



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 09 363 T2** 2004.05.27

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 955 353 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C10M 163/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 09 363.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 107 433.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **27.04.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.11.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.05.2004**

(30) Unionspriorität:

**71291                      01.05.1998              US**

(74) Vertreter:

**Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg**

(73) Patentinhaber:

**ExxonMobil Research and Engineering Co.,  
Annandale, N.J., US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:

**Fyfe, Kim Elizabeth, Sarnia, Ontario N7V 3N6, CA**

(54) Bezeichnung: **PKW-Motoröl mit hoher Kraftstoffersparnis**

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] Die vorliegende Erfindung betrifft Schmieröle zur Verwendung in Verbrennungsmotoren, die die Kraftstoffersparnis der Motoren verbessern.

### Beschreibung des Standes der Technik

[0002] In den vergangenen Jahren haben Motorenhersteller verstärkt an der Verbesserung der Kraftstoffersparnis und Effizienz ihrer Motoren gearbeitet, um die Federal Corporate Average Fuel Economy (CAFE)-Standards zu erfüllen. Obwohl eine deutliche derartige Verbesserung durch Verbesserung von Motorkonstruktion und -betrieb erreicht worden ist und in Zukunft erreicht werden wird, können die in den Motoren verwendeten Schmierstoffe eine wesentliche Rolle spielen. Schmierstoffe wirken so, dass Motorablagerungen, die sich im Betrieb der Motoren anreichern, reduziert und dispergiert werden. Sie dienen auch zur Reduktion der Reibung zwischen sich bewegenden Teilen, bei denen ein Kontakt von Metalloberfläche auf Metalloberfläche vorliegt.

[0003] Es sind zahlreiche Additive in Schmieröle eingebracht worden, um die Fähigkeit von Basisölen zu erhöhen, Verunreinigungen zu dispergieren, Oxidation zu widerstehen, Reibungsverluste zu reduzieren und als Metalldeaktivatoren, Extremdruckadditive, Verbesserungsmittel der viskometrischen Eigenschaften, Rostschutzmittel, Antischaummittel, Detergentien und so weiter zu dienen.

[0004] US-A-5 114 602 betrifft Schmieröle, die borierte aschefreie Succinimid-Dispergiermittel betreffen, die auch eine verringerte Neigung zeigen, Motorendichtungen altern zu lassen.

[0005] US-A-5 356 547 betrifft ein Schmieröl mit niedrigem Reibungskoeffizienten und verringerter Kupferkorrosion, das mindestens eine Organomolybdänverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus sulfuriertem Oxymolybdändithiocarbamat und sulfuriertem Oxymolybdänorganophosphordithioat als Reibungsmodifizierungsmittel und mindestens eine Organozinkverbindung ausgewählt

### Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Schmierölformulierung für einen Verbrennungsmotor, wobei die Formulierung die Kraftstoffersparnis verbessert, die sich in dem Motor ergibt, wobei die Formulierung einen größeren Anteil eines Ölbasismaterials, das im Siede- und Viskositätsbereich von Schmieröl liegt, und eine geringere Menge Additive enthält, die Molybdändithiocarbamat, eine Mischung aus mindestens zwei Salicylaten von unterschiedlichen Erdalkalimetallen, ein Erdalkalimetallsulfonat und alkyliertes Dialkyloxyamin enthält.

### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0007] Der erfindungsgemäße Motorölschmierstoff enthält eine größere Menge eines natürlichen oder synthetischen Öls oder Mischungen derselben, das bzw. die im Schmierölsiedebereich siedend und Schmierölviskosität haben, und eine geringere Menge eines die Kraftstoffersparnis verbessernden Additivpakets.

[0008] Das erfindungsgemäße Motoröl erfordert eine größere Menge Schmierölbasismaterial. Das Schmierölbasismaterial kann von natürlichen Schmierölen, synthetischen Schmierölen oder Mischungen derselben abgeleitet sein. Geeignete Schmierölbasismaterialien schließen Basismaterialien, die durch Isomerisierung von synthetischem Wachs und Rohparaffin erhalten werden, sowie hydrierend gecrackte (Hydrocrackat)-Basismaterialien ein, die durch Hydrocracken (anstelle von Lösungsmittelextrahieren) der aromatischen und polaren Komponenten des Rohöls erhalten werden. Das Schmierölbasismaterial hat im Allgemeinen eine kinematische Viskosität im Bereich von etwa 2 bis etwa 1000 mm<sup>2</sup>/s (cSt) bei 40°C. Vorzugsweise wird das Basismaterial so gewählt, dass der fertige Schmierstoff ein SAE 5W-30-Bereich ist, am meisten bevorzugt eine Schmierstoffformulierung des 5W-20-Bereichs.

[0009] Es ist demzufolge bevorzugt, dass das verwendete Schmierölbasismaterial eine kinematische Viskosität zwischen etwa 17 und 19 mm<sup>2</sup>/s (cSt), am meisten bevorzugt etwa 17,5 bis 18,5 mm<sup>2</sup>/s (cSt) bei 40°C hat.

[0010] Natürliche Schmieröle schließen tierische Öle, pflanzliche Öle (z. B. Castoröl und Specköl), Petrolöle, Mineralöle und Öle ein, die von Kohle oder Schiefer abgeleitet sind.

[0011] Synthetische Öle schließen Kohlenwasserstofföle und halogensubstituierte Kohlenwasserstofföle wie polymerisierte und interpolymersierte Olefine, Alkylbenzole, Polyphenyle, alkylierte Diphenylether, alkylierte Diphenylsulfide sowie deren Derivate, Analoga und Homologe derselben und dergleichen ein. Synthetische Schmieröle schließen auch Alkylenoxidpolymere, -interpolymere, -copolymere und Derivate derselben ein, bei denen die endständigen Hydroxylgruppen durch Veresterung, Veretherung, usw. modifiziert worden sind. Eine

weitere Klasse synthetischer Schmieröle beinhaltet die Ester von Dicarbonsäuren mit unterschiedlichen Alkoholen. Als synthetische Öle brauchbare Ester schließen auch jene ein, die aus C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Monocarbonsäuren und Polyolen und Polyolethern hergestellt sind.

[0012] Öle auf Siliciumbasis (wie die Polyalkyl-, Polyaryl-, Polyalkoxy- oder Polyaryloxysiloxanöle und Silikatöle) beinhalten eine weitere brauchbare Klasse synthetischer Schmieröle. Andere synthetische Schmieröle schließen flüssige Ester von phosphorhaltigen Säuren, polymere Tetrahydrofurane, Poly- $\alpha$ -olefine und dergleichen ein.

[0013] Das Schmieröl kann von nicht raffinierten, raffinierten, erneut raffinierten Ölen oder Mischungen derselben abgeleitet sein. Nicht raffinierte Öle werden direkt von einer natürlichen Quelle oder synthetischen Quelle (z. B. Kohle, Schiefer oder Teersandbitumina) ohne weitere Reinigung oder Behandlung erhalten. Beispiele für nicht raffinierte Öle schließen ein Schieferöl, das direkt aus einem Retortenverfahren erhalten wurde, ein direkt aus der Destillation erhaltenes Petrolöl oder ein direkt aus einem Veresterungsverfahren erhaltenes Esteröl ein, wobei jedes von diesen dann ohne weitere Behandlung verwendet wird. Raffinierte Öle sind den nicht raffinierten Ölen ähnlich, außer dass raffinierte Öle in einer oder mehreren Reinigungsstufen behandelt worden sind, um eine oder mehrere Eigenschaften zu verbessern. Geeignete Reinigungstechniken schließen Destillation, Wasserstoffbehandlung (Hydrotreating), Entparaffinierung, Lösungsmittelextraktion, Säure- oder Basenextraktion, Filtration und Perkolation ein, wobei alle von diesen Fachleuten bekannt sind. Erneut raffinierte Öle werden erhalten, indem gebrauchte Öle in Verfahren ähnlich denjenigen behandelt werden, die verwendet wurden, um die raffinierten Öle zu erhalten. Diese erneut raffinierten Öle sind auch als regenerierte oder wiederaufgearbeitete Öle bekannt und werden oft zusätzlich mit Techniken zur Entfernung verbrauchter Additive und Ölabbauprodukte verarbeitet.

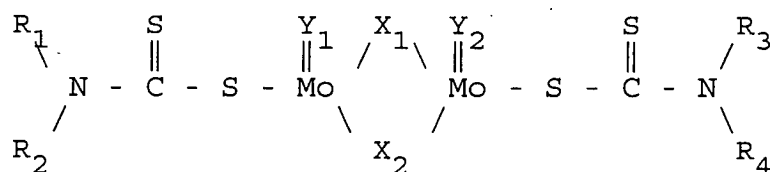
[0014] Schmierölbasismaterialien, die von der Hydroisomerisierung von Wachs abgeleitet sind, können auch entweder allein oder in Kombination mit den genannten natürlichen und/oder synthetischen Basismaterialien verwendet werden. Dieses Wachsisomeratöl wird durch die Hydroisomerisierung natürlicher oder synthetischer Wachse oder Mischungen derselben über Hydroisomerisierungskatalysator produziert.

[0015] Natürliche Wachse sind typischerweise die Rohparaffine, die durch Lösungsmittelentparaffinierung von Mineralölen gewonnen werden; synthetische Wachse sind typischerweise das nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren produzierte Wachs.

[0016] Das resultierende Isomeratprodukt wird typischerweise Lösungsmittelentparaffinierung und Fraktionierung unterzogen, um verschiedene Fraktionen mit spezifischem Viskositätsbereich zu gewinnen. Wachsisomerat ist auch dadurch gekennzeichnet, dass es einen sehr hohen Viskositätsindex besitzt, im Allgemeinen einen VI von mindestens 130, vorzugsweise mindestens 135 und höher, und dass es nach dem Entparaffinieren einen Stockpunkt von etwa -20°C und darunter hat.

[0017] Die Produktion von Wachsisomeratöl, das den erfindungsgemäßen Anforderungen entspricht, wird in US-A-5 059 299 und US-A-5 158 671 offenbart und beansprucht.

[0018] Molybdändithiocarbamate werden als Reibungsmodifizierungsmittel verwendet und werden durch die Formel



wiedergegeben, in der R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Aralkylgruppe oder eine C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe darstellen, die eine Ester-, Ether-, Alkohol- oder Carboxylgruppe enthält, und X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> jeweils unabhängig ein Schwefel- oder Sauerstoffatom darstellen.

[0019] Beispiele für geeignete Gruppen für jedes von R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> schließen 2-Ethylhexyl, Nonylphenyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tridecyl, Lauryl, Oleyl, Linoleyl, Cyclohexyl und Phenylmethyl ein. Vorzugsweise sind R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> jeweils C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylgruppen, insbesondere C<sub>10</sub> bis C<sub>14</sub>.

[0020] Es ist bevorzugt, dass X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> gleich sind und Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> gleich sind. Am meisten bevorzugt sind X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> beide Schwefelatome, und Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> sind beide Sauerstoffatome.

[0021] Molybdändithiocarbamate sind kommerziell erhältlich, wobei die R. T. Vanderbilt Company eine solche Quelle ist.

[0022] Beispiele für Molybdändithiocarbamate schließen C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Dialkyl- oder Diaryldithiocarbamate oder Alkylaryldithiocarbamate wie Dibutyl-, Diamyl-di-(2-ethylhexyl)-, Dilauryl-, Dioleyl- und Dicyclohexyldithiocarbamate ein. Mindestens ein Molybdändithiocarbamat wird in dem Motoröl verwendet. Die Menge an Molybdändithiocarbamat(en), die in dem Öl vorhanden ist, liegt im Bereich von 100 bis 2000 ppm, vorzugsweise 250 bis 1500 ppm, am meisten bevorzugt 400 bis 600 ppm, bezogen auf Molybdänatome.

[0023] Verwendete Detergentien enthalten eine Mischung aus Erdalkalimetallsalicylaten von mindestens zwei unterschiedlichen Erdalkalimetallen und mindestens ein Erdalkalimetallsulfonat(e). Die bevorzugten Erdalkalimetalle sind Calcium und Magnesium.

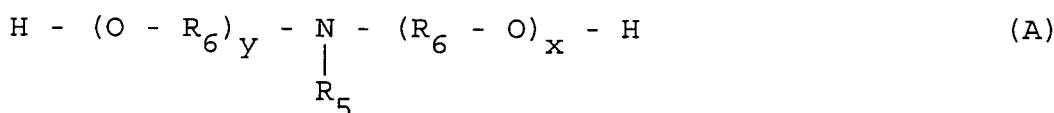
[0024] Die Gesamtmenge der Erdalkalimetallsalicylate, die in der Ölformulierung verwendet wird, liegt im Bereich von 1000 bis 2500 ppm, vorzugsweise 1200 bis 2200 ppm, am meisten bevorzugt 1600 bis 2000 ppm, bezogen auf die gesamten Metallatome.

[0025] Die Menge an Metallsulfonat, die in der Ölformulierung verwendet wird, liegt ausgedrückt in Form der Gesamtzahl Metallatome im Bereich von 300 bis 900 ppm, vorzugsweise 500 bis 700 ppm, bezogen auf das Basismaterial.

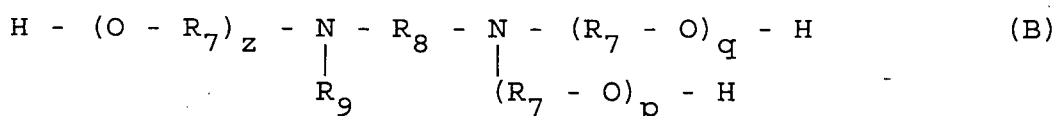
[0026] Das Verhältnis der Mischung von gemischtem Erdalkalimetall-Salicylats, vorzugsweise von gemischtem Calcium- und Magnesiummetall-Salicylats, zu Erdalkalimetallsulfonat, bezogen auf vorhandene Metallatome, liegt im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise etwa 2 : 1.

[0027] Obwohl gefunden wurde, dass die Verwendung der Mischung von Erdalkalimetallsalicylaten, vorzugsweise Calcium- und Magnesiumsalicylat, in Kombination mit dem Metallsulfonat, vorzugsweise Calciumsulfonat, zu einer Verbesserung der Kraftstoffersparnis führt, verglichen mit der Verwendung einer Mischung von Erdalkalisalicylaten oder gemischtem Magnesiumsulfonat und Calciumsulfonat allein, ist unerwarteterweise gefunden worden, dass der Zusatz eines alkylierten (Alkoxy)amins zu einer weiteren Verbesserung der Kraftstoffeffizienz des Öls führt.

[0028] In der vorliegenden Formulierung verwendete alkylierte (Alkoxy)amine werden durch die Formel:



oder



wiedergegeben, worin  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_9$  unabhängig  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffreste sind,  $\text{R}_6$  und  $\text{R}_7$  unabhängig  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoffreste sind,  $\text{R}_8$  ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoffrest ist,  $x$  und  $y$  ganze Zahlen von 0 bis 50 mit der Maßgabe sind, dass  $0 < (x + y) \leq 50$ , und  $p$ ,  $q$  und  $z$  ganze Zahlen von 0 bis 50 mit der Maßgabe sind, dass  $0 < (p + q + z) \leq 50$ .

[0029] Vorzugsweise sind  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_9$  unabhängig geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkyl-, -Alkenyl-, -Alkynyl oder eine arylsubstituierte aliphatische Kette, wobei die aliphatischen Ketten an das Stickstoffatom/die Stickstoffatome in dem Molekül gebunden sind.  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_9$  sind insbesondere  $\text{C}_{12}$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl oder -Alkenyl, bevorzugter eine Mischung aus  $\text{C}_{14}$ -,  $\text{C}_{16}$ - und  $\text{C}_{18}$ -Alkyl- oder -Alkenylsubstituenten.

[0030] Vorzugsweise sind  $\text{R}_6$  und  $\text{R}_7$  unabhängig geradkettige oder verzweigte zweiwertige  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl-, -Alkenyl-, -Alkynylreste, insbesondere ein zweiwertiger  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest, am meisten bevorzugt ein zweiwertiger  $\text{C}_2$ -Rest.

[0031] Vorzugsweise ist  $\text{C}_8$  ein zweiwertiger  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl-, -Alkenyl-, -Alkynylrest, insbesondere ist  $\text{R}_8$  ein zweiwertiger  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Rest, am meisten bevorzugt ein zweiwertiger  $\text{C}_3$ -Alkylrest.

[0032] Vorzugsweise sind  $x$  und  $y$  ganze Zahlen von 1 bis 25 mit der Maßgabe, dass  $1 \leq (x + y) \leq 25$ , insbesondere 1 bis 15 mit der Maßgabe, dass  $1 \leq (x + y) \leq 15$ .

[0033] Vorzugsweise sind  $p$ ,  $q$  und  $z$  ganze Zahlen von 1 bis 25 mit der Maßgabe, dass  $1 \leq (p + q + z) \leq 25$ , insbesondere ganze Zahlen von 1 bis 15 mit der Maßgabe, dass  $1 \leq (p + q + z) \leq 15$ .

[0034] Ein besonders bevorzugtes alkoxyliertes Amin ist ETHODUOMEEN T-13<sup>®</sup> (kommerziell erhältlich von Akzo Chemical). ETHODUOMEEN T-13<sup>®</sup> hat Struktur B, bei der  $\text{R}_9$  Talg- ( $\text{C}_{12}$  bis  $\text{C}_{18}$ ) ist,  $\text{R}_8$   $\text{CH}_2\text{CH}_2$  ist,  $\text{R}_7$   $\text{CH}_2\text{CH}_2$  ist und  $p + z = 3$  ist. Die verwendete Menge an alkoxyliertem Dialkoxyamin liegt im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 0,5 Gew.% (bezogen auf aktiven Bestandteil).

[0035] In dem fertigen formulierten Motoröl können nach Belieben des Praktikers verschiedene andere Additive vorhanden sein, um verschiedene andere Leistungsziele des Öls zu erfüllen.

[0036] Es können beispielsweise Dispergiermittel wie Succinimide, die mit Polyalkenyl mit einem  $M_n$  von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise einem  $M_n$  von etwa 900 bis 950 substituiert sind, vorzugsweise boriertes Polyalkenylsuccinimid, wie in US-A-4 863 624 beschrieben ist, verwendet werden. Bevorzugte borierte Dispergiermittel sind Borderivate, die von Polyisobutylen abgeleitet sind, das mit Bernsteinsäure- oder -anhydridgruppen

substituiert und mit Amin umgesetzt ist, vorzugsweise Polyalkylenaminen, Polyoxyethylenaminen und Polyolaminen. Diese Dispergiermittel werden vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 16 Gew.% zugefügt, bezogen auf die Ölzusammensetzung. Die borierten Dispergiermittel sind "überboriert", d. h. sie enthalten Bor in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gew.%, bezogen auf die Dispergiermittel. Diese überborierten Dispergiermittel sind von Exxon Chemical Company erhältlich. Die Menge an Bor in dem Motoröl sollte mindestens etwa 500 Gew. ppm, vorzugsweise etwa 900 Gew. ppm betragen. Zusätzlich zu borierten Dispergiermitteln schließen andere Borquellen, die zu der Gesamtborkonzentration beitragen können, borierte Dispergiermittel/VI-Verbesserer und borierte Detergentien ein.

[0037] Verwendbare Antioxidantien schließen gehinderte Phenolverbindungen wie Nonylphenolsulfid, öllösliche Molybdän- und/oder Kupfersalze ein, wie die Kupfer- und/oder Molybdänsalze von synthetischen oder natürlichen organischen Säuren, vorzugsweise von Mono- und Dicarbonsäuren. In Bezug auf die Kupfersalze sind bevorzugte Carbonsäuren gesättigte und ungesättigte C<sub>10</sub>- bis C<sub>30</sub>-Fettsäuren und Polyisobutenylbernsteinsäuren und deren Anhydride, wobei die Polyisobutenylgruppe ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 700 bis 2500 hat. Beispiele für bevorzugte Kupfersalze schließen Kupferoleat, Kupferstearat, Kupfernaphthenat und das Kupfersalz von Polyisobutenylbernsteinsäure und -anhydrid ein, wobei die Polyisobutenylgruppe ein durchschnittliches Molekulargewicht von 800 bis 1200 hat. Die Menge an Kupfersalz beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,3 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,05 bis 0,1 Gew.%, bezogen auf die Schmierölzusammensetzung. In Bezug auf die Molybdänsalze sind die bevorzugten Carbonsäuren gesättigte und ungesättigte C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>-Fettsäuren. Beispiele für bevorzugte Molybdänsalze schließen Molybdännaphthenat, -hexanoat, -oleat, -xanthat und -tallat ein. Die Menge an Molybdänsalz beträgt vorzugsweise 0,01 bis 3,0 Gew.%, bezogen auf die Schmierölzusammensetzung.

[0038] Die verwendete Menge dieser Additive wird wiederum, falls überhaupt, dem Belieben der Praktiker überlassen.

[0039] Diarylamine und substituierte Diarylamine, wie Diphenylamin oder Phenyl-naphthylamine, sind auch typische und wohl bekannte Antioxidantien, die in Motorschmierölen vorhanden sein können.

[0040] Typische Antiverschleißmittel, die in Motorschmierölen verwendet werden, sind Metall-primäre und sekundäre Dialkyldithiophosphate, vorzugsweise Zinkdialkyldithiophosphat, ZDDP, das in einer Menge von 800 bis 1500 ppm, vorzugsweise 900 bis 1100 ppm verwendet wird, bezogen auf Gesamtphosphor.

[0041] Viskositätsindexverbesserer, wie Polyalkyl(meth)acrylate oder Polyolefine oder hydriertes Styrol/Dien, z. B. Styrol/Isopren-Copolymer, können verwendet werden, um die viskometrischen Eigenschaften der fertigen Formulierungen zu verbessern. Ein bevorzugter Typ von VI-Verbesserer ist Polyalkyl(meth)acrylat.

[0042] Demulgator und Antischaummittel können auch nach Bedarf verwendet werden.

[0043] In Schmierölformulierungen brauchbare Additive sind im Allgemeinen in "Lubricants and Related Products" von Dieter Klamann, Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland 1984, "Chemistry and Technology of Lubricants", R. M. Mortier und S. T. Orsulik, Herausgeber, Blackie, Glasgow & London, VCH Publishers, Inc., New York, 1992, beschrieben.

[0044] Die Schmierölzusammensetzungen können in dem Schmiersystem eines beliebigen Verbrennungsmotors verwendet werden, wie Personenkraftwagen- und Lastwagenmotoren, Schiffsmotoren und Eisenbahnmotoren, vorzugsweise als Mehrbereichsschmierölzusammensetzungen, die in Schmiersystemen von funkengezündeten Verbrennungsmotoren verwendet werden.

[0045] Die Erfindung kann unter Bezugnahme auf die folgenden, nicht-einschränkenden Beispiele weitergehend verstanden werden.

#### Experimenteller Teil

[0046] In den folgenden Beispielen, die Vergleichsbeispiele einschließen, wurde die Kraftstoffersparnis unter Verwendung des modifizierten Sequenz VI Tests mit einem 1982 Buick V-6 Motor gemessen.

#### Beispiele

[0047] Die erörterten Formulierungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die kinematische Viskosität bei 100°C wurde bei den 20-Bereichen auf 8, 9 mm<sup>2</sup>/s (cSt) eingestellt. Der CCS-Zielwert für den Bereich 5W wurde auf 3000 cP eingestellt. Alle Gemische verwendeten ein hydrog cracktes 100 N Petrolbasismaterial.

[0048] Formulierung A ist aus einer Mischung von Dispergiermitteln vom Typ boriertes Polyisobutyl-Polyamin, den Antioxidantien Nonylphenolsulfid, Kupfer-PIBSA, Kupferoleat und Diaryl, gemischten primären und sekundären ZDDP-Antiverschleißadditiven, überbasischen Magnesiumsulfonat- und Calciumsulfonat-Detergentien, Molybdändithiocarbamat-Reibungsmodifizierungsmitteln plus einer geringen Menge Demulgator und Antischaummittel zusammengesetzt.

[0049] In Tabelle 1 zeigen Formulierungen A, B und C den Leistungsunterschied, der durch die Verwendung von Ölformulierungen erreicht wurde, die unterschiedliche Kombinationen von Detergens enthalten. Formulie-

Formulierung A enthält die einfache Kombination aus Magnesiumsulfonat und Calciumsulfonat, Formulierung B enthält die einfache Kombination aus Calciumsalicylat und Magnesiumsalicylat, und Formulierung C enthält die komplexere Kombination aus Calcium- und Magnesiumsalicylat und Calciumsulfonat. Alle drei Formulierungen enthalten MoDTC-Reibungsmodifizierungsmittel.

[0050] Formulierung D zeigt die Auswirkung der Veränderung des Reibungsmodifizierungsmittels zu einer Mischung von MoDTC und Diethoxyamin in Ölformulierungen, die in Bezug auf die anderen Additivkomponenten im Wesentlichen gleich sind.

[0051] Der Vergleich der Formulierungen A, B und C von Tabelle 1 zeigt, dass die Verwendung eines Mehrkomponentendetergens zu einer unerwarteten Verbesserung im modifizierten Sequenz VI Motortests führt, ausgedrückt in % EFEI, wenn alles andere gleich ist.

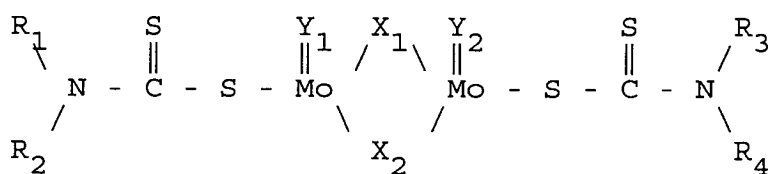
[0052] Der Vergleich der Formulierungen C und D zeigt, dass die zusätzliche Verwendung von alkyliertem Diäthoxyamin zu einer weiteren Verbesserung der Kraftstoffersparnis führt.

Tabelle 1 (Gew.%)

	A	B	C	D
	5280-6903	6902	5280-6702	5280-6904
Basismaterial	82,58	82,58	82,58	82,58
Dispergiermittel boriertes PIBSA-PAM	6,80	6,80	6,80	6,80
Antioxidantien	1,63	1,63	1,63	1,63
ZDDP	1,36	1,36	1,36	1,36
Demulgator	0,01	0,01	0,01	0,01
Antischaummittel	0,001	0,001	0,001	0,001
VI-Verbesserer PMA	5,00	4,70	4,80	5,00
Detergentien				
Ca-Sulfonat (TBN 300)	0,40	-	0,50	0,50
Mg-Sulfonat (TBN 400)	1,50	-	-	-
Ca-Salicylat (TBN 70)	-	2,27	0,90	0,90
Mg-Salicylat (TBN 270)	-	0,57	1,60	1,60
Reibungsmodifizierungsmittel MoDTC	1,10	1,10	1,10	1,10
Diethoxyamin (Ethoduomeen)	-	-	-	0,40
% EFEI	2,7	4,1	4,4	4,9

### Patentansprüche

1. Schmieröl, das zur Verbesserung der Kraftstoffersparnis von Verbrennungsmotoren brauchbar ist und eine größere Menge Schmierölbasismaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichen Ölen, synthetischen Ölen und Mischungen derselben und eine geringere Menge, die zur Verbesserung der Kraftstoffersparnis des Schmieröls ausreicht, von einem Kraftstoffersparnisverbesserungsadditivpaket enthält, das (1) ein Molybdändithiocarbamat mit der Formel:



in der  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Cycloalkylgruppe, Aryl-, Alkylaryl- oder Aralkylgruppe oder eine  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffgruppe dar-

stellen, die eine Ester-, Ether-, Alkohol- oder Carboxylgruppe enthält, und  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Y_1$  und  $Y_2$  jeweils unabhängig ein Schwefel- oder Sauerstoffatom darstellen;

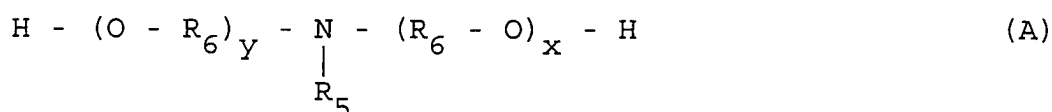
(2) eine Mischung von Erdalkalimetallsalicylaten von mindestens zwei unterschiedlichen Erdalkalimetallen in Kombination mit mindestens einem Erdalkalimetallsulfonat; und

(3) ein alkyliertes (Alkoxy)amin enthält,

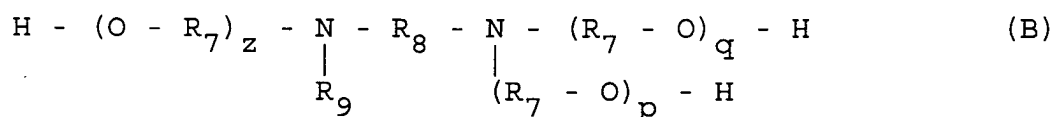
und wobei Molybdändithiocarbamat in dem Öl in einer Menge im Bereich von 100 bis 2000 ppm vorhanden ist, bezogen auf Molybdänatome, Erdalkalimetallsalicylate in dem Öl in einer Menge im Bereich von 1000 bis 2500 ppm vorhanden sind, bezogen auf die gesamten Metallatome, Erdalkalimetallsulfonat in dem Öl im Bereich von 300 bis 900 ppm vorhanden ist, bezogen auf die gesamten Metallatome, und alkyliertes (Alkoxy)amin in dem Öl in einer Menge im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.% vorhanden ist, bezogen auf aktiven Bestandteil.

2. Schmierölszusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Erdalkalimetallsalicylate Calciumsalicylat und Magnesiumsalicylat sind und die Erdalkalimetallsulfonate mindestens eines von Calciumsulfonaten und Magnesiumsulfonaten sind.

3. Schmierölszusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, bei der das alkylierte (Alkoxy)amin die Formel



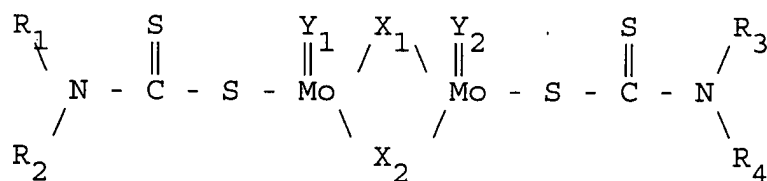
oder



hat, worin  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_9$  unabhängig  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffreste sind,  $\text{R}_6$  und  $\text{R}_7$  unabhängig  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoffreste sind,  $\text{R}_8$  ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoffrest ist,  $x$  und  $y$  ganze Zahlen von 0 bis 50 mit der Maßgabe sind, dass  $0 < (x + y) \leq 50$ , und  $p$ ,  $q$  und  $z$  ganze Zahlen von 0 bis 50 mit der Maßgabe sind, dass  $0 < (p + q + z) \leq 50$ .

4. Verfahren zum Verbessern der Kraftstoffersparnis eines Schmieröls, das in einem Verbrennungsmotor verwendet wird und Schmierölbasismaterial und Additiv enthält, indem dem Schmieröl eine geringere Menge eines Kraftstoffersparnisverbesserungsadditivpakets zugefügt wird, das

(1) ein Molybdändithiocarbamat mit der Formel:



in der  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Cycloalkylgruppe, Aryl-, Alkylaryl- oder Aralkylgruppe oder eine  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffgruppe wiedergeben, die eine Ester-, Ether-, Alkohol- oder Carboxylgruppe enthält, und  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Y_1$  und  $Y_2$  jeweils unabhängig ein Schwefel- oder Sauerstoffatom wiedergeben;

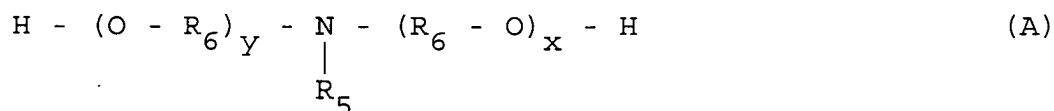
(2) eine Mischung aus Erdalkalimetallsalicylaten von mindestens zwei unterschiedlichen Erdalkalimetallen in Kombination mit mindestens einem Erdalkalimetallsulfonat; und

(3) ein alkyliertes (Alkoxy)amin enthält,

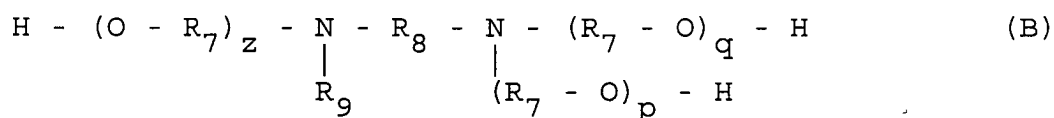
und wobei Molybdändithiocarbamat in dem Öl in einer Menge im Bereich von 100 bis 2000 ppm vorhanden ist, bezogen auf Molybdänatome, Erdalkalimetallsalicylate in dem Öl in einer Menge im Bereich von 1000 bis 2500 ppm vorhanden sind, bezogen auf die gesamten Metallatome, Erdalkalimetallsulfonat in dem Öl im Bereich von 300 bis 900 ppm vorhanden ist, bezogen auf die gesamten Metallatome, und alkyliertes (Alkoxy)amin in dem Öl in einer Menge im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.% vorhanden ist, bezogen auf aktiven Bestandteil.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Erdalkalimetallsalicylate Calciumsalicylat und Magnesiumsalicylat sind und die Erdalkalimetallsulfonate mindestens eines von Calciumsulfonaten und Magnesiumsulfonaten sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 und 5, bei dem das alkylierte (Alkoxy)amin die Formel



oder



hat, worin  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_9$  unabhängig  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffreste sind,  $\text{R}_6$  und  $\text{R}_7$  unabhängig  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoffreste sind,  $\text{R}_8$  ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoffrest ist,  $x$  und  $y$  ganze Zahlen von 0 bis 50 mit der Maßgabe sind, dass  $0 < (x + y) \leq 50$ , und  $p$ ,  $q$  und  $z$  ganze Zahlen von 0 bis 50 mit der Maßgabe sind, dass  $0 < (p + q + z) \leq 50$ .

Es folgt kein Blatt Zeichnungen