche Brennstoffe können auch nicht-kohlenwasserstoffhaltige oder -kohlenwasserstoffartige Materialien enthalten, wie Alkohole, Ether, organische Nitroverbindungen und dergleichen, z. B. Methanol, Ethanol, Diethylether, Methylethylether, Nitromethan, und solche Brennstoffe liegen auch innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, ebenso wie flüssige Brennstoffe, die aus pflanzlichen und mineralischen Quellen stammen, wie Mais, Alfalfa, Schiefer und Kohle. Beispiele für solche Brennstoffmischungen sind Kombinationen von Benzin und Ethanol, Dieselkraftstoff und Ether, Benzin und Nitromethan, usw. Benzin ist bevorzugt, d. h. eine Mischung aus Kohlenwasserstoffen mit einem ASTM-Siedepunkt von 60°C am 10% Destillationspunkt bis etwa 205°C am 90% Destillationspunkt. Bleifreies Benzin ist besonders bevorzugt.

**[0054]** Die erfindungsgemäßen Zweitaktschmierstoffe werden im Gemisch mit Brennstoffen in Mengen von etwa 20 bis 250 Gewichtsteilen Brennstoff auf 1 Gewichtsteil Schmieröl, typischerweise etwa 30 bis 100 Gewichtsteile Brennstoff auf 1 Gewichtsteil Öl verwendet. Sie können auch durch direktes Injizieren des Schmierstoffs in die Zylinder oder Kurbelgehäuse eines Zweitaktmotors verwendet werden.

**[0055]** Die erfindungsgemäßen, die Verbrennung verbessernden Motoradditive sind auch wirksam zur Herstellung von Schmierölen, die zur Schmierung kleiner Viertaktmotoren wirksam sind, d. h. Motoren mit 3 bis 25 Pferdestärken (PS) (2,24 bis 18,64 kW), vorzugsweise 4 bis 6 PS (2,98 bis 4,53 kW) oder 100 bis 200 cm<sup>3</sup> Motoren, da das die Verbrennung verbessernde Additiv der Viertaktölzusammensetzung die erforderlichen Antiverschleißeigenschaften verleiht. Es ist somit erfindungsgemäß möglich, sogenannte Allzwecköle zu formulieren, d. h. Öle, die sowohl für Zweitakt- als auch für kleine Viertaktmotoren geeignet sind. Solche Allzwecköle haben die gleichen Bestandteile wie die bereits offenbarten Zweitaktöle, enthalten jedoch 2 bis 15 Gew.-% Lösungsmittel und sind vorzugsweise frei von jeglichen Antiverschleißadditiven, wie zinkhaltigen Antiverschleißadditiven (die von den erfindungsgemäßen, die Verbrennung verbessernden Additiven verschieden sind).

**[0056]** Demnach ist ferner eine Allzweckschmierölzusammensetzung gefunden worden, die zur Schmierung von Zweitaktmotoren und kleinen Viertaktmotoren mit 3 bis 25 Pferdestärken (2,24 bis 18,64 kW) geeignet ist und eine kinematische Viskosität von mindestens 6,5 mm<sup>2</sup>/s (cSt) bei 100°C hat, die ein Gemisch von

- (a) 3 bis 50 Gew.-% Polybutenpolymer mit einem M<sub>n</sub> von etwa 300 bis 1500, das ein Polybuten, Polyisobutylen oder eine Mischung von Polybutenen und Polyisobutylenen ist;
- (b) 2 bis 15 Gew.-% eines normalerweise flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmittels mit einem Siedepunkt von bis zu 380°C;
- (c) 0,1 bis 10 Gew.-% des die Verbrennung verbessernden Additivs, das das Reaktionsprodukt von (1) boreiertem stickstoffhaltigem Schmieröldispersiermittel, und (2) einer Phosphorverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Zinkdialkyldithiophosphaten, (ii) sauren Phosphaten mit der Formel (RX)<sub>2</sub>P(:X)XH, in der R H oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoff ist, mindestens ein R Kohlenwasserstoff ist, und X O oder S sein kann, (iii) Aminsalzen der sauren Phosphate, wobei das Amin ein primäres oder sekundäres aliphatisches C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>- oder aromatisches Amin ist, und (iv) Phosphiten der Formel P(OX')<sub>3</sub> ist, in der X' H oder Kohlenwasserstoff ist, mindestens ein X' ein Kohlenwasserstoff ist, wobei der Kohlenwasserstoff eine aliphatische C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-, aromatische oder alkylaromatische Kohlenwasserstoffgruppe ist;
- (d) 20 bis 94,9 Gew.-% eines mineralischen oder synthetischen Öls mit Schmierviskosität und

(e) 0 bis 20 Gew.-% eines Additivpakets für Zweitaktschmieröladditive umfasst, wobei solche Additive von Polybutenpolymer verschieden sind und in einer Menge vorhanden sind, um die normalerweise mit ihnen verbundenen Funktionen zu vermitteln und die Zweitaktschmierölzusammensetzung in die Lage zu versetzen, die Industriestandard für Zweitaktschmierölzusammensetzungen zu erfüllen.

**[0057]** Bevorzugte Allzwecköle umfassen ein die Verbrennung verbessertes Additiv, das das Reaktionsprodukt eines Zinkdialkyldithiophosphats und des borierten Dispergiermittels ist.

**[0058]** Die Erfindung wird des Weiteren durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, die nicht als ihren Umfang einschränkend angesehen werden sollen. Die Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht.

#### BEISPIELE

**[0059]** Ein Zweitakttestöl wurde hergestellt, das aus dem folgenden zusammengesetzt war:

- (a) 5,0% einer 50,5% Mineralöllösung eines Polyisobutetyl-(M<sub>n</sub> 950)-succinimid-dispergiermittels;
- (b) 5,0% einer 75% Mineralöllösung eines Polyisobutetyl-(M<sub>n</sub> 700)-succinimid-dispergiermittels;
- (c) 10,0% Polyisobutylen (M<sub>n</sub> 950);
- (d) 25,0% Kohlenwasserstofflösungsmittel vom naphthenischen Typ, Siedepunktbereich 91,1 bis 113,9°C, angeboten als "Exxsol D80" von ExxonMobil Chemical Co.;
- (e) 5,0% Brightstock-Schmierfähigkeitsmittel;
- (f) 50,0% Mineralschmieröl.

**[0060]** Drei die Verbrennung verbesserte Additive wurden hergestellt, die im Folgenden als A, B und C bezeichnet werden. Jedes war das Reaktionsprodukt einer 50 Gew.-%/50 Gew.-% Mischung eines borierten Polyisobutetyl-(M<sub>n</sub> 950)-succinimid-Dispergiermittels, das 1,3 Gew.-% Bor enthielt, mit

A: einem Salz aus saurem Phosphat/Amin, das gebildet wurde, indem zuerst eine aus Methylisobutylcarbinol hergestellte Dialkyldithiophosphorsäure mit Propylenoxid und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> umgesetzt wurde und diese teilweise mit einem C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-tert.-Alkyl-primärem Amin neutralisiert wurde; wobei das Aminsalz als 75 Gew.-% Lösung in Mineralöl zur Verfügung gestellt wurde;

B: einer 74 Gew.-% Lösung eines ZDDPs in Mineralöl, welches aus P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, 2-Methyl-1-propanol, Pentan-1-ol und 2-Methylbutanol hergestellt wurde;

C: einer 80% Lösung eines Aminsalzes gemischter saurer Alkylphosphate in Kerosin.

**[0061]** Eine Probe des obigen Testöls, das 1,48 Gew.-% Additiv B enthielt, wurde einem Labor-Ölverbrennungstest unterzogen, der wie folgt ablief:

**[0062]** Ein Deckel einer 1 Gallon-Dose wurde, falls zuvor verwendet, mit Stahlwolle und pulverisiertem Reinigungsmittel gereinigt, mit einem Papierhandtuch getrocknet und mit einem mit IOSOL 1520 benetzten Papierhandtuch geschrubbtt. Er wurde dann auf einer Heizplatte erwärmt, in einem Exsikkator abgekühlt und auf 4 Dezimalstellen gewogen. (Anmerkung: kohlenstoffhaltige oder kohlenstoffartige Ablagerungen in den Rillen des Deckels wurden mit diesem Verfahren nicht vollständig entfernt. Gelegentlich wurden irgendwelche übermäßigen Ansammlungen mit einem Stahlspatel entfernt.)

**[0063]** Sieben Milliliter des zu bewertenden Öls wurden mit einer Spritze in den Deckel gegeben. Der Deckel wurde dann in der 170 g (6 oz) Dose zentriert und die beiden Behälter wurden wiederum auf der vorgeheizten Heizplatte zentriert, die sich in einer Dunstabzugaube befand.

**[0064]** Nach zwei Minuten Vorheizen wurde das Öl mit einer Butan-Zündpistole gezündet. Eine zweite Stoppuhr wurde gestartet und die Türen der Dunstabzugaube geschlossen. Die durch die Dunstabzugaube gezogene Luft, die relative Feuchtigkeit, die Labortemperatur und der atmosphärische Druck wurden aufgezeichnet.

**[0065]** Die Zeit bis zum Ausbrennen wurde aufgezeichnet. Die Dose wurde dann mit Zangen von der Heizplatte entfernt und der Deckel wieder mit Pinzetten in den Exsikkator gegeben. Als der Deckel abgekühlt war, wurde er erneut gewogen und der Rückstand/100 ml Öl berechnet.

**[0066]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

**[0067]** Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse für Additive A, B und C, wenn sie zu "Motomaster Premium Outboard Motor Oil" gegeben wurden, einem Zweitaktöl, das im Handel von Canadian Tire Corp. erhältlich ist, und der Vergleich erfolgte mit "Molyvan-L", einem bekannten Verbrennungsverbesserer. Tabelle 2 zeigte, dass Additive A, B und C befriedigende Leistung zeigten.

Tabelle 1  
Verbrennungstestergebnisse für Additiv B im Testöl

Test Nr.	Behandlung, Gew.-%	Verbrennungszeit, Minuten:Sekunden	Gesamtrückstand g/100 ml Öl
1	keins	8:14	5,71
2	1,48	9:00	4,68
3	1,48	8:56	4,61

Tabelle 2

Verbrennungstestergebnisse für Verbrennungsverbesserer, die "Motomaster Premium" zugegeben wurden

Test Nr.	Additiv	Behandlung, Gew.-%	Verbrennungszeit Minuten:Sekunden	Gesamtrückstand g/100 ml Öl
1	keins	-	8:19	7,03
2	Molyvan-L <sup>(1)</sup>	1,09	7:57	4,72
3	A	1,09	8:03	6,76
4	A	2,15	7:48	6,12
5	B	1,09	8:47	4,92
6	B	2,15	8:55	4,24
7	C	2,15	8:06	5,92

<sup>(1)</sup>Ein bekannter Verbrennungsverbesserer in unserem Verbrennungstest: sulfurietes Oxymolybdändialkyldithiophosphat.

#### Patentansprüche

1. Verbrennung verbessertes Additiv, das das Reaktionsprodukt (1) eines borierten Stickstoff enthaltenden Schmieröldispersiermittels und (2) einer Phosphorverbindung ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus (i) Zinkdialkyldithiophosphaten, (ii) sauren Phosphaten der Formel  $(RX)_2P(X)XH$ , in der R H oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoff ist, mindestens ein R Kohlenwasserstoff ist und X O oder S sein kann, (iii) Aminsalzen der sauren Phosphate von (ii), wobei das Amin ein primäres oder sekundäres C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>- aliphatisches oder aromatisches Amin ist, und (iv) Phosphiten der Formel P(OX')<sub>3</sub>, in der X' H oder Kohlenwasserstoff ist, mindestens ein X' ein Kohlenwasserstoff ist und der Kohlenwasserstoff eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>- aliphatische, aromatische oder alkylaromatische Kohlenwasserstoffgruppe ist.
2. Additiv nach Anspruch 1, bei der das Dispersiermittel ein boriertes Polyisobutenylbernsteinsäureimid-Dispersiermittel ist, bei dem das Polyisobutyl ein M<sub>n</sub> von 450 bis 2500 aufweist.
3. Additiv nach den Ansprüchen 1 oder 2, bei dem das Dispersiermittel 0,1 bis 5,0 Gew.-% Bor enthält.
4. Additiv nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3, bei dem die Phosphorverbindung ein Zinkdialkyldithiophosphat ist.
5. Additiv nach Anspruch 4, bei dem das Zinkdialkyldithiophosphat aus aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen hergestellt worden ist.

6. Schmierölzusammensetzung, die ein Öl mit Schmierviskosität und das Verbrennung verbesserte Additiv gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 umfasst.

7. Schmierölzusammensetzung nach Anspruch 6, bei dem die Schmierölzusammensetzung eine Zweitakt-schmierölzusammensetzung mit einer kinematischen Viskosität von mindestens  $6,5 \text{ mm}^2/\text{s}$  (cSt) bei  $100^\circ\text{C}$  ist, die ein Gemisch von

- (f) 3 bis 50 Gew.-% Polybutenpolymer mit einem  $M_n$  von etwa 300 bis 1500,
- (g) 2 bis 45 Gew.-% eines normalerweise flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmittels mit einem Siedepunkt von bis zu  $380^\circ\text{C}$ ,
- (h) 0,1 bis 10,0 Gew.-% des Verbrennung verbessernden Additivs,
- (i) 20 bis 94,9 Gew.-% eines mineralischen oder synthetischen Öls mit Schmierviskosität und
- (j) 0 bis 20 Gew.-% eines Additivpaketes für Zweitaktschmieröladditive, wobei solche Additive in einer Menge vorhanden sind, die normalerweise mit ihnen verbundenen Funktionen zu vermitteln und die Zweitakt-schmierölzusammensetzung in die Lage zu versetzen, die Industriestandarde für Zweitaktschmierölzusam-mensetzungen zu erfüllen.

8. Schmierölzusammensetzung nach Anspruch 7, bei der der Bestandteil (a) ein  $M_n$  von 400 bis 1300 auf-weist.

9. Schmierölzusammensetzung nach den Ansprüchen 7 oder 8, bei der 0,5 bis 7,0 Gew.-% des Bestand-teils (e) vorhanden sind.

10. Schmierölzusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, bei der die Zusammensetzung zur Schmierung von sowohl Zweitaktmotoren als auch kleinen Viertaktmotoren mit 2,2 bis 18,7 kW (3 bis 25 PS) geeignet ist.

11. Verwendung der Schmierölzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10 in einem Zweit-taktmotor oder einem kleinen Viertaktmotor mit 2,2 bis 18,7 kW (3 bis 25 PS).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen