(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 438 709 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90124070.5**

(22) Anmeldetag: **13.12.90**

(51) Int. Cl.[5]: **C10M 145/36**, C10M 169/04, //(C10M169/04,101:02,105:36, 105:38,107:02,145:36), C10N30:08

(30) Priorität: **16.01.90 DE 4001043**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **31.07.91 Patentblatt 91/31**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Mach, Helmut, Dr.**
Dantestrasse 5
W-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: **Schmidt, Helmut**
Thomas-Mann-Strasse 112
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr.**
Otto-Dill-Strasse 23
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Schwen, Roland, Dr.**
Im Schlossgarten 7
W-6701 Friedelsheim(DE)
Erfinder: **Mohr, Jürgen, Dr.**
Hochgewanne 48
W-6718 Grünstadt(DE)

(54) Motorenöl mit einem Gehalt an Phenolalkoxylaten.

(57) Motorenöle enthaltend bis zu 10 Gew.-% einer Grundölkomponente, die aus einem Umsetzungsprodukt eines Alkylphenols oder Bisphenol A mit Butylenoxid oder Butylenoxid/Propylenoxid besteht. Die Motorenöle haben eine verbesserte Hitzestabilität und bewirken eine größere Kolbensauberkeit.

EP 0 438 709 A1

MOTORENÖL MIT EINEM GEHALT AN PHENOLALKOXYLATEN

Die Erfindung betrifft Motorenöle mit einem Gehalt an phenolgestarteten öllöslichen Polyethern zur Verbesserung der Kolbensauberkeit von Kfz-Motoren.

An moderne Schmiermittel (Motorenöle) werden zunehmend höhere Anforderungen hinsichtlich Verringerung des Verschleißes, höherer Laufzeiten, Ablagerungsverminderung, Motorensauberkeit und Tieftemperatureigenschaften gestellt. Da der Verwendung von Additiven mengenmäßig Grenzen gesetzt sind, die Menge an Aschebildnern (Detergents) für Ottomotorenöle bestimmte Werte nicht überschreiten darf, der Anteil an Verschleißschutz (Zinkdithiophosphaten) wegen der Dreiwegekatalysatoren begrenzt ist und Schmutzdispergatoren bei zu hoher Dosis die Dichtelemente aus Kautschuk angreifen können, wurde versucht, durch neuartige Grundöle die Leistungsfähigkeit des Motorenöles zu verbessern. Es war daher die Aufgabe der Erfindung neue Motorenölkomponenten zur Verfügung zu stellen, die eine zum Stand der Technik deutlich erhöhte Leistungsfähigkeit bewirken.

Diese Aufgabe wurde gelöst mit Motorenölen, die als Grundölkomponente bis zu 10 Gew.-% eines Alkylphenolalkoxylats der Formel

$$R1\text{-}[O\text{-}(R^2\text{-}O)_nH]_m$$

enthalten, in der R^1 den Rest eines Alkylphenols mit bis zu 2 Alkylresten mit 6 bis 24 C-Atomen oder eines Bisphenols, R^2 den Rest von Butylenoxid allein oder im Gemisch mit Propylenoxid, n die Zahlen 5 bis 100 und m 1 und 2 bedeuten.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verwendet man solche Verbindungen der genannten Formel in der R^2O sich von einem Gemisch aus Butylenoxid und Propylenoxid mit maximal 80 Gew.-% Propylenoxid und vorzugsweise von Butylenoxid allein ableitet.

Die Phenolkomponente ist mit 1 oder 2 Alkylresten mit 6 bis 24, vorzugsweise 9 bis 12 C-Atomen alkyliert oder besteht aus einem Bisphenol.

Die genannten Phenolalkoxylate werden in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung der Phenole mit Butylenoxid oder Mischungen aus Butylenoxid und Propylenoxid mit Alkali erhalten.

Die Umsetzung des Phenols mit Butylenoxid, mit Butylenoxid und Propylenoxid im Gemisch oder nacheinander in beliebiger Reihenfolge erfolgt so, daß insgesamt 5 bis 100 Mol, vorzugsweise 10 bis 50 Mol Alkylenoxid pro OH-Gruppe des Phenols umgesetzt werden.

Butylenoxid allein in Mengen von 5 bis 25 Mol/Phenolgruppe ist besonders bevorzugt.

Als Alkylphenole kommen im einzelnen Dodecylphenol, Nonylphenol und Bisphenol A in Betracht.

Im folgenden wird die Herstellung der Polyether im einzelnen erläutert.

Herstellungsbeispiel (allgemein) Umsetzung von Alkylphenol bzw. Bisphenol A mit Alkylenoxiden

In einem Autoklaven mit Rührer werden bezogen auf den gesamten Ansatz 0,1 Gew.-% KOH fein pulverisiert im Alkylphenol unter Rühren verteilt und bei 200 mbar auf 130 °C erhitzt. Dabei werden restliche Wasserspuren abgezogen. Dann wird der Autoklav geschlossen und Alkylenoxid so zudosiert, daß ein Druck von 6 bar nicht überschritten wird. Die Dosierung verschiedener Alkylenoxide kann gleichzeitig oder nacheinander erfolgen, so daß statistische Polyether oder Blöcke entstehen mit mehr oder minder scharfen übergängen. Nach Zulaufen der Alkylenoxide fällt der Druck im Verlauf von 3 bis 10 h auf 2 bis 3 bar. Ist dieser Druck erreicht, kühlt man auf 80 °C und entspannt über ein Membranventil und evakuiert bis auf 20 bis 30 mbar. Nach Aufrechterhalten des verminderten Drucks für ca. 1 h setzt man dann äquivalente Mengen sauren Ionenaustauscher zur Entfernung von Kalium zu und filtriert.

Nach der vorstehend angegebenen Methode wurden folgende Produkte hergestellt:

A: Isononylphenol wird mit 1-Butenoxid im molaren Verhältnis 1 : 24 umgesetzt. Der erhaltene Polyether hat eine Viskosität von 320 mm²/s bei 40 °C und ein rechnerisches Molekulargewicht von 1848.

B: Isononylphenol wird mit 1-Butenoxid im molaren Verhältnis 1 : 8 umgesetzt. Der erhaltene Polyether hat eine Viskosität von 130 mm²/s bei 40 °C und ein rechnerisches Molekulargewicht von 796.

C: Isononylphenol wird mit 1-Butenoxid und Propenoxid im Verhältnis 1 : 12 : 12 umgesetzt. Der erhaltene Polyether hat eine Viskosität von 125 mm²/s bei 40 °C und ein rechnerisches Molekulargewicht von 1684.

D: Nonylphenol wird mit Propenoxid im molaren Verhältnis 1 : 10 umgesetzt. Der erhaltene Polyether

hat eine Viskosität von 87 mm^2/s bei 40 °C und ein Molekulargewicht von 806.

E: Bisphenol A wird mit Butenoxid im molaren Verhältnis 1 : 10 umgesetzt. Der erhaltene Polyether hat eine Viskosität von 360 mm^2/s bei 40 °C und ein Molekulargewicht von 878.

F: Bisphenol A wird mit Butenoxid im molaren Verhältnis 1 : 15 umgesetzt. Der erhaltene Polyether hat eine Viskosität von 320 mm^2/s bei 40 °C und ein Molekulargewicht von 1238.

G: Bisphenol A wird mit Butenoxid im molaren Verhältnis 1 : 25 umgesetzt. Der erhaltene Polyether hat eine Viskosität von 380 mm^2/s bei 40 °C und ein Molekulargewicht von 1958.

Motorenöle sind Flüssigkeiten, basierend auf ausgewählten Grundölen, denen Additive (Wirkstoffe) zugemischt werden, um im Motor spezielle Eigenschaften zu erzielen. Dies sind z.B. Motorensauberkeit, Ablagerungsverminderung, Hochtemperaturbeständigkeit, Verschleißreduzierung und längere Laufzeit (vgl. Ölfibel Aral, 10. Auflage 1989.1, S. 23-30, und 1989.2, S. 4-9).

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkylphenoxylate werden Motorenölen, vor allem solchen auf Kohlenwasserstoffbasis in Mengen von bis zu 10 %, insbesondere 1 bis 8 Gew.-% zugesetzt.

Eine repräsentative Motorenölmischung enthält zum Beispiel folgende wesentlichen Bestandteile

80 bis 95 Gew.-% Grundölkomponenten
0,5 bis 2,5 Gew.-% Viskositätsindexverbesserer (100%ig)
1,5 bis 10. Gew.-% Ashless dispersants
1,5 bis 8 Gew.-% Detergents
20,5 bis 6 Gew.-% Verschleißschutz
1 bis 8 Gew.-% der erfindungsgemäß zuzusetzenden Phenoxylate

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkylphenoxylate weisen gegenüber herkömmlichen Alkoxylaten eine deutlich höhere Temperaturstabilität auf (DTG).

Die Temperaturstabilität bei sehr guter Schmierleistung der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkylphenoxylate erweist sich vor allem im Test im Triebwerk von Kfz-Motoren. Für die Testdurchführung wurde ein Motorenöl der gehobenen Leistungsklasse API SF/CD als Basis gewählt, dem jeweils 5 % Alkylphenoxylat zugesetzt wurde. Im MWM-Prüfdieselmotorentest Verfahren zur Prüfung der Kolbensauberkeit, Teil B, DIN 51361, CEC-L-12-A-76, wurde die motorische Eignung geprüft. Hierbei zeigte sich überraschenderweise, daß die Motorenöle mit 5 % der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkylphenoxylate mit Leistungsbewertungen bis zu 79 Punkten (d.s. sehr gute Bewertungen) deutlich über dem Ausgangsmotorenöl API SF/CD mit 67 bzw. 69 lagen (Tabelle).

Alkoxylate z.B. mit Tridekanol gestartet und 1-Butenoxid als Alkylenoxid führten zu keiner Verbesserung der Motorentestergebnisse.

Tabelle

Prüfung der Kolbensauberkeit von Motorenölmischungen enthaltend je 5 Gew.-% der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkylphenoxylate im MWM-B-Prüfdieselmotorentest

lfd. Nr.	Motorenöl-Formulierung	MWM-B-Test (Punktzahl)
1	Motorenöl A (API SF/CD)	67 bzw. 69
2	Motorenöl A + 5 Gew.-% A	76 bzw. 79
3	Motorenöl A + 5 Gew.-% B (Vergl.Beisp.)	66
4	Motorenöl A + 5 Gew.-% C	74
5	Motorenöl A + 5 Gew.-% D (Vergl.Beisp.)	66
6	Motorenöl A + 5 Gew.-% E	75
7	Motorenöl A + 5 Gew.-% F	72
8	Motorenöl A + 5 Gew.-% G	72

MWM-B-Punktzahlbewertungen:

76	Punkte	hervorragend
71-75	Punkte	sehr gut
66-70	Punkte	gut
61-65	Punkte	befriedigend
50-60	Punkte	ausreichend

Patentansprüche

1. Motorenöl, bestehend aus Grundölkomponenten und Additiven enthaltend als Grundölkomponente bis zu 10 Gew.-% eines Alkylphenolalkoxylats der Formel

R^1-[O-(R^2-O)$_n$H]$_m$,

in der R^1 den Rest eines Alkylphenols mit bis zu 2 Alkylresten mit 6 bis 24 C-Atomen oder eines Bisphenols, R^2 den Rest von Butylenoxid allein oder im Gemisch mit Propylenoxid, n die Zahlen 5 bis 100 und m 1 und 2 bedeuten.

2. Motorenöl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^2O sich von Butylenoxid ableitet.

3. Motorenöl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^2O sich von einem Gemisch aus Propylenoxid und Butylenoxid mit maximal 80 Molprozent Propylenoxid ableitet.

4. Motorenöl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Grundölkomponenten Mineralöl, Polyalphaolefin, Polyinternalolefin, Hydrocracköl, Dicarbonsäureester und Neopolyolester enthalten sind.

5. Motorenöl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 den Rest eines Mono- und Dialkylphenols mit 6 bis 24 C-Atomen im Alkylrest bedeutet.

6. Motorenöl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 den Rest des Bisphenols A bedeutet.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 4070

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-3 328 284 (R.L. GODAR) * Spalte 2, Zeilen 16-64; Spalte 3, Zeilen 1-52; Spalte 5, Zeilen 46-53 *	1-5	C 10 M 143/36 C 10 M 169/04 // (C 10 M 169/04
A	EP-A-0 246 612 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU) * Seite 2, Zeile 51 *	6	C 10 M 101:02 C 10 M 105:36 C 10 M 105:38
X	US-A-3 696 048 (R.H. HAUSLER) * Spalte 1, Zeilen 30-34; Spalte 4, Zeilen 44-59; Spalte 5, Zeilen 8-16 *	1,2,4,5	C 10 M 107:02 C 10 M 145:36) C 10 N 30:08
P,A	EP-A-0 376 236 (B.A.S.F.) * Ansprüche 1-4; Seite 3, Zeilen 8-14 *	1,2,4	C 10 N 40:25
A	US-A-3 789 003 (F.C. McCOY) * Spalte 3, Zeilen 6-35; Spalte 4, Zeilen 26-74 *	1,2,4,5	
X	GB-A-2 003 920 (KAO SOAP) * Seite 2, Zeilen 13-22; Seite 4, Beispiel 2 *	1,2,4,6	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
C 10 M

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	25 April 91	HILGENGA K.J.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A: technologischer Hintergrund
O: nichtschriftliche Offenbarung
P: Zwischenliteratur
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument

&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument