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

(10) **DE 699 11 560 T2** 2004.04.29

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 013 750 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 11 560.4**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 125 501.9**
(96) Europäischer Anmeldetag: **21.12.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.06.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **24.09.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.04.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C10M 141/10**

(30) Unionspriorität:
36244098 21.12.1998 JP

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

(73) Patentinhaber:
Tonen Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(72) Erfinder:
Ogano, Satoshi, Ohi-machi, Saitama, JP;
Kuribayashi, Toshiaki, Ohi-machi, Saitama, JP

(54) Bezeichnung: **Verwendung einer Schmierölzusammensetzung in Dieselmotoren**

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

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft die Verwendung einer Schmierölzusammensetzung, insbesondere die Verwendung einer Zusammensetzung, zur Verhinderung von Verschleiß von Dieselmotoren, die mit großen Rußmengen in ihrem Öl betrieben werden und mit einem Abgasrückführungssystem (mitunter als EGR bezeichnet) ausgerüstet sind.

BESCHREIBUNG DES STANDES DER TECHNIK

[0002] Schmieröle sind für Verbrennungsmotoren verwendet worden, um Motoren, Vorrichtungen in Antriebssystemen (z. B. Automatikgetriebe, Stoßdämpfer und Servolenkungen) und Zahnräder mit gleitenden mechanischen Teilen für ihren störungsfreien Betrieb zu schmieren. Schmieröle für Verbrennungsmotoren werden insbesondere für Kolbenringe und Zylinderauskleidungen, Lager für Kurbelwellen und Pleuel, Ventilsteuerungen einschließlich Nocken und Ventilhebern und anderen gleitenden mechanischen Teilen verwendet. Sie werden zusätzlich zu den Schmierzwecken auch zum Kühlen des Motors, zum Reinigen und Dispergieren von Verbrennungsprodukten und zur Verhinderung von Rost und Korrosion verwendet. Wie oben beschrieben müssen Schmieröle für Verbrennungsmotoren eine Vielzahl von Funktionen aufweisen. Diese Anforderungen verschärfen sich zunehmend, da die Funktionalität der Motoren zunimmt, diese mehr Leistung abgeben und unter belastenderen Bedingungen betrieben werden. Die wesentlichen Funktionen eines Schmieröls für Verbrennungsmotoren liegen in der Verhinderung von Verschleiß und Festfressen, indem der störungsfreie Motorbetrieb unter allen Bedingungen unterstützt wird. In einem Motor herrscht hydrodynamische Schmierung vor, in einigen Bereichen kann jedoch Grenzflächenschmierung auftreten, z. B. Ventilsteuerungen und Totpunkte in den Zylindern. Im Allgemeinen wird Zinkdithiophosphat oder dergleichen zugefügt, um Verschleiß in den Grenzflächenschmierungsbereichen zu verhindern.

[0003] In neuerer Zeit müssen Schmieröle für Verbrennungsmotoren verlängerte Intervalle zwischen den Ölwechseln aufweisen, um aus Umweltgründen die Freisetzung gebrauchter Öle zu verringern. Die Association of European Automobile Manufacturers (ACEA) hat bereits die Spezifikationen erlassen, die verlängerte Intervalle zwischen Ölwechseln für Schmieröle für Verbrennungsmotoren beinhalten. Der längere Zeitraum wird auch in Japan gefordert.

[0004] Die Luftverschmutzung durch Abgase von Dieselmotoren, insbesondere durch NO_x, wird weltweit zunehmend akut. Viele Regierungen haben daher die Restriktionen in Bezug auf NO_x und Feststoffpartikel verschärft, die von Dieselmotoren ausgestoßen werden, um diese Emissionen zu drosseln. Es wird überlegt, die Dieselmotoren seitens der Motorenhersteller mit einem EGR-System auszurüsten, wie es bereits für Benzinmotoren gemacht wird, um sich diesen Restriktionen zu unterwerfen, die zunehmend strenger werden. Ein EGR-System zur Verringerung der NO_x-Emissionen erhöht die Emissionen an Feststoffteilchen. Es erhöht den Ruß in dem Dieselmotoröl, wodurch der Verschleiß der Ventilsteuerungen und Kolben/Zylinder beschleunigt wird, was die Verlängerung der Serviceintervalle erschwert. Verbesserte Motorverbrennung zur Verringerung der Feststoffteilchenemissionen führt zu erhöhter Temperatur am Kolben, was die Alterung des Schmierstoffs durch Oxidation beschleunigt und die Belastung des Öls erhöht.

[0005] Die Techniken zur Verhinderung des Verschleißes. von Ventilsteuerungen und Kolben/Zylindern durch Ruß in dem Schmierstoff haben die Ölserviceintervalle in Anbetracht der erhöhten Belastung des Öls nicht dramatisch verlängern können.

[0006] Eine Vielzahl von Techniken ist vorgeschlagen worden, um den Verschleiß von Verbrennungsmotoren zu verringern, z. B. durch Verwendung von vier Typen von Additiven einschließlich Zinkdithiophosphat (japanische offengelegte Patentanmeldung Nr. 54-103404), einer Kombination einer Organomolybdänverbindung und Zinkdithiophosphat (japanische offengelegte Patentanmeldung Nr. 54-113 604), und einer Kombination aus einer Organomolybdänverbindung, Salicylat und Succinimid vom Bistyp (japanische offengelegte Patentanmeldung Nr. 5-230 485). Die Techniken streben ein verlängertes Serviceintervall des Schmierstoffs an und schließen eine Kombination aus einer Organomolybdänverbindung, Zinkdithiophosphat und Polysulfid ein (japanische offengelegte Patentanmeldung 8-73878).

[0007] WO 96/37582 offenbart eine Schmierölzusammensetzung, die Schmierbasisöl, Sulfoxymolybdändithiocarbamat, Zinkdialkyldithiophosphat und eine Mischung von Calcium- und Magnesiumalkylsalicylaten enthält und über einen längeren Zeitraum Antiverschleiß- und Reibungsverminderungseigenschaften aufweist. US-A-4 178 258 offenbart Schmieröl, das eine antioxidante Menge von öllöslichem Zinkdikohlenwasserstoffdithiophosphat und eine verschleißhemmende Menge eines löslichen Molybdänbis(dialkyldithiocarbamats) enthält.

[0008] Im Unterschied zu einem Benzinmotor neigt ein Dieselmotor zu einer Verunreinigung des Motoröls durch große Mengen Ruß, der als Ergebnis von unvollständiger Verbrennung von Dieselkraftstoff wie zuvor beschrieben produziert wird. Es wird vermutet, dass der Ruß, da er Oberflächenaktivität aufweist, ein in dem Öl vorhandenes polares Additiv absorbiert und einen auf einer Reibungsebene gebildeten Film abschabt.
[0009] Die konventionellen Techniken zur Einbringung von Antiverschleißmitteln, wie Zinkdithiophosphat, verhindern möglicherweise den Verschleiß von Dieselmotoren unter belastenden Reibungs/Verschleißbedingungen, bei denen das Schmieröl mit Ruß verunreinigt wird, nicht in ausreichendem Maße, wobei sich die Bedingungen wesentlich von denen unterscheiden, die mit Benzinmotoren verbunden sind.
[0010] Als eine von wenigen bislang vorgeschlagenen Techniken zur Verbesserung der Fähigkeit von Dieselmotoren zur Verhinderung von Verschleiß wird in der japanischen offengelegten Patentanmeldung Nr. 7-207 290 eine Kombination aus Molybdänalkyldithiophosphat (Mo-Konzentration: 200 bis 400 ppm), Zink-primäres Alkyl-dithiophosphat und Salicylat offenbart.
[0011] Diese Techniken zeigen jedoch keine ausreichende Wirkung der Verhinderung von Verschleiß von Motoren, die mit einem EGR-System ausgerüstet sind, die Schmierbedingungen mit in dem Motoröl vorhandenen großen Mengen an Ruß liefern.
[0012] Es besteht daher eine starke Nachfrage nach Techniken zum Entwickeln von Schmierölzusammensetzungen für Dieselmotoren, die rußinduzierten Verschleiß gleitender Teile, z. B. Ventilsteuerungen und Kolben/Zylinder, verhindern können.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Schmierölzusammensetzung zum Verhindern von Verschleiß von Dieselmotoren, die mit großen Rußmengen in ihrem Öl arbeiten und mit einem Abgasrückführungssystem ausgestattet sind.
[0014] Die Schmierölzusammensetzung zeigt eine überraschend hohe Funktion zur Verhinderung von Verschleiß der Motorteile unter Schmierbedingungen mit Ruß, wenn spezifische Mengen einer speziellen Organomolybdänverbindung und Zinkdialkyldithiophosphat eingebracht werden.
[0015] Die vorliegende Erfindung liefert die Verwendung einer Schmierölzusammensetzung, die Basisöl enthält, das aus einem Mineral- und/oder synthetischen Öl zusammengesetzt ist, in das mindestens zwei Typen von nachfolgend beschriebenen Additiven (A) und (B) eingebracht sind, dadurch gekennzeichnet, dass es für Dieselmotoren verwendet wird, die mit großen Rußmengen in ihrem Öl arbeiten und ein EGR-System aufweisen,

(A): sulfuriertes Oxymolybdändithiocarbamat in 0,03 bis 0,50 Gew.% als Mo, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, und

(B): Zinkdialkyldithiophosphat in 0,04 bis 0,50 Gew.% als P, ebenfalls bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

[0016] Wie bereits beschrieben worden ist, liefert die vorliegende Erfindung eine Schmierölzusammensetzung, in die spezielle Mengen einer speziellen Örganomolybdänverbindung und Zinkdialkyldithiophosphat eingebracht werden, für Dieselmotoren, die mit großen Mengen Ruß in ihrem Öl betrieben werden und mit einem EGR-System ausgerüstet sind. Die bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung schließen ein:

(1) die oben beschriebene Schmierölzusammensetzung, in die sulfuriertes Oxymolybdändithiocarbamat in 0,04 bis 0,20 Gew.% (400 bis 2000 ppm) als Mo eingebracht worden ist,

(2) die Schmierölzusammensetzung nach einer der oben beschriebenen Arten, in die Zinkdialkyldithiophosphat in 0,07 bis 0,20 Gew.% (700 bis 2000 ppm) als P eingebracht worden ist,

(3) die Schmierölzusammensetzung nach einer der oben beschriebenen Arten, die für Dieselmotoren verwendet wird, die mit Ruß im Schmieröl betrieben werden, welcher in etwa 0,2 bis 10 Gew.% vorhanden ist, und

(4) die Schmierölzusammensetzung nach einer der oben beschriebenen Arten, wobei die Alkylgruppe in dem Zinkdialkyldithiophosphat eine Mischung aus primären und sekundären Alkylgruppen ist.

DIE VORLIEGENDE ERFINDUNG WIRD NACHFOLGEND DETAILLIERT BESCHRIEBEN

1. SCHMIERBASISÖL

[0017] Das Basisöl für die erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzung ist nicht eingeschränkt, und jedes beliebige Öl, das normalerweise als Schmierbasisöl verwendet wird, kann erfindungsgemäß auch verwendet werden. Mit anderen Worten, es kann ein Mineralöl, synthetisches Öl oder eine Mischung derselben sein.
[0018] Die erfindungsgemäß verwendeten Mineralöle schließen Schmierbasismaterialien ein, die durch at-

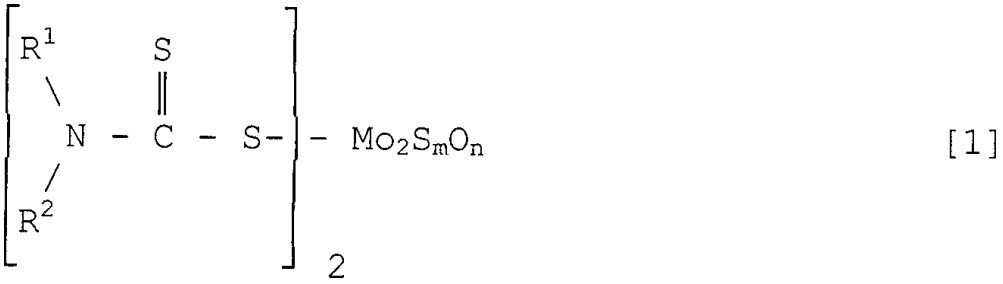
mosphärische oder Vakuumdestillation eines Rohöle erhalten werden und durch verschiedene Verfahren behandelt werden, z. B. Raffinat aus der Lösungsmittelextraktion mit einem aromatischen Extraktionsmittel, wie Phenol, Furfural oder N-Methylpyrrolidon; Wasserstoff behandeltes Öl, das durch Behandlung von Basismaterialien mit Wasserstoff unter Wasserstoffbehandlungsbedingungen in Gegenwart von Wasserstoffbehandlungskatalysator erhalten wird; Isomerat, das durch Isomerisieren von Wachs mit Wasserstoff unter Isomerisierungsbedingungen in Gegenwart eines Isomerisierungskatalysators erhalten wird; und jene Einsatzmaterialien, die durch eine Kombination von Lösungsmittelraffinieren, Wasserstoffbehandlung oder Isomerisierung erhalten wurden. Jedes oben beschriebene Verfahren kann gegebenenfalls mit Entparaffinieren, Hydrofinishing, Tonbehandlung oder dergleichen kombiniert werden, die in normaler Weise betrieben werden. Speziell schließen die erfindungsgemäß brauchbaren Mineralöle leichte, mittlere und schwere Neutralöle und Brightstocks ein. Diese Basisöle können miteinander gemischt werden, um die Anforderungen der vorliegenden Erfindung zu erfüllen.

[0019] Die Beispiele für erfindungsgemäß brauchbare synthetische Basisöle schließen Poly-α-olefin, α-Olefinoligomer, Polybuten, Alkylbenzol, Polyolester, Ester von zweibasiger Säure, Polyoxyalkylenglykol, Polyoxyalkylenglykolether und Silikonöl, usw. ein.

[0020] Diese Basisöle können individuell oder in Kombination verwendet werden. Ein Mineralöl kann mit einem synthetischen Öl kombiniert werden. Das erfindungsgemäße Basisöl hat im Allgemeinen eine kinematische Viskosität von 2 bis 20 mm^2/s bei 100°C, vorzugsweise 3 bis 15 m^2/s. Viskosität außerhalb der obigen Bereiche führt zu Problemen, z. B. übermäßig erhöhtem Widerstand gegen Durchmischen oder übermäßig erhöhter Reibungskoeffizient in dem Filmschmierbereich, was die Kraftstoffersparnischarakteristika verschlechtert, wenn sie die obigen Bereiche übersteigt, und führt zu erhöhtem Verschleiß an gleitenden Teilen, z. B. Ventilsteuerungen, Kolben, Ringen und Lagern von Dieselmotoren, wenn sie unterhalb des obigen Bereichs liegt.

2. SULFURIERTES OXYMOLYBDÄNDITHIOCRRBAMAT

[0021] Sulfuriertes Oxymolybdändithiocarbamat (MoDTC) als wesentliche Komponente der erfindungsgemäßen Schmierölzusammensetzung wird durch die allgemeine Formel [1]

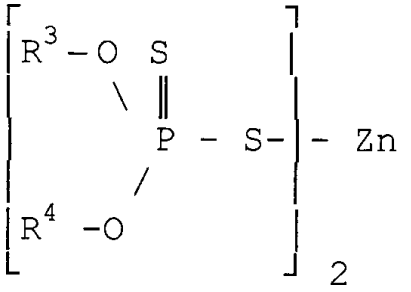


[1]

wiedergegeben, in der R^1 und R^2, die identisch oder unterschiedlich sind, jeweils eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 4 bis 18 sind, und (m) und (n) jeweils eine positive ganze Zahl sind und (m) + (n) = 4 sind. Die Kohlenwasserstoffgruppen mit einer Kohlenstoffzahl von 4 bis 18 schließen in der allgemeinen Formel [1] eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 4 bis 18; eine Alkenylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 4 bis 18; eine Cycloalkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 4 bis 18; und Aryl-, Alkylaryl- und Arylalkylgruppen mit einer Kohlenstoffzahl von 6 bis 18 ein. Die Alkyl- und Alkenylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein. Die Kohlenwasserstoffgruppen von R^1 oder R^2 haben vorzugsweise eine Kohlenstoffzahl von 4 bis 13. Die konkreten Beispiele für die Kohlenwasserstoffgruppen von R^1 oder R^2 schließen Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Octenyl-, Nonenyl-, Decenyl-, Undecenyl-, Dodecenyl-, Tridecenyl-, Tetradecenyl-, Hexadecenyl-, Octadecenyl, Dimethylcyclohexyl-, Ethylcyclohexyl-, Methylcyclohexyl-, Cyclohexylethyl-, Propylcyclohexyl-, Butylcyclohexyl-, Heptylcyclohexyl-, Dimethylphenyl-, Methylbenzyl-, Phenethyl-, Naphthyl- und Dimethylnaphthylgruppen ein. Ein oder mehrere Typen von sulfuriertem Oxymolybdändithiocarbamat können erfindungsgemäß verwendet werden. Das sulfurierte Oxymolybdändithiocarbamat wird in 0,03 bis 0,50 Gew.% (300 bis 5000 ppm) als Molybdän (Mo) eingebracht, das von dem sulfurierten Oxymolybdändithiocarbamat abgeleitet ist, bezogen auf die gesamte Schmierstoffzusammensetzung, vorzugsweise 0,04 bis 0,20 Gew.% (400 bis 2000 ppm). Unterhalb von 0,03 Gew.% wird seine verschleißverhindernde Wirkung möglicherweise nicht in ausreichendem Maße gezeigt. Andererseits steigert das Erhöhen seines Gehalts über 0,50 Gew.% hinaus die verschleißverhindernde Wirkung nicht so, wie es aus dem erhöhten Gehalt zu erwarten wäre, und kann andererseits zu Problemen wie beschleunigter Schlammbildung führen.

3. ZINKDIALKYLDITHIOPHOSPHAT

[0022] Zinkdialkyldithiophosphat (ZnDTP) als wesentliche Komponente für die erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzung wird durch die allgemeine Formel [2] wiedergegeben:



[2]

worin R^3 und R^4, die identisch oder verschieden sein können, jeweils eine primäre oder sekundäre Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 18 sind. Die primären oder sekundären Alkylgruppen von R^3 oder R^4 schließen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl und Octadecyl ein. Das erfindungsgemäß verwendete Zinkdialkyldithiophosphat weist eine gemischte Alkylgruppe aus primären und sekundären Alkylgruppen mit einer Kohlenstoffzahl von 3 bis 12 auf. Eine primäre Alkylgruppe, deren Wärme- und Oxidationsbeständigkeit höher ist, wird mit einer sekundären Alkylgruppe gemischt, um die Verhinderung von Verschleiß der gleitenden Teile, z. B. Ventilsteuerungen, zu unterstützen, die dazu neigt, in Gegenwart von Ruß in dem Öl beschleunigt abzulaufen, insbesondere bei einem Dieselmotor, der mit einem EGR-System ausgestattet ist. Ein oder mehrere Typen von Zinkdialkyldithiophosphaten mit einer gemischten Alkylgruppe aus primären und sekundären Alkylgruppen kann für die erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzung verwendet werden. Das Zinkdialkyldithiophosphat wird in 0,04 bis 0,50 Gew.%, vorzugsweise 0,07 bis 0,20 Gew.% als P eingebracht, das von dem Zinkdialkyldithiophosphat stammt, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung. Unterhalb von 0,04 Gew.% kann seine verschleißverhindernde Wirkung unter den Schmierbedingungen mit in dem Öl vorhandenem Ruß unzureichend sein. Das Steigern seines Gehalts über 0,50 Gew.% hinaus erhöht seine verschleißverhindernde Wirkung jedoch möglicherweise nicht so, wie es von dem erhöhten Gehalt zu erwarten wäre.

[0023] Gemäß den Lehren der vorliegenden Erfindung zeigt eine Schmierölzusammensetzung möglicherweise die Wirkung der Verhinderung von Verschleiß an gleitenden Teilen, z. B. Ventilsteuerungen, unter den Schmierbedingungen mit Ruß im Öl erst dann in vollem Umfang, wenn in das Basisöl spezifische Mengen des oben beschriebenen sulfurierten Oxymolybdändithiocarbamats und Zinkdialkyldithiophosphats eingebracht werden.

[0024] Die Theorie, die die Wirkung der Verschleißverhinderung unter der Schmierbedingung mit Ruß im Öl und gleichzeitiger Anwesenheit des sulfurierten Oxymolybdändithiocarbamats und Zinkdialkyldithiophosphats erklärt, ist nicht vollständig bewiesen. Es wird jedoch vermutet, dass das Zinkdialkyldithiophosphat als Antiverschleißmittel seine Funktion ausübt, nachdem es auf der Metalloberfläche adsorbiert worden ist, um einen anorganischen Extremdruckfilm zu bilden, der Schwefel, Phosphor und Zink enthält. Gleichzeitig wirkt das sulfurierte Oxymolybdändithiocarbamat als Reibungsverminderungsmittel, um Reibung und Verschleiß zu vermindern, nachdem es thermisch an der Reibungsoberfläche unter Bildung von Molybdändisulfid an der Grenzfläche zersetzt worden ist. Die Bildung des Extremdruckfilms durch das Zinkdialkyldithiophosphat konkurriert mit der Bildung von Molybdändisulfid an der Grenzfläche durch das sulfurierte Oxymolybdändithiocarbamat, wodurch ihnen eine Koexistenz möglich ist. In einem Dieselmotor, insbesondere wenn er mit einem EGR-System ausgerüstet ist, wird das Motoröl mit großen Mengen an Ruß verunreinigt, wie zuvor beschrieben wurde. Der Ruß wirkt so, dass der Film von der Reibungsoberfläche abgeschabt wird, auf der er gebildet wird. Dieses Phänomen läuft rascher ab als die Bildung des Extremdruckfilms aus Zinkdialkyldithiophosphat in Abwesenheit des sulfurierten Oxymolybdändithiocarbamats, mit dem Ergebnis, dass der Film seine verschleißverhindernde Funktion nicht länger zeigen kann. In ähnlicher Weise läuft sie rascher ab als die Bildung des Films, der auf der Reibungsoberfläche mit Ruß durch sulfuriertes Oxymolybdändithiocarbamat in Abwesenheit von Zinkdialkyldithiophosphat gebildet wird, mit dem Ergebnis, dass gebildetes Molybdändisulfid nicht länger seine reibungsvermindernden und verschleißverhindernden Funktionen zeigen kann. Bei gleichzeitiger Anwesenheit dieser Verbindungen wird vermutet, dass überraschenderweise der Ruß durch das sulfurierte Oxymolybdändithiocarbamat gebildetes Molybdändisulfid selektiv von der Reibungsoberfläche abschabt, aber wenig Wirkung auf den Extremdruckfilm des Zinkdialkyldithiophosphats hat. Dieses Konzept wird durch die Beobachtung gestützt, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit dieser Verbindungen ihre reibungsvermindernden Wirkungen in konzertierter Weise in Gegenwart von Ruß wirken, während die verschleißverhindernde Funktion nicht wesentlich beeinflusst wird, egal, ob Ruß vorhanden ist oder nicht.

[0025] Die erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzung wird für den Betrieb eines Dieselmotors verwen-

det, der mit großen Mengen an Ruß in seinem Öl arbeitet und mit einem Abgasrückführungssystem ausgestattet ist. Die Rußmenge in dem Öl liegt in einem Bereich von 0,2 bis 10,0 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 10,0 Gew.%. Die Konzentration des Rußes in dem Öl, die in dieser Beschreibung angegeben ist, ist der Gehalt an hexanunlöslichem Material, bestimmt durch das Superzentrifugentrennverfahren, das unter den Bedingungen der Zentrifugalkraft: 36 790 G, Rotationsgeschwindigkeit 17 500 UpM, Zeit: 30 Minuten, Anzahl der Durchgänge: 3, und Temperatur: 0°C, durchgeführt wird.

4. ANDERE ADDITIVKOMPONENTEN

[0026] Die erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzung umfasst Basisöl, in das spezifische Mengen des sulfurierten Oxymolybdändithiocarbamats und Zinkdithiophosphats als wesentliche Komponenten eingebracht worden sind. Ein Schmieröl für Dieselmotoren muss eine Vielzahl von Funktionen haben, und um spezielle Anforderungen zu erfüllen, können in das erfindungsgemäße Basisöl ein oder mehrere Typen anderer Additive eingebracht werden, solange die Aufgabe der vorliegenden Erfindung nicht in Gefahr gerät. Diese Additive schließen Viskositätsindexverbesserer, Stockpunktsenkungsmittel, aschefreie Dispergiermittel, metallische Detergentien, Antioxidans, Reibungsverminderungsmittel, Antiverschleißmittel, Extremdruckmittel, Metalldesaktivator, Rostschutzmittel, Antischaummittel, Korrosionsschutzmittel und Färbungsmittel ein.

[0027] Die erfindungsgemäß brauchbaren Viskositätsindexverbessererungsmittel schließen im Allgemeinen VI-Verbesserer auf Polymethacrylatbasis, Olefincopolymerbasis (z. B. auf Isobutylenbasis und Ethylen/Propylen-Copolymerbasis), Polyalkylstyrolbasis, hydriertes Styrol/Butadien-Copolymerbasis und Styrol/Maleinsäureanhydridester-Copolymerbasis ein. Falls vorhanden, wird er in 1 bis 30 Gew.% eingebracht.

[0028] Die erfindungsgemäß brauchbaren Stockpunktsenkungsmittel schließen Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, Kondensat von chloriertem Paraffin und Naphthalin, Kondensat von chloriertem Paraffin und Phenol, Polymethacrylat und Polyalkylstyrol ein. Von diesen wird vorzugsweise ein Polymethacrylat verwendet. Falls vorhanden, wird es in 0,01 bis 5 Gew.% eingebracht.

[0029] Die erfindungsgemäß brauchbaren aschefreien Dispergiermittel schließen jene auf Basis von Polyalkenylsuccinimid, Polyalkenylsuccinamid, Benzylamin, Bernsteinsäureester und Bernsteinsäureamid und jene ein, die Bor enthalten. Von diesen wird vorzugsweise ein Polyalkenylsuccinimid auf Polybutenylsuccinimidbasis verwendet. Falls vorhanden, wird es in 0,1 bis 15 Gew.% eingebracht.

[0030] Die erfindungsgemäß brauchbaren metallischen Detergentien schließen jene auf Basis von Sulfonat, Phenolat, Salicylat und Phosphonat von Ca, Mg, Ba, Na oder dergleichen ein. Falls vorhanden, wird es in 0,05 bis 5 Gew.% eingebracht.

[0031] Die erfindungsgemäß brauchbaren Antioxidantien schließen solche auf Aminbasis, z. B. alkyliertes Diphenylamin, Phenylα-naphthylamin und alkyliertes Phenyl-α-naphthylamin; solche auf Phenolbasis, z. B. 2,6-di-tert. Butylphenol und 4,4'-Methylenbis(2,6-di-tert.-butylphenol); solche auf Schwefelbasis, z. B. Dilauryl-3,3'-thiodipropionat; solche auf Phosphorbasis, z. B. Phosphit, und Zinkdithiophosphat ein. Von diesen werden solche auf Aminbasis und Phenolbasis bevorzugt verwendet. Falls vorhanden, wird es in 0,05 bis 5 Gew.% eingebracht.

[0032] Die erfindungsgemäß verwendeten Reibungsmodifizierungsmittel schließen eine Fettsäure, einen höheren Alkohol, einen Partialester mit Polyalkohol, einen Fettsäureester, ein Öl und Fett, Amin, Amid, einen sulfurierten Ester, einen Phosphatester, einen Phosphitester und Phosphatesteramin zusätzlich zu dem sulfurierten Oxymolybdändithiocarbamat als wesentliche Komponente für die Erfindung ein. Falls vorhanden, wird es in 0,05 bis 3 Gew.% eingebracht.

[0033] Die erfindungsgemäß brauchbaren Antiverschleißmittel schließen Metall- (z. B. Pb, Sb und Mo) -salze von Dithiophosphat, Metall- (z. B. Zn, Pb, Sb und Mo) -salze von Dithiocarbaminsäure, Metall- (z. B. Pb) -salze von Naphthensäuren, Metall- (z. B. Pb) -salze von Fettsäuren, eine Borverbindung, einen Phosphatester, einen Phosphitester und ein Phosphatesteramin zusätzlich zu Zink als die wesentliche Komponente für die vorliegende Komponente ein. Falls vorhanden, wird es in 0,1 bis 5 Gew.% eingebracht.

[0034] Die erfindungsgemäß brauchbaren Extremdruckmittel schließen im Allgemeinen eine Sulfidverbindung auf aschefreier Basis, sulfuriertes Öl und Fett, Phosphatester, Phosphithydrogenester und Phosphatesteramin ein. Falls vorhanden, wird es in 0,05 bis 3 Gew.% eingebracht.

[0035] Die erfindungsgemäß brauchbaren Metalldesaktivatoren schließen Benzotriazol und Derivate von Triazol, Benzotriazol und Thiadiazol ein. Falls vorhanden, werden sie in 0,001 bis 3 Gew.% eingebracht.

[0036] Die erfindungsgemäß brauchbaren Rostschutzmittel schließen eine Fettsäure, Alkenylbernsteinsäure-Halbester, Fettsäureseife, Alkylsulfonat, Ester von Fettsäure und Polyalkohol, Fettsäureamin, oxidiertes Paraffin und Alkylpolyoxyethylenether ein. Falls vorhanden, wird es in 0,01 bis 3 Gew.% eingebracht.

[0037] Die erfindungsgemäß brauchbaren Antischaummittel schließen ein Dimethylpolysiloxan und Polyacrylat ein. Falls vorhanden, werden sie in einem sehr geringen Gehalt eingebracht, z. B. ungefähr 0,002 Gew.%.

[0038] In die erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzung können ferner nach Bedarf andere Typen von Additiven eingebracht werden, z. B. Korrosionsschutzmittel und Färbungsmittel.

BEISPIELE

[0039] Die vorliegende Erfindung wird ferner detailliert durch Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben, die die vorliegende Erfindung keineswegs begrenzen. Die verschleißverhindernden Funktionen der durch die Beispiele und Vergleichsbeispiele hergestellten Zusammensetzungen wurden durch ein Verschleiß/Reibungstestgerät vom sich hin und her bewegenden Typ (SRV) und Motortests bewertet, um den Verschleiß einer Ventilsteuerung zu ermitteln, wie nachfolgend beschrieben ist.

(1) Bewertung durch ein Verschleiß/Reibungstestgerät vom sich hin und her bewegenden Typ (SRV)

[0040] Der Verschleißtest wurde unter den folgenden Testbedingungen unter Verwendung eines Verschleiß/Reibungstestgeräts vom sich hin und her bewegenden Typ (SRV) durchgeführt, um die verschleißverhindernde Funktion jeder Zusammensetzung durch Messen des Verschleißnarbendurchmessers zu bewerten.
[0041]

Testbedingungen:

Testprobe (Reibungsmaterial):	SUJ-2
Platte:	24 mm Durchmesser, 7 mm Dicke
Zylinder:	15 mm Durchmesser, 22 mm Länge
Temperatur:	80°C
Last:	150 N
Amplitude:	1,5 mm
Frequenz:	50 Hz
Testperiode:	30 Minuten

(2) Bewertung durch den Motortest, um den Verschleiß einer Ventilsteuerung zu bestimmen

[0042] Der Motorventilsteuerungsverschleißtest (VTW-Test) wurde unter den folgenden Bedingungen unter Verwendung eines in Japan hergestellten OHC-Motors (Hubraum 1500 cm^3) durchgeführt, um die verschleißverhindernde Funktion jeder Zusammensetzung nach dem folgenden Verfahren zu bewerten:

Testmotor:	OHC Motor (Hubraum: 1500 cm^3)
Treiber:	Motorriemen
Drehzahl des Motors:	1000 UpM
Ventilfeder:	25% Last
Öltemperatur:	80°C
Testperiode:	100 h
Bewertungsverfahren:	Bewertung des Verschleißes auf einer Kissenoberfläche durch-Trümmerfragmentbewertung, beste Bewertung: 0 und schlechteste Bewertung: 100

REFERENZBEISPIEL

[0043] Ein lösungsmittelraffiniertes Mineralöl (Viskosität: 5,6 mm^2/s bei 100°C) wurde als Basisöl verwendet, in das Zinkdialkyldithiophosphat, dessen Alkylgruppe eine Mischung aus primärem C_8 und sekundärem C_3/C_6 war (Verhältnis von primärem zu sekundärem Alkyl: 10/9, bezogen auf das Gewicht), und sulfuriertes Oxymolybdändithiocarbamat in 0,14 und 0,07 Gew.% (1400 und 700 ppm) als Phosphor beziehungsweise Molybdän eingebracht wurden, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung. Es wurden auch andere Typen von Additiven eingebracht, d. h. ein metallisches Detergens, aschefreies Dispergiermittel, Viskositätsindexverbesserer, Stockpunktsenkungsmittel, Antioxidans und Antischaummittel in einer Gesamtkonzentration von 14,4 Gew.%.

BEISPIELE 1 BIS 3

[0044] Ein handelsüblicher Dieselmotor wurde mit dem Basisöl betrieben, um den Ruß aufzufangen, und der konzentrierte Ruß wurde in die in dem Referenzbeispiel hergestellte Schmierölzusammensetzung in 2,0 Gew.% (Beispiel 1), 3,0 Gew.% (Beispiel 2) und 5,0 Gew.% (Beispiel 3) eingebracht. Jede Zusammensetzung wurde durch den SRV-Reibungs/Verschleiß-Test getestet, um den Verschleißnarbendurchmesser zu messen. Die durch das Referenzbeispiel und Beispiel 2 hergestellten Zusammensetzungen wurden auch getestet, um ihre Funktion zur Verhinderung von Verschleiß durch den Motorventilsteuerungsverschleißtest zu bewerten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

BEISPIELE 4 BIS 8

[0045] In das gleiche Öl, das für Beispiele 1 bis 3 verwendet wurde, wurde ein Zinkdialkyldithiophosphat, deren Alkylgruppe eine Mischung aus primärem C_8 und sekundärem C_3/C_6 war (Verhältnis von primärem zu sekundärem Alkyl: 10/9, bezogen auf das Gewicht), und sulfuriertes Oxymolybdändithiocarbamat in Gehalten eingebracht, die in Tabelle 1 wiedergegeben sind, wobei sich die Gehalte auf die ganze Zusammensetzung beziehen. Wie im Falle der vorhergehenden Beispiele wurden auch andere Typen von Additiven eingebracht, d. h. ein metallisches Detergens, aschefreies Dispergiermittel, Viskositätsindexverbesserer, Stockpunktsenkungsmittel, Antioxidans und Antischaummittel in einem Gesamtgehalt von 14,4 Gew.%. Ein handelsüblicher Dieselmotor wurde mit dem Basisöl betrieben, um den Ruß aufzufangen, und der konzentrierte Ruß wurde in die obige Schmierölzusammensetzung in den in Tabelle 1 gezeigten Gehalten eingebracht. Jede Zusammensetzung wurde durch den SRV Reibungs/Verschleißtest getestet, um den Verschleißnarbendurchmesser zu messen. Die Ergebnisse sind auch in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

		Referenzbeispiel	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Basisöl: Mineralöl (Viskosität 5,6 mm^2/s bei 100°C)		Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Additiv-komponenten	ZnDTP (Gew.% als P)	0,14	0,14	0,14	0,14	0,08	0,08	0,14	0,14	0,08
	MoDTC (Gew.% als Mo)	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,04	0,04	0,04
	MoDTP (Gew.% als Mo)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(CH_2)DTC (Gew.%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Andere Additive*1	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt
Rußgehalt des Öls (Gew.%)		0	2,0	3,0	5,0	2,0	5,0	2,0	5,0	2,0
SRV-Reibungs/Verschleiß-Testergebnisse, Verschleißnarbendurchmesser von verschleißinduzierter Einkerbung (mm)*2		0,144	0,200	0,220	0,226	0,207	0,233	0,206	0,233	0,209
Motor-VTW-Testergebnisse, Trümmerbewertung*3		20,4	.	34,3	.	.	.	.	.	.

*1: Andere Additive waren metallisches Detergens, aschefreies Dispergiermittel, Viskositätsindexverbesserer, Stockpunktsenkungsmittel, Antioxidans und Antischaummittel

*2: Die SRV-Reibungs/Verschleiß-Testbedingungen waren Temperatur: 80°C, Testzeitraum: 30 Minuten, Last: 150 N, Amplitude: 1,5 mm und Frequenz: 50 Hz

*3: Die Motor-VTW-Testbedingungen waren Öltemperatur: 80°C, Motorgeschwindigkeit: 1000 UpM, Testperiode: 100 h. Der Verschleiß wurde durch Trümmerbewertung von 0 bis 100 bewertet, wobei die beste Bewertung 0 war.

VERGLEICHSBEISPIELE 1 BIS 17

[0046] Die Schmierölzusammensetzungen wurden hergestellt, indem in jedes in Tabelle 2 oder 3 gezeigte

Schmierbasisöl Additive und Ruß eingebracht wurden, die ebenfalls in Tabelle 2 oder 3 gezeigt sind. Vergleichsbeispiele 1 bis 4 und 8 bis 10 verwenden kein sulfuriertes Oxymolybdändithiocarbamat, Vergleichsbeispiele 5 bis 7 verwendeten sulfuriertes Oxymolybdändithiocarbamat, jedoch in einer unzureichenden Menge. Vergleichsbeispiele 11 bis 13 verwendeten Methylendithiocarbamat [(CH_2)DTC] anstelle des sulfurierten Oxymolybdändithiocarbamats, Vergleichsbeispiele 14 bis 16 verwendeten kein Zinkdialkyldithiophosphat, und Vergleichsbeispiel 17 verwendete sulfuriertes Oxymolybdändialkyldithiophosphat als Organomolybdänverbindung anstelle des sulfurierten Oxymolybdändithiocarbamats. Jede Zusammensetzung wurde durch den SRV-Reibungs/Verschleißtest getestet, um den Verschleißnarbendurchmesser in ähnlicher Weise wie in den Beispielen 1 bis 8 zu messen. Die durch Vergleichsbeispiel 3 hergestellte Zusammensetzung wurde auch getestet, um ihre Funktion zur Verhinderung von Verschleiß durch den Motorventilsteuerungsverschleißtest zu messen, wie es bei dem Referenzbeispiel und Beispiel 2 getan wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 oder 3 wiedergegeben.

Tabelle 2

		Vergleichs-beispiel 1	Vergleichs-beispiel 2	Vergleichs-beispiel 3	Vergleichs-beispiel 4	Vergleichs-beispiel 5	Vergleichs-beispiel 6	Vergleichs-beispiel 7	Vergleichs-beispiel 8	Vergleichs-beispiel 9
Basisöl: Mineralöl (Viskosität 5,6 mm^2/s bei 100°C)		Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Additiv-komponenten	ZnDTP (Gew.% als P)	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,18	0,18
	MoDTC (Gew.% als Mo)	0	0	0	0	0,01	0,01	0,01	0	0
	MoDTP (Gew.% als Mo)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(CH_2)DTC (Gew.%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Andere Additive*1	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt
Rußgehalt des Öls (Gew.%)		0	2,0	3,0	5,0	0	2,0	5,0	0	2,0
SRV-Reibungs/Verschleiß-Testergebnisse, Verschleißnarbendurchmesser von verschleißinduzierter Einkerbung (mm)*2		0,161	0,262	0,267	0,278	0,168	0,246	0,258	0,151	0,259
Motor-VTW-Testergebnisse, Trümmerbewertung*3		·	·	80,6	·	·	·	·	·	·

*1: Andere Additive waren metallisches Detergens, aschefreies Dispergiermittel, Viskositätsindexverbesserer, Stockpunktsenkungsmittel, Antioxidans und Antischaummittel

*2: Die SRV-Reibungs/Verschleiß-Testbedingungen waren Temperatur: 80°C, Testzeitraum: 30 Minuten, Last: 150 N, Amplitude: 1,5 mm und Frequenz: 50 Hz

*3: Die Motor-VTW-Testbedingungen waren Öltemperatur: 80°C, Motorgeschwindigkeit: 1000 UpM, Testperiode: 100 h.
Der Verschleiß wurde durch Trümmerbewertung von 0 bis 100 bewertet, wobei die beste Bewertung 0 war.

DE 699 11 560 T2 2004.04.29

Tabelle 3

		Vergleichsbeispiel 10	Vergleichsbeispiel 11	Vergleichsbeispiel 12	Vergleichsbeispiel 13	Vergleichsbeispiel 14	Vergleichsbeispiel 15	Vergleichsbeispiel 16	Vergleichsbeispiel 17
Basisöl: Mineralöl (Viskosität 5,6 mm^2/s bei 100°C)		Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Additivkomponenten	ZnDTP (Gew.% als P)	0,18	0,14	0,14	0,14	0	0	0	0,14
	MoDTC (Gew.% als Mo)	0	0	0	0	0,07	0,07	0,07	0
	MoDTP (Gew.% als Mo)	0	0	0	0	0	0	0	0,02
	(CH_2)DTC (Gew.%)	0	0,3	0,3	0,3	0	0	0	0
	Andere Additive*1	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt	Zugefügt
Rußgehalt des Öls (Gew.%)		5,0	0	2,0	5,0	0	2,0	5,0	2,0
SRV-Reibungs/Verschleiß-Testergebnisse, Verschleißnarbendurchmesser von verschleißinduzierter Einkerbung (mm)*2		0,296	0,181	0,264	0,288	0,170	0,277	0,372	0,249
Motor-VTW-Testergebnisse, Trümmerbewertung*3		.	.	.	.	.	.	.	.

*1: Andere Additive waren metallisches Detergens, aschefreies Dispergiermittel, Viskositätsindexverbesserer, Stockpunktsenkungsmittel, Antioxidans und Antischaummittel

*2: Die SRV-Reibungs/Verschleiß-Testbedingungen waren Temperatur: 80°C, Testzeitraum: 30 Minuten, Last: 150 N, Amplitude: 1,5 mm und Frequenz: 50 Hz

*3: Die Motor-VTW-Testbedingungen waren Öltemperatur: 80°C, Motorgeschwindigkeit: 1000 UpM, Testperiode: 100 h. Der Verschleiß wurde durch Trümmerbewertung von 0 bis 100 bewertet, wobei die beste Bewertung 0 war.

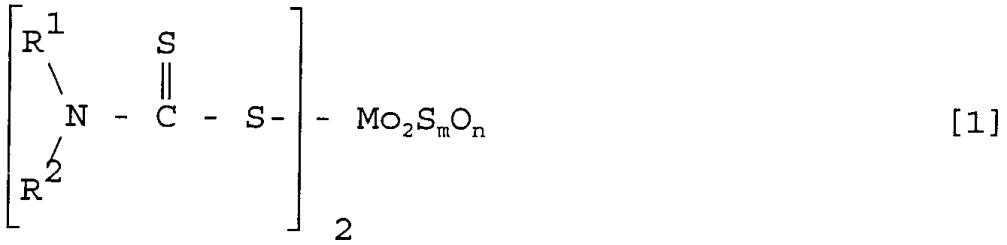
[0047] Es ist aus den Ergebnissen der Beispiele und Vergleichsbeispiele offensichtlich, dass die erfindungsgemäße Schmierölzusammensetzung, die Basisöl enthält, in das spezifische Mengen des (A) sulfurierten Oxymolybdändithiocarbamats und (B) Zinkdialkyldithiophosphat als wesentliche Komponenten eingebracht wor-

den sind, eine hervorragende Wirkung zur Verhinderung von Verschleiß von gleitenden Teilen, z. B. Ventilsteuerung, unter den Schmierbedingungen mit Ruß im Öl zeigt. Es sei insbesondere darauf hingewiesen, dass die Schmierölzusammensetzung, in die sowohl das sulfurierte Oxymolybdändithiocarbamat als auch das Zinkdialkyldithiophosphat eingebracht wurde, eine deutlich bessere Wirkung der Verhinderung von Verschleiß zeigt, als eine, die in dem Vergleichsbeispiel hergestellt worden war, das Methylendithiocarbamat oder sulfuriertes Oxymolybdändithiocarbamat anstelle des sulfurierten Oxymolybdändithiocarbamats verwendete.

[0048] Es ist offensichtlich, dass die Schmierölzusammensetzung erst dann die vollständige Wirkung der Verhinderung von Verschleiß unter den Schmierbedingungen mit Ruß im Öl zeigen kann und möglicherweise erst dann ausreichende Qualität als Schmieröl für Dieselmotoren hat, insbesondere jenen, die mit einem EGR-System ausgestattet sind, wenn in ihr Basisöl die spezifischen Mengen des (A) sulfurierten Oxymolybdändithiocarbamats und (B) Zinkdialkyldithiophosphats als wesentliche Komponenten der vorliegenden Erfindung eingebracht worden sind. Mit anderen Worten, es ist offensichtlich, dass eine Schmierölzusammensetzung für Dieselmotoren, die hervorragende Wirkung zur Verhinderung des Verschleißes von gleitenden Teilen, z. B. Ventilsteuerung, unter den Schmierbedingungen mit ölunlöslichem Ruß im Öl zeigt, bereitgestellt werden kann, indem in ihr Basisöl spezifische Mengen des (A) sulfurierten Oxymolybdändithiocarbamats und (B) Zinkdialkyldithiophosphats eingebracht werden.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Schmierölzusammensetzung zur Verhinderung von Verschleiß in Dieselmotoren, die mit einem Abgasrückführungssystem (EGR) ausgestattet sind und mit 0,2 bis 10 Gew.% Ruß im Öl arbeiten, wobei die Schmierölzusammensetzung ein Basisöl enthält, das aus Mineral- und/oder synthetischem Öl zusammengesetzt ist, in das mindestens zwei Typen von Additiven (A) und (B) eingebracht worden sind:
(A) sulfuriertes Oxymolybdändithiocarbamat, das durch die allgemeine Formel



[1]

wiedergegeben wird, wobei R^1 und R^2 jeweils eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 4 bis 18 sind, die identisch oder unterschiedlich sind, und (m) und (n) jeweils eine positive ganze Zahl sind und (m) + (n) = 4 ist, in 0,03 bis 0,50 Gew.% als Mo, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, und
(B) Zinkdialkyldithiophosphat mit einer gemischten Alkylgruppe aus primären und sekundären Alkylgruppen mit einer Kohlenstoffzahl von 3 bis 12 in 0,04 bis 0,50 Gew.% als P, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

2. Verwendung nach Anspruch 1, bei dem das sulfurierte Oxymolybdändithiocarbamat in 0,04 bis 0,20 Gew.% als Mo vorhanden ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, bei der das Zinkdialkyldithiophosphat in 0,07 bis 0,20 Gew.% als P vorhanden ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen