

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 877 074 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

11.11.1998 Patentblatt 1998/46

(51) Int Cl.⁶: **C10M 169/04**

//(C10M169/04, 105:36, 105:40,
129:76, 133:48, 135:36),
C10N30:14

(21) Anmeldenummer: **98890117.9**

(22) Anmeldetag: **23.04.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **OMV Aktiengesellschaft**
1090 Wien (AT)

(72) Erfinder: **Baumann, Werner, Dipl.-Ing. Dr.**
2361 Laxenburg (AT)

(30) Priorität: **07.05.1997 AT 784/97**

(74) Vertreter: **Widtmann, Georg, Dipl.-Ing. Dr. techn.**
Clusiusgasse 2/8
1090 Wien (AT)

(54) **Schmieröl auf Esterbasis und Verwendung von Inhibitoren gegen Metallauflösung in demselben**

(57) Schmieröl für Maschinen, insbesondere für Verbrennungsmotoren, mit Fremd- und/oder Eigenzündung, hydraulische Motoren od. dgl. mit einem Gehalt von 80 Gew.-% bis 99 Gew.-% künstlichen und/oder natürlichen Carbonsäureestern, einem Zusatz zur Verbesserung des Viskositätsverhaltens, Antioxidantien, insbesondere auf Basis sterisch gehinderten Phenolen und

Aminen, Schaumbremsern, Detergenzien, Dispergiermitteln, Demulgatoren, Korrosionsinhibitoren, Verschleißschutz, welches einen Zusatz, von vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, eines Inhibitors gegen chemisches Herauslösen und/oder Extrahieren von Zinn, Kupfer und Eisen, insbesondere Blei aus Legierungen, vorzugsweise Lagerlegierungen und Käfiglegierungen, aufweist.

EP 0 877 074 A2

Beschreibung

Die Erfindung hat ein Schmieröl sowie Inhibitoren gegen die Aufnahme von Metallen in demselben zum Gegenstand.

Schmieröle weisen bei Arbeitstemperatur üblicherweise eine Viskosität von 10 bis 1.500 mm² sek⁻¹ auf und sollen die gleitende aber auch rollende Reibung zwischen metallischen und/oder keramischen Werkstoffen herabsetzen. Neben dieser Aufgabenstellung soll beispielsweise bei Motorenölen der im Verbrennungsraum zurückbleibende Ölfilm möglichst rückstandsfrei verbrennen. Hierzu ist es einerseits erforderlich, daß der Ölfilm eine besonders geringe Schichtdicke aufweist, um den Ölverbrauch so gering wie möglich zu halten und andererseits, daß in den Ölmolekülen Sauerstoffatome eingebaut sind, um für eine rückstandsfreie Verbrennung Sorge zu tragen, so daß keine zusätzliche unerwünschte Partikelemission in den Abgasen des Motors vorliegt. Weiters ist erwünscht, daß von dem Motoröl Verunreinigungen, welche in den Maschinenelementen, insbesondere den Lagern abgeschieden werden, dispergiert werden, so daß die Funktionstüchtigkeit der Maschinenelemente sichergestellt ist.

Von besonders hoher Bedeutung ist, daß die Schmieröle über einen weiten Temperaturbereich eine möglichst gleichbleibende Viskosität aufweisen, so daß einerseits auch bei tieferen Temperaturen kein größerer Widerstand beim Bewegen der Maschinenelemente entsteht und andererseits bei hohen Temperaturen ein zu dünner Film des Schmieröles vermieden wird, wofür Additive eingesetzt werden, so daß die erwünschte Schmierwirkung sichergestellt ist. Weiters sind in Schmierölen Zusätze bekannt, welche die Korrosion von Stahlbestandteilen aber auch Aluminium, wie es für die Kolben zum Einsatz kommt, vermeiden bzw. zumindest vermindern soll.

Obwohl auch mineralische Schmieröle einem Abbau durch Mikroorganismen in der Natur unterliegen, besteht der Wunsch, die mineralischen Schmieröle, durch natürliche und/oder künstliche Carbonsäureester zu ersetzen. Diese Schmieröle weisen verschiedene Vorteile auf. So wird ein weitgehend rückstandsfreies Verbrennen dieser Verbindungen in einem Verbrennungsmotor, sei es mit Fremd- oder Eigenzündung, auf Grund der Sauerstoffatome im Molekül gefördert. Weiters kann die Viskosität der Grundsubstanz durch Auswahl der organischen Carbonsäuren als auch der Alkohole besonders einfach gesteuert werden. Durch bekannte Zusätze kann zusätzlich das Viskositätsverhalten über weite Temperaturbereiche als auch das Korrosionsverhalten beeinflusst werden.

Ein weiterer Vorteil der Ester besteht darin, daß die Esterbindung von Mikroorganismen wesentlich leichter als die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung von n- bzw. iso-Kohlenwasserstoffen aufgebrochen werden kann. Dieser leichteren mikrobiologischen Abbaubarkeit wird ein besonderes Augenmerk gewidmet, da mit einer exponentiell ansteigenden Anzahl von Fahrzeugen, selbst bei besseren Motoren, Hydraulikmotoren u. dgl. absolut gesehen die Gefahr besteht, daß größere Mengen an derartigen Schmierölen, sei es durch Unfälle, undichte Kurbelgehäuse u. dgl. an die Umwelt gelangen.

Bei Straßenfahrzeugen besteht der weitere Nachteil, daß bei Niederschlägen diese Schmieröle von der Straße abgewaschen und über das Kanalsystem in die Kläranlagen gelangen und dort für eine langfristige Belastung verantwortlich sein können.

Carbonsäureesteröle wurden anfänglich für Turbinen von Fluggeräten eingesetzt und haben dort bereits die herkömmlichen mineralischen Öle ersetzt, da die Ölwechselzeiten auf die Motorenüberholungszeiten ausgedehnt werden konnten. Carbonsäureesteröle sind üblicherweise aus Dicarbonsäuren u. zw. Sebacin-, Adipin- und Azelainsäure, aufgebaut. Als Alkohole werden bevorzugt die durch Oxosynthese oder Aldol-Kondensation gewonnenen Alkohole eingesetzt. Entsprechende Carbonsäureesteröle sind beispielsweise in EP 0 264 842 A2 oder US 5,057,247 A beschrieben.

Unveröffentlichte Untersuchungen der OMV AG Österreich haben nun völlig überraschend gezeigt, daß in gebrauchten Carbonsäureesterölen ein erhöhter Gehalt an Blei, aber auch Zinn, Kupfer und Eisen, vorliegt. Diese Untersuchungen konnten anfänglich dahingehend interpretiert werden, daß die großen Bleimengen, welche im Schmierstoff gefunden wurden, auf die Extraktion von Bleiablagerungen, die durch den bleihaltigen Kraftstoff im Motor vorlagen, zurückzuführen sind. Dessen ungeachtet konnten auch bei Verbrennungsmotoren, die nicht mit einem bleihaltigen Kraftstoff betrieben wurden, eine Zunahme des Bleigehaltes im Schmieröl festgestellt werden. Untersuchungen haben nun ergeben, daß die Lagermetalle, welche wie bekannt bleihaltig sind aber auch die Käfige von Kugellagern, die ebenfalls einen Bleigehalt aufweisen, durch die Esteröle angegriffen werden. Ein derartiger Angriff, sei es durch komplexe Auflösung der Metalle, insbesondere des Bleies oder chemische Auflösung desselben, ist für den Bestand der Lagermetalle od. dgl. von untergeordneter Bedeutung, jedoch gelangen dadurch erneut und somit nicht über den Treibstoff, sondern über ein mikrobiologisch leicht abbaubares Schmieröl Blei und andere Metalle in die Umwelt.

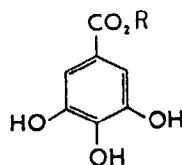
Der vorliegenden Erfindung ist zur Aufgabe gestellt, ein Schmieröl zu schaffen, das eine nur geringste Aufnahmefähigkeit für Zinn, Kupfer, Eisen, insbesondere für Blei und/oder deren Verbindungen bei Raumtemperatur als auch erhöhten Temperaturen aufweist, das einschließlich der Zusätze rasch biologisch abbaubar ist und keine zusätzliche biologische Belastung für die Umwelt darstellt. Weiters sollen durch die Zusätze, welche die Aufnahme der Metalle bzw. deren Verbindungen im Motoröl verhindern, das Viskositätsverhalten des Schmieröles nicht negativ beeinflussen, und bei Hydraulikölen, welche sowohl als Arbeitsmedium als auch als Schmieröl dienen, das Wasser- und Luftabschei-

deverhalten nicht verschlechtern.

Das erfindungsgemäße Schmieröl für Maschinen, insbesondere für Verbrennungsmotoren, mit Fremd- und/oder
Eigenzündung, hydraulischen Motoren od. dgl. mit einem Gehalt von 80 Gew.-% bis 99 Gew.-% künstlichen und/oder
natürlichen Carbonsäureestern, einem Zusatz zur Verbesserung des Viskositätsverhaltens, Antioxidantien, insbeson-
dere auf Basis sterisch gehinderten Phenolen und Aminen, Schaumbremsern, Detergenzien, Dispergiermitteln, De-
mulgatoren, Korrosionsinhibitoren, Verschleißschutz, besteht im wesentlichen darin, daß es einen Zusatz, von vor-
zugsweise 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, eines Inhibitors gegen chemisches Herauslösen und/oder Extrahieren von
Zinn, Kupfer, Eisen und insbesondere Blei, aus Legierungen, vorzugsweise Lagerlegierungen und Käfiglegierungen,
aufweist.

Es war durchaus überraschend, daß einem Schmieröl ein Inhibitor zugesetzt werden kann, welcher die chemische
bzw. physikalische Extraktion von Blei und gleichzeitig von Zinn, Eisen und Kupfer verhindert, ohne eine Verschlech-
terung des Eigenschaftsprofils des Schmieröles zu bedingen. Blei und Kupfer sind, wie bekannt, obwohl außeror-
dentlich weich, chemisch besonders resistente Metalle. So stehen Blei und Kupfer in der elektrochemischen Span-
nungsreihe, welche die chemische Beständigkeit angibt, besonders weit oben. Es war nun durchaus überraschend,
daß chemische Substanzen vorhanden sind, die eine physikalische bzw. chemische Extraktion von Blei, aber auch
Kupfer, Zinn und Eisen verhindern können, und dieselben auch in geringsten Mengen wirksam sind, wobei der Schutz
dieser Inhibitoren vorzugsweise in relativ geringen Konzentrationsmengen wirkt. Der Wirkungsmechanismus ist an
sich nicht bekannt, jedoch besteht die Möglichkeit, daß durch den Inhibitor gemeinsam mit den Metallen eine Art Schutz-
film, z. B. ein Komplex od. dgl., gebildet wird, welcher gegen die Extraktion bzw. chemische Auflösung der Metalle in
der metallischen Legierung wirkt.

Besteht der Zusatz bzw. weist derselbe einen Gallussäureester folgender Formel auf

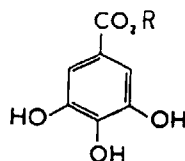


wobei R ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, Octyl- und Dodecylrest bedeutet, so ist ein be-
sonders wirksamer Inhibitor gegeben, der gleichzeitig eine geringe biologische Toxizität aufweist und auch oxidativ
besonders einfach abbaubar ist und damit keine zusätzlichen Partikel im Abgas verursacht. Gallussäureester sind als
Oxidationsinhibitoren für Pharmazeutika bekannt, und es war durchaus überraschend, daß diese Substanzen einer-
seits die Aufnahme von Blei bzw. Kupfer, Zinn und Eisen sowie deren Verbindungen in einen Carbonesteröl verhindern
und gleichzeitig einer quantitativen Oxidation, des in einem Verbrennungsmotor zurückbleibenden Ölfilms, soweit
derselbe oxidativ angegriffen ist, nicht verzögert; obwohl Wasser- und Luftabscheideverhalten in der Regel durch polare
Zusätze verschlechtert werden, konnte keine negative Veränderung des Eigenschaftsprofils aufgefunden werden,
wobei weiters keine zusätzlichen Ablagerungen bedingt waren.

Der Zusatz für das Schmieröl kann aus Phenothiazin bestehen oder einen derartigen Zusatz aufweisen, wobei
Phenothiazin ebenfalls als Oxidationsinhibitor bekannt ist und es erneut überraschend war, daß eine derartige Sub-
stanz die Extraktion bzw. das chemische Herauslösen der angeführten Metalle aus Maschinenbestandteilen verhindern
kann und weiters keine zusätzliche Partikelemission bedingt und das Wasser- sowie Luftabscheideverhalten nicht
verschlechtert, als auch keine zusätzlichen Ablagerungen bedingt.

Der Zusatz kann gemäß einem weiteren Merkmal der vorliegenden Erfindung aus Phenoxazin bestehen oder
dasselbe aufweisen. Ein Phenoxazin ist ebenfalls als Antioxidationsmittel bekannt und es war durchaus überraschend,
daß diese Verbindung ebenfalls die Extraktion von Zinn, Kupfer, Eisen und insbesondere Blei aus einer Legierung bzw.
das chemische Herauslösen dieser Metalle aus einer Legierung verhindern kann, wobei weiters die Partikelemission
im Abgas eines Verbrennungsmotors auf Grund dieser Substanzen nicht erhöht wird und keine zusätzlichen Ablage-
rungen bedingt werden.

Die Erfindung besteht weiters in der Verwendung von Gallussäureester folgender Formel



wobei R ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, Octyl- und Dodecylrest bedeutet, insbesondere in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, als Inhibitor gegen Zinn, Kupfer-, Eisen, insbesondere Bleiaufnahme, für ein Schmieröl mit 80 Gew.-% bis 99 Gew.-% mit künstlichen und/oder natürlichen Carbonsäureestern für Maschinen, insbesondere Verbrennungsmaschinen, mit Fremd- und/oder Eigenzündung, hydraulische Motoren od. dgl. Die Wirksamkeit einer derartigen chemischen Substanz gegen die Extraktion von den angeführten Metallen, insbesondere Blei, aus einer Legierung bzw. chemisches Herauslösen aus einer Legierung war durchaus überraschend und nicht naheliegend, da der Einsatz dieser chemischen Verbindung bislang als Antioxidationsmittel bekannt war und Blei als besonders resistentes Metall vielfältig zum Einsatz kommt. Von besonderer Bedeutung war, daß weder die Viskositätsveränderung noch die Partikelemission negativ beeinflusst wurde, sondern, obwohl als Antioxidant eingesetzt, die quantitative Oxidation des Ölfilmes zur Verhinderung von zusätzlichen Partikeln durchgeführt werden kann und die Viskosität ebenfalls in weiten Grenzen beibehalten wird, sowie keine zusätzlichen Ablagerungen bedingt werden.

Die Erfindung besteht weiters in der Verwendung von Phenothiazin, insbesondere in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, als Inhibitor gegen Bleiaufnahme für ein Schmieröl mit 80 Gew.-% bis 99 Gew.-% künstlichen und/oder natürlichen Carbonsäureester für Maschinen, insbesondere Verbrennungsmaschinen, mit Fremd- und/oder Eigenzündung, hydraulische Motoren od. dgl. Es war überraschend, daß eine derartige Substanz ebenfalls als Oxidationsinhibitor bekannt ist und es erneut überraschend war, daß eine derartige Substanz die Extraktion bzw. das chemische Herauslösen der angeführten Metalle aus Maschinenbestandteilen verhindern kann und weiters keine zusätzliche Partikelemission bedingt und das Wasser- sowie Luftabscheideverhalten nicht verschlechtert, als auch keine zusätzlichen Ablagerungen bedingt.

Die Erfindung besteht weiters in der Verwendung von Phenoxazin, insbesondere in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, als Inhibitor gegen die Aufnahme der angeführten Metalle, insbesondere Blei, für ein Schmieröl mit 80 Gew.-% bis 99 Gew.-% mit künstlichen und/oder natürlichen Carbonsäureestern für Maschinen, insbesondere Verbrennungsmaschinen, mit Fremd- und/oder Eigenzündung, hydraulische Motoren od. dgl. Ein Phenoxazin ist ebenfalls als Antioxidationsmittel bekannt und es war durchaus überraschend, daß diese Verbindung ebenfalls die Extraktion von Zinn, Kupfer, Eisen und insbesondere Blei aus einer Legierung bzw. das chemische Herauslösen dieser Metalle aus einer Legierung verhindern kann, wobei weiters die Partikelemission im Abgas eines Verbrennungsmotors auf Grund dieser Substanzen nicht erhöht wird und keine zusätzlichen Ablagerungen bedingt werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1:

Ein synthetisches Carbonsäureesterschmieröl aus Adipinsäureditridecylester mit 12,4 Gew.-% des Additivpaketes OLOA 8123 der Firma OROGIL, Frankfurt am Main, mit folgenden typischen Analysenwerten für das Additivpaket:

-physikalisch	Dichte bei 15°C	0,979
	Viskosität bei 40°C (cSt)	1140
	Viskosität bei 100°C (cSt)	60
	Flammpunkt °C über	180
-chemisch	Stickstoff Gew.-%	0,44
	Calcium Gew.-%	1,99
	Magnesium Gew.-%	0,61
	Zink Gew.-%	1,04
	Phosphor Gew.-%	0,94
	Schwefel Gew.-%	3,30
	TBN (ASTM D 2896) mg KOH/g	83
	Sulfatasche Gew.-%	11,1
	Mineralölgehalt Gew.-%	38,4

EP 0 877 074 A2

wurde in einem Versuchsmotor PETTER WI gemäß CEC L-02-A-78 als Motorschmieröl und bleifreiem Kraftstoff betrieben. Dem Motorschmieröl wurden alle sechs Stunden eine Probe entnommen und der Gehalt an Blei, Kupfer, Zinn und Eisen mit einem Atomemissionsspektrometer gemäß ASTM D 5185 bestimmt.

5 Beispiel 2:

Es wurde der Versuch gemäß Vergleichsbeispiel 1, jedoch mit einem Zusatz von 0,005 Gew.-% eines Gallussäuremethylesters durchgeführt. Es wurden die in Tabelle I angegebenen Werte erhalten.

10 Beispiel 3:

Es wurde der Versuch gemäß Vergleichsbeispiel 1, jedoch mit einem Zusatz von 0,01 Gew.-% eines Gallussäuremethylesters durchgeführt. Es wurden die in Tabelle 1 angegebenen Werte erhalten.

15 Beispiel 4:

Es wurde der Versuch gemäß Vergleichsbeispiel 1, jedoch mit einem Zusatz von 0,05 Gew.-% eines Gallussäuremethylesters durchgeführt. Es wurden die in Tabelle 1 angegebenen Werte erhalten.

20 Beispiel 5:

Es wurde der Versuch gemäß Vergleichsbeispiel 1, jedoch mit einem Zusatz von 0,1 Gew.-% eines Gallussäuremethylesters durchgeführt. Es wurden die in Tabelle 1 angegebenen Werte erhalten.

25 Beispiel 6:

Es wurde der Versuch gemäß Vergleichsbeispiel 1, jedoch mit einem Zusatz von 0,5 Gew.-% eines Gallussäuremethylesters durchgeführt. Es wurden die in Tabelle 1 angegebenen Werte erhalten.

30 Beispiel 7:

Es wurde der Versuch gemäß Vergleichsbeispiel 1, jedoch mit einem Zusatz von 1,0 Gew.-% eines Gallussäuremethylesters durchgeführt. Es wurden die in Tabelle 1 angegebenen Werte erhalten.

35 VERGLEICHBSBEISPIEL 8:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 1 verfahren, wobei ein synthetisches Carbonsäureesterschmieröl auf Basis von Adipinsäure-diöctylester eingesetzt wurde. Es wurden die in Tabelle 2 angeführten Werte erhalten.

40 Beispiel 9:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 8 verfahren, wobei 0,005 Gew.-% Gallussäure-isobutylester zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 2 erhalten.

45 Beispiel 10:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 8 verfahren, wobei 0,01 Gew.-% Gallussäure-isobutylester zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 2 erhalten.

50 Beispiel 11:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 8 verfahren, wobei 0,05 Gew.-% Gallussäure-isobutylester zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 2 erhalten.

55 Beispiel 12:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 8 verfahren, wobei 0,1 Gew.-% Gallussäure-isobutylester zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 2 erhalten.

Beispiel 13:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 8 verfahren, wobei 0,5 Gew.-% Gallussäure-isobutylster zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 2 erhalten.

Beispiel 14:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 8 verfahren, wobei 1,0 Gew.-% Gallussäure-isobutylester zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 2 erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 15:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 1 verfahren, wobei ein synthetisches Carbonsäureesterschmieröl aus einem Komplexester Molekulargewicht 600 RADIALUBE der Firma FINA, Belgien zum Einsatz gelangt ist. Es wurden die in Tabelle 3 angeführten Ergebnisse erhalten.

Beispiel 16:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 15 verfahren, wobei 0,005 Gew.-% Phenothiazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 3 erhalten.

Beispiel 17:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 15 verfahren, wobei 0,01 Gew.-% Phenothiazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 3 erhalten.

Beispiel 18:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 15 verfahren, wobei 0,05 Gew.-% Phenothiazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 3 erhalten.

Beispiel 19:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 15 verfahren, wobei 0,1 Gew.-% Phenothiazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 3 erhalten.

Beispiel 20:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 15 verfahren, wobei 0,5 Gew.-% Phenothiazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 3 erhalten.

Beispiel 21:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 15 verfahren, wobei 1,0 Gew.-% Phenothiazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 3 erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 22:

Ein synthetisches Carbonsäureesterschmieröl aus Adipinsäuredioctylester wurde gemäß Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 4 erhalten.

Beispiel 23:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 22 verfahren, wobei 0,005 Gew.-% Phenoxazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 4 erhalten.

EP 0 877 074 A2

Beispiel 24:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 22 verfahren, wobei 0,01 Gew.-% Phenoxazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 4 erhalten.

Beispiel 25:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 22 verfahren, wobei 0,05 Gew.-% Phenoxazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 4 erhalten.

Beispiel 26:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 22 verfahren, wobei 0,1 Gew.-% Phenoxazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 4 erhalten.

Beispiel 27:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 22 verfahren, wobei 0,5 Gew.-% Phenoxazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 4 erhalten.

Beispiel 28:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 22 verfahren, wobei 1,0 Gew.-% Phenoxazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 4 erhalten.

TABELLE 1

Beispiel Nr.:	1	2	3	4	5	6	7
ppm Blei nach 6 h	10	10	9	-	-		-
nach 12 h	18	18	18	18	12	11	10
nach 24 h	23	21	22	18	15	13	12
nach 36 h	32	29	27	22	18	15	14
nach 66 h	64	35	35	38	40	23	14
nach 96 h	95	46	40	38	40	27	14
nach 126 h	132	55	46	38	40	30	16
nach 156 h	155	61	51	38	40	33	18
nach 186 h	182	66	55	38	42	34	25
nach 216 h	214	72	57	38	42	34	27

TABELLE 2

Beispiel Nr.:	8	9	10	11	12	13	14
ppm Blei nach 6 h	13	11	8	8	-	-	-
nach 12 h	21	20	17	13	12	14	-
nach 24 h	30	28	24	20	21	20	20
nach 36 h	39	35	29	25	24	26	-
nach 66 h	58	51	43	31	32	31	30
nach 96 h	108	90	85	39	39	38	41
nach 126 h	151	122	108	45	47	44	-
nach 156 h	193	141	126	47	48	45	43

EP 0 877 074 A2

TABELLE 2 (fortgesetzt)

Beispiel Nr.:	8	9	10	11	12	13	14
nach 186 h	227	186	147	47	48	-	-
nach 216 h	253	199	155	49	50	48	47

TABELLE 3

Beispiel Nr.:	15	16	17	18	19	20	21
ppm Blei nach 6 h	9	7	8	-	-	-	-
nach 12 h	14	14	12	11	-	12	11
nach 24 h	22	20	19	20	-	-	-
nach 36 h	29	28	29	28	26	26	24
nach 66 h	37	38	38	-	-	-	-
nach 96 h	46	44	45	43	-	-	47
nach 126 h	58	53	55	53	51	50	51
nach 156 h	69	64	64	65	-	63	63
nach 186 h	76	72	70	69	-	67	65
nach 216 h	89	77	75	69	66	68	67

TABELLE 4

Beispiel Nr.:	22	23	24	25	26	27	28
ppm Blei nach 6 h	13	12	12	11	11	10	10
nach 12 h	21	23	22	20	20	18	16
nach 24 h	30	30	29	27	26	23	23
nach 36 h	39	37	35	34	31	29	28
nach 66 h	58	56	53	51	50	36	35
nach 96 h	108	105	101	95	91	48	46
nach 126 h	151	145	141	133	-	55	51
nach 156 h	193	185	178	159	144	63	58
nach 186 h	227	206	200	181	160	70	65
nach 216 h	253	218	209	197	166	72	67

Es wurde sowohl bei den Vergleichsbeispielen als auch bei den Beispielen die Abscheidung von Teilchen im Abgas eines aufgeladenen Dieselmotors mit Ladeluftkühlung bestimmt. Die Bestimmung erfolgte nach ECE-R-49, die Verbesserung der Partikelwerte für die Vergleichsbeispiele 1, 8, 15 und 22 im Vergleich zu einem konventionellen 15W-40 Motoröl betrugen von 4 % bis 10 %, wohingegen die der Beispiele 2 bis 7, 8 bis 14, 16 bis 21, 23 bis 28 von 5 % bis 9 % betrugen. Aus diesen Zahlen ergibt sich in eindeutiger Weise, daß durch den Zusatz der Inhibitor keine zusätzlichen Partikelchen im Abgas bedingt waren.

Bei dem Vergleich der in den Tabellen 1 bis 4 dargestellten Bleigehalte kann festgestellt werden, daß bereits die Zugabe von 0,005 Gew.-% an Inhibitoren eine signifikante Wirkung zeigt und die volle Wirkung mit einem Gehalt von ca. 0,1 Gew.-% eintritt und mit steigendem Inhibitorgehalt die Bleiaufnahme im Öl sinkt. Die Aufnahme von Kupfer, Zinn und Eisen wird durch den Inhibitor zwar gehemmt, jedoch liegt das Maximum der Wirksamkeit zwischen 0,1 Gew.-% und 0,5 Gew.-%.

Der Motor wurde jeweils nach den Testläufen von 216 Stunden zerlegt. Nennenswerte Ablagerungen zeigten sich nur bei Inhibitor-Dosierungen von 1,0 Gew.-%.

Das Viskositäts-, Luftabscheide- und Wasseraufnahmeverhalten war unverändert.

VERGLEICHBSBEISPIEL 29:

- 5 Eine Lagermetalllegierung mit 80,0 Gew.-% Zinn, 12,0 Gew.-% Antimon, 6 Gew.-% Kupfer und 2 Gew.-% Blei wurde in einem synthetischen Carbonsäureesteröl aus Adipinsäure-ditridecylster mit 1,0 Gew.-% des im Vergleichs-
beispiel 1 angegebenen Additivpaketes bei 120°C unter ständigem Rühren gelagert. Die Probe bestand aus einer
10 Kreisscheibe mit 25 g Gewicht und 8 cm² Oberfläche, wohingegen die Ölmenge 200 ml betragen hat. Die durch die
Probenentnahme verringerte Menge wurde jeweils durch dasselbe, jedoch unbenütztes, Esteröl ersetzt. Die Bestim-
mung des Bleigehaltes wurde gemäß Vergleichsbeispiel 1 durchgeführt und es wurden die in Tabelle 5 angegebenen
Werte erhalten.

Beispiel 30:

- 15 Es wurde der Versuch gemäß Vergleichsbeispiel 29, jedoch mit einem Zusatz von 0,005 Gew.-% eines Gallus-
säuremethylesters durchgeführt. Es wurden die in Tabelle 5 angegebenen Werte erhalten.

Beispiel 31:

- 20 Es wurde der Versuch gemäß Vergleichsbeispiel 29, jedoch mit einem Zusatz von 0,01 Gew.-% eines Gallussäu-
remethylesters durchgeführt. Es wurden die in Tabelle 5 angegebenen Werte erhalten.

Beispiel 32:

- 25 Es wurde der Versuch gemäß Vergleichsbeispiel 29, jedoch mit einem Zusatz von 0,05 Gew.-% eines Gallussäu-
remethylesters durchgeführt. Es wurden die in Tabelle 5 angegebenen Werte erhalten.

Beispiel 33:

- 30 Es wurde der Versuch gemäß Vergleichsbeispiel 29, jedoch mit einem Zusatz von 0,1 Gew.-% eines Gallussäu-
remethylesters durchgeführt. Es wurden die in Tabelle 5 angegebenen Werte erhalten.

Beispiel 34:

- 35 Es wurde der Versuch gemäß Vergleichsbeispiel 29, jedoch mit einem Zusatz von 0,5 Gew.-% eines Gallussäu-
remethylesters durchgeführt. Es wurden die in Tabelle 5 angegebenen Werte erhalten.

Beispiel 35:

- 40 Es wurde der Versuch gemäß Vergleichsbeispiel 29, jedoch mit einem Zusatz von 1,0 Gew.-% eines Gallussäu-
remethylesters durchgeführt. Es wurden die in Tabelle 5 angegebenen Werte erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 36:

- 45 Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 29 verfahren, wobei ein synthetisches Carbonsäureesterschmieröl auf Basis
von Adipinsäure-diöctylester eingesetzt wurde. Es wurden die in Tabelle 6 angeführten Werte erhalten.

Beispiel 37:

- 50 Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 29 verfahren, wobei 0,005 Gew.-% Gallussäure-isobutylester zum Einsatz
gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 6 erhalten.

Beispiel 38:

- 55 Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 29 verfahren, wobei 0,01 Gew.-% Gallussäure-isobutylester zum Einsatz ge-
langte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 6 erhalten.

Beispiel 39:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 29 verfahren, wobei 0,05 Gew.-% Gallussäure-isobutylester zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 6 erhalten.

Beispiel 40:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 29 verfahren, wobei 0,1 Gew.-% Gallussäure-isobutylester zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 6 erhalten.

Beispiel 41:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 29 verfahren, wobei 0,5 Gew.-% Gallussäure-isobutylester zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 6 erhalten.

Beispiel 42:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 29 verfahren, wobei 1,0 Gew.-% Gallussäure-isobutylester zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 6 erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 43:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 29 verfahren, wobei ein synthetisches Carbonsäureesterschmieröl aus einem Komplexester Molekulargewicht 600 RADIALUBE der Firma FINA, Belgien zum Einsatz gelangt ist. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 7 erhalten.

Beispiel 44:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 43 verfahren, wobei 0,005 Gew.-% Phenothiazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 7 erhalten.

Beispiel 45:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 43 verfahren, wobei 0,01 Gew.-% Phenothiazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 7 erhalten.

Beispiel 46:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 43 verfahren, wobei 0,05 Gew.-% Phenothiazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 7 erhalten.

Beispiel 47:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 43 verfahren, wobei 0,1 Gew.-% Phenothiazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 7 erhalten.

Beispiel 48:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 43 verfahren, wobei 0,5 Gew.-% Phenothiazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 7 erhalten.

Beispiel 49:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 43 verfahren, wobei 1,0 Gew.-% Phenothiazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 7 erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 50:

Ein synthetisches Carbonsäureesterschmiermittel aus Adipinsäure-diöctylester wurde gemäß Vergleichsbeispiel 29 eingesetzt. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 8 erhalten.

Beispiel 51:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 50 verfahren, wobei 0,005 Gew.-% Phenoxazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 8 erhalten.

Beispiel 52:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 50 verfahren, wobei 0,01 Gew.-% Phenoxazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 8 erhalten.

Beispiel 53:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 50 verfahren, wobei 0,05 Gew.-% Phenoxazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 8 erhalten.

Beispiel 54:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 50 verfahren, wobei 0,01 Gew.-% Phenoxazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 8 erhalten.

Beispiel 55:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 50 verfahren, wobei 0,5 Gew.-% Phenoxazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 8 erhalten.

Beispiel 56:

Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel 50 verfahren, wobei 1,0 Gew.-% Phenoxazin zum Einsatz gelangte. Es wurden die Werte gemäß Tabelle 8 erhalten.

TABELLE 5

Beispiel Nr.:	29	30	31	32	33	34	35
ppm Blei nach 6 h	5	5	5	3	2	2	1
nach 12 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 24 h	19	16	11	9	5	5	4
nach 36 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 48 h	25	20	20	15	9	6	6
nach 60 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 72 h	39	31	28	18	11	6	6
nach 84 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 96 h	48	39	35	29	13	7	8

TABELLE 6

Beispiel Nr.:	36	37	38	39	40	41	42
ppm Blei nach 6 h	5	5	4	3	3	-	3
nach 12 h	-	-	-	-	-	-	-

EP 0 877 074 A2

TABELLE 6 (fortgesetzt)

Beispiel Nr.:	36	37	38	39	40	41	42
nach 24 h	22	21	21	20	16	-	11
nach 36 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 48 h	31	31	30	30	24	21	20
nach 60 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 72 h	44	45	43	-	35	31	26
nach 84 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 96 h	53	55	52	48	41	39	32

TABELLE 7

Beispiel Nr.:	43	44	45	46	47	48	49
ppm Blei nach 6 h	3	3	2	<1	<1	<1	<1
nach 12 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 24 h	17	15	11	8	5	3	3
nach 36 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 48 h	22	21	20	16	9	5	3
nach 60 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 72 h	28	25	21	18	12	6	4
nach 84 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 96 h	31	27	25	21	14	6	4

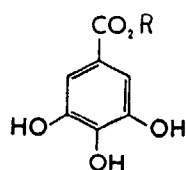
TABELLE 8

Beispiel Nr.:	50	51	52	53	54	55	56
ppm Blei nach 6 h	7	7	5	5	3	<1	<1
nach 12 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 24 h	20	20	18	16	14	10	8
nach 36 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 48 h	28	26	23	21	18	15	12
nach 60 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 72 h	35	31	28	25	23	20	18
nach 84 h	-	-	-	-	-	-	-
nach 96 h	43	40	38	33	29	24	22

Wie die Werte in den Tabellen 5 bis 8 zeigen, ist durch die Zugabe der Inhibitoren eine signifikante Herabsetzung des Bleigehaltes im Esteröl zu erreichen. Derartige Öle sind beispielsweise für Hydraulikaggregate, wie Zahnradpumpen, Flügelzellenpumpen u. dgl. hervorragend geeignet. Trotz des hohen Gehaltes an Additiven konnte während des Rührvorganges kein Einschluß von Luft, wie beispielsweise in Form von kleinen Blasen od. dgl. beobachtet werden. Die eingesetzten Proben wiesen nach 96 Stunden keinerlei Trübung durch einen Belag od. dgl. auf, so daß auch keine Ablagerungsbildungen eingetreten sind. Das Viskositäts- und Wasseraufnahmeverhalten der Frischöle war unverändert.

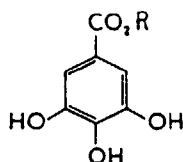
Patentansprüche

1. Schmieröl für Maschinen, insbesondere für Verbrennungsmotoren, mit Fremd- und/oder Eigenzündung, hydraulische Motoren od. dgl. mit einem Gehalt von 80 Gew.-% bis 99 Gew.-% künstlichen und/oder natürlichen Carbonsäureestern, einem Zusatz zur Verbesserung des Viskositätsverhaltens, Antioxidantien, insbesondere auf Basis sterisch gehinderten Phenolen und Aminen, Schaumbremsern, Detergenzien, Dispergiermitteln, Demulgatoren, Korrosionsinhibitoren, Verschleißschutz, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Zusatz, von vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, eines Inhibitors gegen chemisches Herauslösen und/oder Extrahieren von Zinn, Kupfer und Eisen, insbesondere Blei aus Legierungen, vorzugsweise Lagerlegierungen und Käfiglegierungen, aufweist.
2. Schmieröl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz einen Gallussäureester folgender Formel aufweist oder daraus besteht



wobei R ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, Octyl- und Dodecylrest bedeutet.

3. Schmieröl nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz Phenothiazin aufweist oder daraus besteht.
4. Schmieröl nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz Phenoxazin aufweist oder daraus besteht.
5. Verwendung eines Gallussäureesters mit folgender allgemeiner Zusammensetzung



wobei R ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, Octyl- und Dodecylrest bedeutet, insbesondere in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, als Inhibitor gegen Zinn-, Kupfer- und Eisen-, insbesondere Bleiaufnahme für ein Schmieröl mit 80 Gew.-% bis 99 Gew.-% mit künstlichen und/oder natürlichen Carbonsäureestern für Maschinen, insbesondere Verbrennungsmaschinen, mit Fremd- und/oder Eigenzündung, hydraulische Motoren od. dgl.

6. Verwendung eines Phenothiazins, insbesondere in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, als Inhibitor gegen Bleiaufnahme für ein Schmieröl mit 80 Gew.-% bis 99 Gew.-% mit künstlichen und/oder natürlichen Carbonsäureestern für Maschinen, insbesondere Verbrennungsmaschinen, mit Fremd- und/oder Eigenzündung, hydraulische Motoren od. dgl.
7. Verwendung eines Phenoxazins, insbesondere in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, als Inhibitor gegen Bleiaufnahme für ein Schmieröl mit 80 Gew.-% bis 99 Gew.-% mit künstlichen und/oder natürlichen Carbonsäureestern für Maschinen, insbesondere Verbrennungsmaschinen, mit Fremd- und/oder Eigenzündung, hydraulische Motoren od. dgl.