



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 08 098 T2 2004.04.08

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 059 301 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 08 098.3

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 401 417.3

(96) Europäischer Anmeldetag: 10.06.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 13.12.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 21.05.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 08.04.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C07G 17/00

C10M 159/24, C10M 163/00

(73) Patentinhaber:

Chevron Chemical S.A., Levallois Perret, FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, NL

(74) Vertreter:

Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,  
80538 München

(72) Erfinder:

Le Conte, Jean-Louis, Le Havre 76620, FR

(54) Bezeichnung: Erdalkalimetalsulfonate, ihre Verwendung als Schmierölzusatz und Herstellungsmethode

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 eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Erdalkalialkylarylsulfonate, ihre Verwendung als Waschhilfsmittel/Dispersionszusatzstoffe für Schmieröle und Methoden zur Herstellung dieser Sulfonate.

### Allgemeiner Stand der Technik

[0002] Im Stand der Technik sind Methoden zum Herstellen schwach oder stark überalkalisierte Sulfonate aus Sulfinsäure bekannt, die aus der Sulfonierung verschiedener Alkylarylkohlenwasserstoffen und einem Überschuß an Erdalkalibasen erhalten werden.

[0003] Die Alkylarylkohlenwasserstoffe, die der Sulfonierungsreaktion unterzogen werden, werden über die Friedel-Crafts-Reaktion verschiedener Arylwasserstoffe, insbesondere aromatischer, mit zwei verschiedenen Arten von Olefin erhalten:

- Verzweigte Olefine, die durch die Oligo-Polymerisierung von Propylen zu C<sub>15</sub> bis C<sub>42</sub> Wasserkohlenstoffen, insbesondere Propylentetrapolymer, das zu einem C<sub>24</sub> Olefin dimerisiert wurde, erhalten werden, und
- Lineare Olefine, die durch die Oligo-Polymerisierung von Äthylen zu C<sub>14</sub> bis C<sub>40</sub> Wasserkohlenstoffen erhalten werden.

[0004] Es ist leicht, eine gute Dispersion im Medium der Erdalkalibase, die nicht in Form von Salz gebunden sind, zu erhalten, wenn die Sulfinsäure von einem Wasserstoff abgeleitet ist, der durch Alkylierung eines Arylwasserstoffs mit einem verzweigten Olefin erhalten wurde. Es ist schwierig, wenn die Alkylierung mit einem linearen Olefin durchgeführt wird. Es ist insbesondere schwierig für die Alkylierung eines Arylwasserstoffs, wenn ein hoher Anteil des Alkylarylwasserstoffs den Arylsubstituenten an Position 1 oder 2 des linearen Alkylrests aufweist, aufgrund der Ausbildung einer Haut im Freien.

[0005] Diese dürftige Dispersion ist insbesondere ausgeprägt, wenn das Medium außerdem einen hohen Anteil von Sulfonat enthält, d.h. wenn es einer niedrigen Basenzahl (zwischen 3 und 60), daher einem niedrigen Anteil an freiem Kalk und der Abwesenheit von Kohlendioxid und Karbonat entspricht.

[0006] Tatsächlich weisen während der Alkylierungsreaktion mit Benzol oder einem anderen aromatischen oder Arylwasserstoff 25 Mol% des Alkylarylwasserstoffs den Arylsubstituenten an Position 1 oder 2 des linearen Alkylrests auf. Herkömmlicherweise ergeben Aromaten, die an der 2-Position der Alkylgruppe gebunden sind, die meiste Wasserabsorption.

[0007] Bei der Alkylierungsreaktion von Aromaten unter Verwendung von normalen alpha Olefinen (NAO) gibt es drei konkurrierende Reaktionen. Dies sind (1) Isomerisierung der NAO, (2) Alkylierung der Aromaten mit dem Olefin und (3) Dimerisierung des Olefins.

[0008] Bei Herstellung durch die Methode, die zum Beispiel im französischen Patent Nr. 2,564,830 beschrieben ist, führt dieser hohe Anteil an Alkylarylwasserstoff mit einem Arylradikal an Position 1 oder 2 des linearen Alkylrests zu einem Sulfonat, das hygroskopische Eigenschaften zeigt, so daß eine oberflächliche „Haut“ ausgebildet wird. Diese „Haut“ macht dieses Erzeugnis als einen Zusatzstoff für Schmieröl unannehmbar.

[0009] Außerdem wird die Bildung dieser oberflächlichen Haut im allgemeinen von einer sehr geringen Filterierungsrate, einer hohen Viskosität, einer niedrigen Kalziumeingliederung, einer Verschlechterung der Rostbeständigkeitsleistung und einem unerwünschten trüben Erscheinungsbild oder sogar von Sedimentation begleitet, wenn das derart hergestellte Sulfonat einem Standardschmieröl in einem Verhältnis von 10 Gewichtsprozent zugesetzt und zur Untersuchung gelagert wird.

[0010] Der Anmelder hat chromatographische Analysen zum Identifizieren von jeden der verschiedenen Isomeren durchgeführt, die sich durch die Position des Arylradikals am Kohlenstoffatom des linearen Alkylrests unterscheiden, und ihren jeweiligen Einfluß auf die Eigenschaften der entsprechenden Alkylarylsulfonate von Alkalimetallen untersucht, die aus diesen verschiedenen Isomeren erhalten werden.

[0011] Der Anmelder hat daher herausgefunden, daß er die oben angeführten Nachteile insoweit bewältigen könnte, als das Mol% des Arylwasserstoffs, im Unterschied zum Benzol, der den Arylsubstituenten an Position 1 oder 2 des linearen Alkylrests aufweist, zwischen 0 und 13%, vorzugsweise zwischen 5 und 11% und insbesondere zwischen 7 und 10% aufweist.

[0012] Diese Entdeckung war der Gegenstand des französischen Patents Nr. 2 731 427, das am 8. März 1995 vom Anmelder eingereicht wurde.

[0013] Der Anmelder hatte jedoch keinen Erfolg beim Erhalten zufriedenstellender Resultate, wenn der Arylwasserstoff Benzol war, da er bis dahin nie imstande war, die Bildung der Haut bei Verwendung dieses aromatischen Wasserstoffs zu verhindern, auch wenn der Wasserstoff mit einem sehr langkettigen linearen Monoolefins alkyliert wurde, so daß das Mol% des Arylwasserstoffs mit dem Arylsubstituenten an Position 1 oder 2 des linearen Alkylrests zwischen 0 und 13% und vorzugsweise zwischen 5 und 11% und insbesondere zwischen 7 und 10% aufweist.

[0014] Infolge intensiverer Studien hatte der Anmelder entdeckt, daß die oben angeführten Nachteile durch

Verwendung einer Mischung aus Alkylarylsulfonaten von überalkalisierten Erdalkalimetallen bewältigt werden konnten, bestehend aus:

- (a) 50% bis 85% eines linearen Monoalkylphenylsulfonat, bei dem der lineare Alkylrest zwischen 14 und 40 Kohlenstoffatome enthält und zwischen 0 und 13 Mol% des Phenylsulfonatradikals des Erdalkalimetalls an Position 1 oder 2 des linearen Alkylrests gebunden ist, und
- (b) 15% bis 50% eines schweren Alkylarylsulfonats, ausgewählt aus:
  - (i) Dialkylarylsulfonaten, wobei beide Alkylsubstituenten lineare Alkylreste sind, von denen die Summe der Kohlenstoffatome 16 bis 40 beträgt, oder
  - (ii) Mono- oder Polyalkylarylsulfonate, wobei der Alkylsubstituent oder die Alkylsubstituenten verzweigte Ketten sind, wobei die Summe der Kohlenstoffatome 15 bis 48 Kohlenstoffatome beträgt.

[0015] Diese Mischung von Alkylarylsulfonaten weist ein Maximum von 10 Mol% des Phenylsulfonatradikals des Erdalkalimetalls an Position 1 oder 2 des linearen Alkylrests gebunden auf. Diese Mischung weist nach dreitägiger Lagerung in einem offenen Gefäß bei Raumtemperatur keine Hautbildung auf. Es weist gute Kalziumeingliederung, eine niedrige Viskosität, gute Löslichkeit und gute Leistung auf.

[0016] Diese Entdeckung war der Gegenstand des französischen Patents Nr. 2 752 838, das am 8. September 1996 vom Anmelder eingereicht wurde.

[0017] Infolge intensiverer Studien hatte der Anmelder eine Mischung von Alkylphenylsulfonaten von Erdalkalimetallen mit niedriger Farbausbildung und auch nach dreitägiger Lagerung in einem offenen Gefäß bei Raumtemperatur keiner Hautbildung entdeckt. Diese Mischung besteht aus:

- (a) 20% bis 70% eines linearen Monoalkylphenylsulfonats, bei dem der lineare Monoalkylsubstituent 14 und 40 Kohlenstoffatome enthält und dessen Mol% an Phenylsulfonatradikal, das an Position 1 oder 2 des linearen Alkylrests gebunden ist, zwischen 10% und 25% aufweist, und
- (b) 30% bis 80% eines verzweigten Monoalkylphenylsulfats, bei dem der verzweigte Monoalkylsubstituent 14 bis 18 Kohlenstoffatome enthält.

[0018] Diese Erfindung war der Gegenstand der europäischen Patentanmeldung Nr. 976 810, die am 31. Juli 1998 vom Anmelder eingereicht wurde.

#### Kurzdarstellung der Erfindung

[0019] Die vorliegende Erfindung stellt ein hochgradig alkalisch eingestelltes Erdalkaliarylsulfonat bereit, das erhöhte Kompatibilität und Löslichkeit bei niedriger Farb- und keiner Hautausbildung aufweist.

[0020] Während wir herausgefunden haben, daß eine zu hohe Konzentration von linearen 1-Aryl oder 2-Aryl Alkylarylsulfonaten Hautbildung bei Sulfonaten bewirkt, haben wir herausgefunden, daß der höhere BN (mindestens 250 BN) Sulfonate weniger empfindlich auf den 2-Aryl Anteil in dem Alkylat macht, weil der 2-aryl Anteil durch die Salze verdünnt wird. Daher kann, wenn der BN hoch genug (mindestens 250) ist und das Arylradikal nicht Phenol ist, das Mol% an Arylsulfonatradikal, das an Position 1 oder 2 des linearen Alkylrests gebunden ist, zwischen 13% und 30% (vorzugsweise zwischen 15% und 25%) ohne Hautbildung aufweisen. Dieser hohe Molprozentsatz von 2-Aryl ergibt ein Sulfonat mit guten Wasserabsorptionseigenschaften.

[0021] Der Alkylrest des Erdalkaliarylsulfonats ist eine lineare Kette, die zwischen 14 und 40 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 20 bis 24 Kohlenstoffatome enthält.

[0022] Vorzugsweise weist das Erdalkaliarylsulfonat ein Monoalkylatanteil von mindestens 87% und eine Jodzahl von mindestens 1,0 auf.

[0023] Vorzugsweise leitet sich das Erdalkaliarylsulfonat von einem normalen C<sub>14</sub>-C<sub>40</sub> alpha Olefin, vorzugsweise von einem C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> alpha Olefin ab.

[0024] Dieses Erdalkaliarylsulfonat leitet sich vorzugsweise von einem Alkylat ab, welches durch Reaktion mit normalem alpha Olefin in Anwesenheit von Hydrogenfluorid, vorzugsweise in einem Einstufenreaktor, dargestellt wurde. Vorzugsweise wird das Alkylat in Anwesenheit von Methanol und Xylene, jedoch in Abwesenheit von Chlor dargestellt.

[0025] Vorzugsweise wird das Erdalkaliarylsulfonat als ein Waschhilfsmittel/Dispersionszusatzstoff für Schmieröle verwendet. Eine Formulierung von Schmierölen würde einen Hauptanteil eines Basisöls mit Schmiermittelviskosität und einen Nebenanteil (vorzugsweise 0,5 bis 40%) des Erdalkaliarylsulfonats der vorliegenden Erfindung enthalten. Außerdem würde die Formulierung von Schmierölen typischerweise 0 bis 20% mindestens eines aschlosen Dispersionsmittels, 0 bis 5% mindestens eines Zinkdithiophosphats, 0 bis 10% mindestens eines Oxidationshemmers, 0 bis 1% mindestens eines Schaumbildungshemmerns; und 0 bis 20% mindestens eines Viskositätsindexerhöthers enthalten.

[0026] Diese Schmierölzusammensetzung kann durch Mischen eines Hauptanteils eines Basisöls mit Schmiermittelviskosität und 0,5 bis 40% eines Waschhilfsmittels bestehend aus dem Erdalkaliarylsulfonat der vorliegenden Erfindung, vorzugsweise mit 0 bis 20% mindestens eines aschlosen Dispersionsmittels, 0 bis

5% mindestens eines Zinkdithiophosphats, 0 bis 10% mindestens eines Oxidationshemmers, 0 bis 1% mindestens eines Schaumbildungshemmers; und 0 bis 20% mindestens eines Viskositätsindexerhöhers hergestellt werden.

[0027] Es kann ein Konzentrat bestehend aus ungefähr 10% bis 90% eines kompatiblen organischen, flüssigen Verdünnungsmittels und aus ungefähr 0,5% bis 90% des Erdalkalialkylarylsulfonats der vorliegenden Erfindung dargestellt werden.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0028] Um das Verstehen dieser Erfindung zu unterstützen, wird nun auf die beiliegenden Zeichnungen Bezug genommen. Die Zeichnungen sind nur beispielhaft und sollten nicht als die Erfindung beschränkend verstanden werden.

[0029] **Fig. 1** zeigt die Gelpermeations-Chromatographie für Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung.

[0030] **Fig. 2** zeigt die Gelpermeations-Chromatographie für Vergleichsbeispiel A.

[0031] **Fig. 3** zeigt die Gelpermeations-Chromatographie für Vergleichsbeispiel B.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0032] In ihrem allgemeinsten Aspekt beinhaltet die vorliegende Erfindung ein Erdalkalialkylarylsulfonat, seine Verwendung als Waschhilfsmittel/Dispersionszusatzstoff für Schmieröle und Methoden zur Herstellung dieser Mischung.

[0033] Vor der Behandlung der Erfindung im einzelnen werden die folgenden Ausdrücke definiert:

#### Definitionen

[0034] Wie hierin verwendet haben die folgenden Ausdrücke, außer bei ausdrücklicher gegenteiliger Angabe, die folgende Bedeutung:

[0035] Der Ausdruck „Erdalkalimetall“ bezeichnet Kalzium, Barium, Magnesium und Strontium.

[0036] Der Ausdruck „Erdalkalialkylarylsulfonat“ bezeichnet ein Erdalkalimetallsalz einer Alkylarylsäure. Anders gesagt ist es ein Erdalkalimetallsalz eines Aryls, das durch (1) eine Alkylgruppe und (2) eine Sulfonsäuregruppe substituiert ist, die imstande ist, ein Metallsalz darzustellen.

[0037] Der Ausdruck „das Mol% an Arylsulfonatradikal, welches an Position 1 oder 2 des Alkylrests gebunden ist“ bezeichnet den Molprozentanteil aller Arylsulfonatradikale, die an einen Alkylrest gebunden sind, welche an der 1. oder 2. Position des Alkylrests gebunden sind. Die 1. Position des linearen Alkylrests ist die Position am Ende der Kette. Die 2. Position des linearen Alkylrests ist die Position unmittelbar neben Position 1.

[0038] Der Ausdruck „1-Aryl“ bezeichnet ein Arylsulfonatradikal, das an einen linearen Alkylrest an der 1. Position des linearen Alkylrests gebunden ist.

[0039] Der Ausdruck „2-Aryl“ bezeichnet ein Arylsulfonatradikal, das an einen linearen Alkylrest an der 2. Position des linearen Alkylrests gebunden ist.

[0040] Der Ausdruck „Monoalkylatanteil“ ist der Gewichtsprozentanteil des Alkylats, das nicht Dialkylat ist [ $100 \times \text{Moloalkylat}/(\text{Moloalkylat} + \text{Dialkylat})$ ].

[0041] Der Ausdruck „Jodzahl“ ist der Absorptionswert (Hüblzahl oder Wejszahl), der die Menge von Jod in Gramm, die unter bestimmten Bedingungen von 100 Gramm Fett oder Öl absorbiert wird. Er gibt die Menge vorhandener Doppelbindungen an.

[0042] Der Ausdruck „Basiszahl“ oder „BN“ bezeichnet den Basisanteil, der Milligramm KOH in einem Gramm Probe entspricht. Höhere BN spiegeln daher alkalischere Erzeugnisse und daher eine größere Alkalinitätsreserve wider. Der BN einer Probe kann durch ASTM Test Nr. D2896 oder jedes andere entsprechende Verfahren bestimmt werden.

[0043] Der Ausdruck „alkalisch eingestellte Erdalkalialkylarylsulfonate“ bezeichnet eine Zusammensetzung, die einen Verdünner (z. B. Schmieröl) und Alkylarylsulfonat enthält, wobei zusätzliche Alkalinität durch einen stöchiometrischen Überschuß an einer Erdalkalimetallbase vorgesehen ist, auf Grundlage der erforderlichen Menge zum Reagieren mit dem sähreren Anteil des Waschhilfsmittels. Es sollte in dem alkalisch eingestellten Waschhilfsmittel ausreichend Verdünner beinhaltet sein, um leichtes Handhaben bei sicheren Betriebstemperaturen zu ermöglichen.

[0044] Der Ausdruck „hochgradig alkalisch eingestelltes Erdalkalialkylarylsulfonat“ bezeichnet ein alkalisch eingestelltes Erdalkalialkylarylsulfonat mit einem BN von 250 oder mehr. Im allgemeinen ist eine Kohlendioxidbehandlung zum Erhalten alkalisch eingestellter Waschhilfsmittelzusammensetzungen mit hohem BN erforderlich. Es wird angenommen, daß dies eine kolloidale Metallbasisdispersion darstellt.

[0045] Wenn nicht anders angegeben, sind alle Prozentsätze in Gewichtsprozent angegeben, sind alle Verhältnisse Molverhältnisse und alle Molmassen durchschnittliche Molmassen.

## Alkylarylsulfonate

[0046] Die Alkylarylsulfonate der vorliegenden Erfindung sind hochgradig alkalisch eingestellte Erdalkalialkylarylsulfonate mit linearen Alkylgruppen und einem hohen Mol% des Arylsulfonatradikals, das an Position 1 oder 2 des linearen Alkylrests gebunden ist (13% bis 30%, vorzugsweise 15% bis 15%). Diese Alkylarylsulfonate weisen erhöhte Kompatibilität und erhöhte Löslichkeit bei niedriger Farb- und keiner Hautbildung auf.

[0047] Es ist wesentlich, daß die Alkylarylsulfonate hochgradig alkalisch eingestellt sind (BN von mindestens 250), um den 2-Aryl Anteil ausreichend zu verdünnen, so daß es zu keiner Hautbildung kommt.

[0048] Es ist ebenfalls wesentlich, daß da Arylradikal nicht Phenol ist, da hochgradig alkalisch eingestellte Alkylphenoxy sulfonate mit einem hohen 2-Aryl Anteil zu viskos für leichte Handhabung zu sein pflegen. Vorzugsweise ist es ein Alkylbenzolsulfonat oder ein Alkyltoluolsulfonat.

[0049] Der lineare Alkylrest enthält zwischen 14 und 40 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 20 bis 24 Kohlenstoffatome. Vorzugsweise leitet sich das Erdalkalialkylarylsulfonat von einem normalen C<sub>14</sub>-C<sub>40</sub> alpha Olefin, vorzugsweise von einem C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> alpha Olefin ab.

[0050] Vorzugsweise weist das Erdalkalialkylarylsulfonat ein Monoalkylatanteil von mindestens 87% und eine Jodzahl von mindestens 1.0 auf.

[0051] Das französische Patent Nr. 2.564.830 an das Unternehmen Orogil, den vorherigen Namens des Zezionars, dessen entsprechende Anmeldung 1985 veröffentlicht wurde und das US-Patent Nr. 4,764,295 entspricht, beschreibt Alkylarylsulfonate von Erdalkalimetallen, die aus Alkylierung durch ein lineares Olefin erfolgen.

[0052] Das Erdalkalialkylarylsulfonat kann aus einem Alkylat durch die Reaktion von Benzol und einem normalen alpha Olefin in Anwesenheit von Hydrogenfluorid, vorzugsweise in einem Einstufenreaktor, abgeleitet werden. Vorzugsweise wird das Erdalkalialkylarylsulfonat in Anwesenheit von Methanol und Xylene und in Abwesenheit von Chlor dargestellt.

[0053] Vorzugsweise wird das Erdalkalialkylarylsulfonat in Verbindung mit einem anderen Waschhilfsmittel, vorzugsweise einem geschwefelten Erdalkalialkylarylphenat, verwendet.

## Sonstige Zusatzstoffkomponenten

[0054] Die folgenden Zusatzstoffkomponenten sind Beispiele für Komponenten, die vorteilhaft in Kombination mit der Mischung von Alkylarylsulfonaten von Erdalkalimetallen in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung Anwendung finden können:

(1) Aschlose Dispersionsmittel: Alkylsuccinimide, mit anderen Verbindungen modifizierte Alkylsuccinimide und mit Borsäure, Alkenylbernsteinerster modifizierte Alkylsuccinimide.

(2) Waschhilfsmittel: geschwefelte oder ungeschwefelte Alkyle oder Alkylphenate, geschwefelte oder ungeschwefelte Metallsalze von Multihydroxylalkyl- oder aromatischen Alkylverbindungen, Alkyl- oder aromatische Alkenylhydroxysulfonate, geschwefelte oder ungeschwefelte Alkyloder Alkenylsalzylate, geschwefelte oder ungeschwefelte Alkyl- oder Alkenylnaphtenate, Metallsalze alkanoischer Säuren, Metallsalze einer Alkyl- oder Alkenylmehrfachsäure und chemischer und physischer Mischungen davon.

(3) Oxidationshemmer:

1) Phenolartige (phenolische) Oxidationshemmer: 4,4'-methylenebis (2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-bis(2-methyl-6-tert-butylphenol), 2,2'-(methylenebis(4-methyl-6-tertbutyl-phenol), 4,4'-butyldenebis(3-methyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-isopropylidenebis(2,6-di-tert-butylphenol), 2,2'methylenebis(4methyl-6-nonylphenol)2,2'-isobutyliden-bis(4,6-dimethylphenol), 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,4-di-methyl-6-tert-butylphenol, 2,6-di-tert-a-dimethylamin-p cresol, 2,6-di-tert-4-(N,N' dimethylaminomethylphenol), 4,4'thiobis(2-methyl-6-tert-butylphenol), 2,2'-thiobis(4-methyl-6-tertbutylphenol), bis(3-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylbenzyl)-sulfid und bis(3,5-di-tert-butyl-4-hidroxybenzyl).

2) Diphenylaminartige Oxidationshemmer: alkyliertes Diphenylamin, Phenyl-a-Naphtylamin und alkyliertes α-Naphthylamin.

3) Sonstige Arten: Metalldithiokarbamat (z. B. Zinkdithiokarbamat) und Methylenebis (Dibutyldithiokarbamat).

(4) Rosthemmer (Rostschutzmittel)

1) Nichtionische, oberflächenaktive Polyoxyethylenmittel: Polyoxyethylenlaurylläther, Polyoxyethylennon-phenylläther, Polyoxyethylenoctylphenylläther, Polyoxyethylenoktylstearyläther, Polyoxyethylenoleyläther, Polyoxyethylensorbitolmonostearat, Polyoxyethylensorbitolmonooleat und Polyethylenglykolmonooleat.

2) Sonstige Verbindungen: Stearinsäure und andere Fettsäuren, Diskarboxylsäuren, Metallseifen, Fettsäureaminsalze, Metallsalze schwerer Sulfonsäure, teilweise Karboxylsäureester von mehrwertigem Alkohol und Phosphorsäureester.

(5) Demulgatoren: Zusatzprodukt von Alkylphenol und Ethylenoxid, Polyoxyethylenalkyläther und polyoxy-

thylensorbitanester.

(6) Höchstdruckmittel (EP-Mittel): Zinkdialkyldithiophosphat (Zn-DTP, primäre Alkylart und sekundäre Alkylart), geschwefelte Öle, Diphenylsulfid, Methyltrichlorostearat, chloriertes Naphtalen, Benzyljod, Fluoroalkylpolysiloxan und Bleinaphtenat.

(7) Reibungsmodifizierer: Fettalkohol, Fettsäure, Amin, Boratester und andere Ester.

(8) Multifunktionszusätze: geschwefeltes Oxymolybdändithiokarbamat, geschwefeltes Oxymolybdänorganophosphorodithionat, Oxymolybdänmonoglycerid, Oxymolybdändiethylat, Aminmolybdänkomplexverbindung und schwefelhaltige Molybdänkomplexverbindung.

(9) Viskositätsindexerhöher: polymethacrylatartige Polymere, Ethylenpropylencopolymere, Styrolisopren-copolymere, hydrierte Styrolisopren-copolymere und dispersatorartige Viskositätsindexerhöher.

(10) Pourpoint-Sinkmittel: Polymethylmethacrylat.

(11) Schaumbildungshemmer: Methacrylatpolymere und Dimethylsilikonpolymere.

#### Öl mit Schmierviskosität

[0055] Das Öl mit Schmierviskosität, das in solchen Zusammensetzungen verwendet wird, kann Mineralöl oder synthetisches Öl mit einer Viskosität sein, die zur Verwendung im Kurbelgehäuse eines Verbrennungsmotors wie Benzinoder Dieselmotoren einschließlich PKW-, schwere Straßen- und Geländefahrzeug-, Eisenbahn-, Erdgas- und Schiffs- sowie Tauchkolben- und langsam laufende Kreuzkopfmotoren geeignet ist. Kurbelgehäuseschmieröle weisen gewöhnlich eine Viskosität von ungefähr 1300 cST bei 0°F (-18°C) bis 24 cST bei 210°F (99°C) auf. Die Schmieröle können von synthetischen oder natürlichen Quellen abgeleitet sein. Mineralöl zum Gebrauch als das Basisöl in dieser Erfindung beinhaltet paraffinhaltiges, naphthenisches und andere Öle, die gewöhnlich in Schmierölzusammensetzungen verwendet werden. Synthetische Öle beinhalten sowohl synthetische Kohlenwasserstofföle als auch synthetischen Ester. Nützliche synthetische Kohlenwasserstofföle beinhalten flüssige Polymere von alpha Olefinen mit der geeigneten Viskosität. Besonders nützlich sind die hydrierten Flüssigoligomere von C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub> alpha Olefinen, wie 1-decene Trimer. Gleichermaßen können Alkylbenzolamit geeigneter Viskosität, wie Didodecylbenzol verwendet werden. Nützliche synthetische Ester beinhalten die Ester sowohl der Monocarbonsäuren als auch der Polycarbonsäuren sowohl Monohydroxy-alkanolen und Polyolen. Typische Beispiele sind Didodecyladipat, Pentaerythritoltetracaproat, di-2-ethylhexyladipat, Dilaurylsebacat und dergleichen. Komplexe Ester, die aus Mischungen von Mono- und Dicarboxylsäuren hergestellt sind, und Mono- und Dihydroxyalkanole können auch verwendet werden.

[0056] Mischungen von Mineralölen mit synthetischen Ölen sind ebenfalls nützlich. Zum Beispiel ergeben Mischungen von 10% bis 25% hydriertes 1-decene Trimer mit 75% bis 90% 150 SUS (100°F) Mineralöl eine ausgezeichnete Schmierölbasis.

#### Schmierölzusammensetzungen

[0057] Die Zusatzstoffe, die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind nützlich zum Übertragen von Wasch- und Dispergierungskräfteigenschaften auf das Schmieröl. Bei Anwendung auf diese Art und Weise reicht das Erdalkalialkylarylsulfonat von ungefähr 0,5% bis 40% der gesamten Schmiermittelzusammensetzung, vorzugsweise von 1% bis 25 der gesamten Schmiermittelzusammensetzung. Solche Schmierölzusammensetzungen sind im Kurbelwellengehäuse eines Verbrennungsmotors nützlich, wie Benzin- oder Dieselmotoren einschließlich PKW-, schwere Straßen- und Geländefahrzeug-, Eisenbahn-, Erdgas- und Schiffs- sowie Tauchkolben- und langsam laufende Kreuzkopfmotoren. Sie sind auch in Hydraulikanwendungen nützlich.

[0058] Die Schmierölzusammensetzungen können in einer Methode zum Vermindern von Schmutzablagerungen im Motor, einer Methode zum Vermindern von Kolbenablagerungen oder beiden zur Anwendung kommen.

[0059] Solche Schmierölzusammensetzungen setzen ein fertiggestelltes Schmieröl ein, das Einbereichs- oder Mehrbereichsschmieröle sein kann. Mehrbereichsschmieröle werden durch Zusetzen von Viskositätsindexerhöhern (VI-Erhöhern) hergestellt. Typische VI-Erhöher sind Polyalkylmethacrylate, Ethylenpropylencopolymere, Styrolidencopolymere und dergleichen. Sogenannte Dispersant-VI-Erhöher, die Dispergier- sowie VI-modifizierende Eigenschaften aufweisen, können auch in solchen Formulierungen verwendet werden.

[0060] In einer Ausführungsform könnte eine Schmierölzusammensetzung folgendes enthalten:

- (a) einen Hauptanteil eines Öls mit Schmiermittelviskosität;
- (b) 0,5% bis 40% eines Waschhilfsmittels, das bestehend aus dem Erdalkalialkylarylsulfonat der vorliegenden Erfindung;
- (c) 0% bis 20% mindestens eines aschlosen Dispersionsmittels;
- (d) 0% bis 5% mindestens eines Zinkdithiophosphats;
- (e) 0% bis 10% mindestens eines Oxidationshemmers;

- (f) 0% bis 1% mindestens eines Schaumbildungshemmers; und
- (g) 0% bis 20% mindestens eines Viskositätsindexerhölers.

#### Verfahren zur Herstellung einer Schmierölzusammensetzung

[0061] In einer Ausführungsform wird eine Schmierölzusammensetzung durch Mischen einer Mischung aus folgendem hergestellt:

- (a) einem Hauptanteil eines Öls mit Schmiermittelviskosität;
- (b) 0,5% bis 40% eines Waschhilfsmittels, das bestehend aus dem Erdalkalialkylarylsulfonat der vorliegenden Erfindung, vorzugsweise außerdem umfassend ein geschwefeltes Alkylarylphenat;
- (c) 0% bis 20% mindestens eines aschlosen Dispersionsmittels;
- (d) 0% bis 5% mindestens eines Zinkdithiophosphats;
- (e) 0% bis 10% mindestens eines Oxidationshemmers;
- (f) 0% bis 1% mindestens eines Schaumbildungshemmers; und
- (g) 0% bis 20% mindestens eines Viskositätsindexerhölers.

[0062] Die Schmierölzusammensetzung, die durch diese Methode hergestellt ist, könnte sich leicht von der anfänglichen Mischung unterscheiden, da die Komponenten interagieren können. Die Komponenten können in jeder Reihenfolge und als Komponentenkombinationen gemischt werden.

#### Zusatstoffkonzentrate

[0063] Zusatstoffkonzentrate sind ebenfalls im Anwendungsbereich dieser Erfindung beinhaltet. Die Konzentrate dieser Erfindung umfassen das Erdalkalialkylarylsulfonat der vorliegenden Erfindung mit mindestens einem der Zusätze, die oben offenbart sind. Typischerweise enthalten die Konzentrate ausreichend organischen Verdünner, um sie bei Versand und Lagerung leicht handhabbar zu machen.

[0064] 10% bis 90% des Konzentrates ist organischer Verdünnung. 0,5% bis 90% Konzentrat beträgt die Mischung von Alkalialkylarylsulfonat von Erdalkalimetallen der vorliegenden Erfindung. Der Rest des Konzentrates besteht aus anderen Zusatstoffen.

[0065] Geeignete organische Verdünner, die verwendet werden können, beinhalten zum Beispiel 100N geläutertes Lösungsmittel, d. h. Cit-Con 100N, und wasserstoffbehandeltes N100, d. h. RLOP 100N und dergleichen. Der organische Verdünnung weist vorzugsweise eine Viskosität von ungefähr 1 bis ungefähr 20 cST bei 100°C auf.

#### Beispiele für Zusatstoffpakete

[0066] Nachstehend sind repräsentative Beispiele für Zusatstoffpakete aufgeführt, die bei verschiedenen Anwendungen verwendet werden können. Diese repräsentativen Beispiele setzen die neuartigen Dispersionsmittel der vorliegenden Erfindung ein. Die folgenden Prozentsätze haben den aktiven Komponentenanteil ohne Weichmacheröl oder Verdünnungssöl zur Grundlage. Diese Beispiele sind zum Veranschaulichen der vorliegenden Erfindung vorgesehen, sollen sie jedoch nicht einschränken.

[0067] Das unten angeführte Waschhilfsmittel kann entweder das Erdalkalialkylarylsulfonat der vorliegenden Erfindung allein oder in Kombination mit einem anderen Waschhilfsmittel sein.

## I. SCHIFFSDIESELMOTORENÖLE

1)	Waschhilfsmittel	65 %
	Primäres Alkyl Zn-DTP	5 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	30 %
2)	Waschhilfsmittel	65 %
	Aschloses Alkenylsuccinimiddispersionsmittel	5 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	30 %
3)	Waschhilfsmittel	60 %
	Primäres Alkyl Zn-DTP	5 %
	Aschloses Alkenylsuccinimiddispersionsmittel	5 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	30 %

4)	Waschhilfsmittel	65 %
	Phenolartiger Oxidationshemmer	10 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	25 %
5)	Waschhilfsmittel	55 %
	Alkylierter diphenylaminartiger Oxidationshemmer	15 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	30 %
6)	Waschhilfsmittel	65 %
	Phenolartiger Oxidationshemmer	5 %
	Alkylierter diphenylaminartiger Oxidationshemmer	5 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	25 %
7)	Waschhilfsmittel	60 %
	Primäres Alkyl Zn-DTP	5 %
	Phenolartiger Oxidationshemmer	5 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	30 %
8)	Waschhilfsmittel	60 %
	Aschloses Alkenylsuccinimiddispersionsmittel	5 %
	Phenolartiger Oxidationshemmer	10 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	15 %
9)	Waschhilfsmittel	55 %
	Sonstige Zusatzstoffe:	25 %
	Primäres Alkyl Zn-DTP	
	Aschloses Alkenylsuccinimidesterdispersionsmittel	
	Alkylierter diphenylaminartiger Oxidationshemmer	
	Öl mit Schmiermittelviskosität	30 %

## II. KRAFTWAGENMOTORENÖLE

1)	Waschhilfsmittel	25 %
	Aschloses Alkenylsuccinimiddispersionsmittel	35 %
	Primäres Alkyl Zn-DTP	10 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	30 %

2)	Waschhilfsmittel	20 %
	Aschlloses Alkenylsuccinimiddispersionsmittel	40 %
	Sekundäres Alkyl Zn-DTP	5 %
	Dithiakarbamatartiger Oxidationshemmer	5 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	30 %
3)	Waschhilfsmittel	20 %
	Aschlloses Alkenylsuccinimiddispersionsmittel	35 %
	Sekundäres Alkyl Zn-DTP	5 %
	Dithiakarbamatartiges Verschleißschutzmittel	5 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	35 %
4)	Waschhilfsmittel	20 %
	Aschlloses Alkenylsuccinimiddispersionsmittel	30 %
	Sekundäres Alkyl Zn-DTP	5 %
	Dithiakarbamatartiges Verschleißschutzmittel	5 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	40 %
5)	Waschhilfsmittel	20 %
	Aschlloses Succinimiddispersionsmittel	30 %
	Sekundäres Alkyl Zn-DTP	5 %
	Molybdähnhaftiges Verschleißschutzmittel	5 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	40 %
6)	Waschhilfsmittel	20 %
	Aschlloses Alkenylsuccinimiddispersionsmittel	30 %
	Sonstige Zusatzstoffe	10 %
	Primäres Alkyl Zn-DTP	
	Sekundäres Alkyl Zn-DTP	
	Alkylierter diphenylaminartiger Oxidationshemmer	
	Dithiakarbamatartiges Verschleißschutzmittel	
	Öl mit Schmiermittelviskosität	40 %
7)	Waschhilfsmittel	60 %
	Sonstige Zusatzstoffe	10 %
	Phenolartiger Oxidationshemmer	
	Alkylierter diphenylaminartiger Oxidationshemmer	

Dithiakarbamatartiges Verschleißschutzmittel

Demulgierer

Borhaltiger Reibungsmodifizierer

Öl mit Schmiermittelviskosität

30 %

## III. HYDRAULIKÖLE

1)	Waschhilfsmittel	20 %
	Primäres Alkyl Zn-DTP	50 %
	Sonstige Zusatzstoffe	25 %
	Phenolartiger Oxidationshemmer	
	Phosphorhaltiges Höchstdruckmittel	
	Triazolartiger Korrosionshemmer	
	Demulgierer	
	Nichtionisches Rostschutzmittel	
	Öl mit Schmiermittelviskosität	5 %
2)	Waschhilfsmittel	10 %
	Primäres Alkyl Zn-DTP	40 %
	Sonstige Zusatzstoffe	47 %
	Phenolartiger Oxidationshemmer	
	Schwefelhaltiges Höchstdruckmittel	
	Triazolartiger Korrosionshemmer	
	Demulgierer	
	Nichtionisches Rostschutzmittel	
	Öl mit Schmiermittelviskosität	3 %
3)	Waschhilfsmittel	10 %
	Phosphorhaltiges Höchstdruckmittel	40 %
	Phenolartiger Oxidationshemmer	15 %
	Sonstige Zusatzstoffe	25 %
	Diphenylaminartiger Oxidationshemmer	
	Schwefelhaltiges Höchstdruckmittel	
	Triazolartiger Korrosionshemmer	
	Demulgierer	
	Nichtionisches Rostschutzmittel	
	Öl mit Schmiermittelviskosität	10 %

4) Waschhilfsmittel	20 %
Phosphorhaltiges Höchstdruckmittel	30 %
Sonstige Zusatzstoffe	45 %
Diphenylaminartiger Oxidationshemmer	
Schwefelhaltiges Höchstdruckmittel	
Triazolartiger Korrosionshemmer	
Demulgierer	
Nichtionisches Rostschutzmittel	
Öl mit Schmiermittelviskosität	5 %

## IV. GETRIEBEHYDRAULIKFLÜSSIGKEITEN

1)	Waschhilfsmittel	35 %
	Primäres Alkyl Zn-DTP	20 %
	Polyolartiger Reibungsmodifizierer	20 %
	Schwefelhaltiges Hochstdruckmittel	5 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	20 %
2)	Waschhilfsmittel	40 %
	Primäres Alkyl Zn-DTP	15 %
	Amidartiger Reibungsmodifizierer	15 %
	Schwefelhaltiges Hochstdruckmittel	5 %
	Öl mit Schmiermittelviskosität	25 %
3)	Waschhilfsmittel	30 %
	Primäres Alkyl Zn-DTP	20 %
	Sonstige Zusatzstoffe	30 %
	Aschloses Alkenylsuccinimiddispersionsmittel	
	Amidartiger Reibungsmodifizierer	
	Esterartiger Reibungsmodifizierer	
	Phosphor-, schwefelhaltiges Hochstdruckmittel	
	Öl mit Schmiermittelviskosität	20 %
4)	Waschhilfsmittel	35 %
	Primäres Alkyl Zn-DTP	15 %
	Sonstige Zusatzstoffe	25 %
	Polyolartiger Reibungsmodifizierer	
	Amidartiger Reibungsmodifizierer	
	Phosphor-, schwefelhaltiges Hochstdruckmittel	
	Öl mit Schmiermittelviskosität	25 %

## Beispiele

[0068] Die Erfindung wird ferner durch folgende Beispiele veranschaulicht, die besonders vorteilhafte Methodenführungsformen darstellen. Diese Beispiele sind zum Veranschaulichen der vorliegenden Erfindung vorgesehen, sollen sie jedoch nicht einschränken.

Meßmethoden

[0069] Die Beispiele enthalten Testergebnisse, die durch folgende Meßmethoden erhalten wurden:

Viskosität bei 100°C in cST

[0070] Die Viskosität wurde bei einer Temperatur von 100°C nach Verdünnung der Produktprobe zum Messen in 600 N Öl, bis eine Lösung mit einem Gesamtkalziumanteil von 15,5% erhalten wurde, gemessen. Die Viskosität wurde Methode ASTM D 445 folgend gemessen.

Kompatibilität

[0071] Zwei Methoden wurden zum Bewerten des Erscheinungsbilds und der Lagerungsstabilität der Zusatzstoffe und der entsprechenden Öle, die sie enthalten, angewendet.

Methode Nr. 1: Accelerated Stability Storage Test (ASST)

Verfahren:

- Eine Mischung von 100 Gramm in einem Becher von 250 ml der folgenden Produkte darstellen:
- Ein Phenat mit 250 BN in solcher Menge, daß der BN, der von dem Phenat kommt, in einer Mischung von 100 Gramm 35 ist.
- Ein Sulfonat mit 400 BN (oder ein Sulfonat mit 320 BN) in solcher Menge, daß der BN, der von dem Sulfonat kommt, in einer Mischung von 100 Gramm 35 ist.
- 35 Gramm Verdünneröl der Bezeichnung 150 Brightstock (von der Idemitsu Kosan Company).
- Durch Zusetzen eines 500N Verdünneröls (von der Idemitsu Kosan Company) auf 100 Gramm auffüllen.
- 30 Minuten lang bei 65°C mischen, dann das erhaltene Öl in ein Zentrifugenrohr einführen. 24 Stunden lang bei 100°C in einem Ofen belassen, dann 1 Stunde lang bei 4540 rpm zentrifugieren.
- Den Sedimentanteil auslesen. Wenn der Sedimentanteil weniger als 0,05% des Öls beträgt, dann ist das Testergebnis „Bestanden“, andernfalls „Durchgefallen“.

Methode Nr. 2: Kompatibilität/Löslichkeit in einem gebräuchlichen Basisöl mit der folgenden Zusammensetzung:

- 20% Brightstock (von der Idemitsu Kosan Company)
- 80% 500N (von der Idemitsu Kosan Company)

Verfahren:

- Dem gebräuchlichen Basisöl eine Menge von HOB Sulfonaten mit 400 BN zusetzen, um eine Lösung mit 100 m mol Kalzium pro Liter zu erhalten.
- Das Basisöl und die Sulfonate unter Rühren für 30 Minuten bei einer Temperatur von 80°C mischen.
- Das Öl in zwei Flaschen aufteilen, wobei eine bei Raumtemperatur und die andere bei einer Temperatur von 80°C gelagert wird.
- Die Mischung gleich nach dem Mischen unter Verwendung eines Schaumtests (ASTM D 892) bewerten.
- Das Erscheinungsbild jede Woche bewerten.

Farbtest

[0072] Vor dem Mischen wurde an dem Sulfonat ein Farbtest (ASTM D 1500) durchgeführt.

Herstellungsverfahren

Synthese der Alkylate

[0073] Das Alkylat wurde in einer Alkilierungspilotanlage mit Fluorwasserstoffsäure synthetisiert, die aus zwei Reaktoren in Reihe von jeweils 1,150 Liter und einem 25-Liter-Sedimentierglas besteht, wobei die organische Phase von der Phase getrennt wurde, die die Fluorwasserstoffsäure enthielt, wobei die gesamte unterhaltene Ausrüstung unter einem Druck von ungefähr  $5 \times 10^5$  Pa gehalten wurde.

[0074] Die organische Phase wurde dann über ein Ventil beseitigt und auf atmosphärischen Druck ausge-

dehnt, und das Benzol wurde durch Toppen, das heißt durch Erhitzen auf 160°C bei atmosphärischem Druck, beseitigt.

[0075] Nach der Beseitigung wurde die mineralische Phase durch Ätzkali neutralisiert.

[0076] Die Reaktion wurde in entweder einem oder zwei Reaktoren ausgeführt:

– Wenn nur ein Reaktor verwendet wurde, betrug das Benzol/Olefinmolverhältnis 10 : 1, was sehr hoch war, und der zweite Reaktor wurde umgangen.

Wenn zwei Reaktoren verwendet wurden, war das Benzol/Olefinmolverhältnis relativ niedrig im ersten Reaktor, ungefähr 1 : 1 bis 1,5 : 1, und höher im zweiten Reaktor, ungefähr 2 : 1 bis 10 : 1. Außerdem lag das Verhältnis von Fluorwasserstoffsäure zu dem Olefin per Volumen ungefähr bei 1 : 1 im ersten Reaktor und bei 2 : 1 im zweiten Reaktor.

#### Destillation der Alkylate

[0077] Da Benzol durch ein lineares C<sub>20</sub> bis C<sub>24</sub> Olefin alkyliert wurde, gab es keine Darstellung einer Lichtbrechung. Daher war es ausreichend, ein Toppen des nicht reagierten Benzols und der restlichen Fluorwasserstoffsäure durchzuführen, um das entsprechende Alkalyt zu erhalten.

#### Sulfonierung der Alkylate

[0078] Die molare Proportion des Phenylradikals, das auf den Kohlenstoffatomen an Position 1 oder 2 des Alkylradikals substituiert wurde, wurde an dem Alkylat bestimmt, dann wurde das Alkylat der Sulfonierungsreaktion unterzogen.

[0079] Die Sulfonierung wurde an dem Alkylat unter Verwendung von Schwefeltioxid (SO<sub>3</sub>) vorgenommen, das durch den Durchlauf einer Mischung aus Sauerstoff und Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) durch einen Katalyseofen, der Vanadiumoxid (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) enthielt, hergestellt wurde. Das Schwefeltrioxidgas wurde an der Oberseite eines Sulfonierungsreaktors (2 m lang und 1 cm im Durchmesser) in einen gleichlaufenden Alkalystrom eingeleitet.

[0080] Die resultierende Sulfonsäure wurde am Boden des Reaktors zurückgewonnen. Die Sulfonierungsbedingungen sind folgendermaßen:

- Der SO<sub>3</sub>-Durchfluß wurde auf 76 Gramm/Stunde eingestellt.
- Der Alkalytdurchfluß lag zwischen 300 und 450 Gramm/Stunde, abhängig von dem gewünschten Alkylatmolverhältnis, das zwischen 0,8 : 1 und 1,2 : 1 schwankte.
- Die Sulfonierungstemperatur lag zwischen 50°C und 60°C.
- Stickstoff wurde als Vektorgas zum Verdünnen des SO<sub>3</sub> auf 4 Vol% verwendet.

[0081] Nach der Sulfonierungsreaktion wurde die restliche Schwefelsäure durch Wärmebehandlung nach Verdünnung durch 10% 100 N Öl, Stickstoffsprudeln in einem Verhältnis von 10 Liter/Stunde pro Produktkilogramm und Rühren bei 85°C beseitigt, bis ein niedrigerer restlicher H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Anteil erhalten wurde (max. 0,5 Gew%).

#### Überalkalisierung

[0082] In diesem Schritt wurde dem Reaktionsprodukt hydrierter Kalk Ca(OH)<sub>2</sub> in einem sehr hohen molaren Verhältnis von hydriertem Kalk zu Sulfonsäure zugesetzt, und das Produkt wurde zur Reaktion gebracht, um ein Endprodukt mit einem BN über 250 (vorzugsweise zwischen 300 und 430) gemäß dem Standard ASTM D 2896 zu erhalten.

[0083] Um dies zu erreichen, wurde eine Menge Ca(OH)<sub>2</sub> in hohem Übermaß zur stöchiometrischen Neutralisierung der reagierten Sulfonsäuremenge zugesetzt (0,5 Mol Ca(OH)<sub>2</sub> pro Mol dieser Sulfonsäure).

[0084] Das Kalkreagens war Methanol und das Lösungsmittel Xylene. Die Sättigung mit Kohlensäure wurde durch CO<sub>2</sub> bei einer Temperatur zwischen 20°C und 55°C durchgeführt. Vor der Eliminierung des Lösungsmittels wurde das Sediment durch Zentrifugieren eliminiert.

[0085] Die Leistungen, die durch die Alkylarylsulfonatmischungen der Erfindung erreicht werden, sind in der Tabelle am Ende der Beschreibung zusammengefasst.

#### Beispiel 1

[0086] Das Produkt der vorliegenden Erfindung wurde in einem Durchlaufreaktor mit Fluorwasserstoffsäure hergestellt. Das Molarverhältnis Benzol : Olefin war 10 : 1.

## Vergleichsbeispiel A

[0087] Ein Vergleichsprodukt wurde in zwei Stapelreaktoren mit Fluorwasserstoffsäure hergestellt. Das Molarverhältnis Benzol : Olefin war 1 : 2 : 1 im ersten Reaktor und 5 : 8 : 1 im zweiten Reaktor.

## Vergleichsbeispiel B

[0088] Ein Vergleichsprodukt wurde in einem Stapelreaktor mit  $\text{AlCl}_3$  hergestellt. Das Molarverhältnis Benzol : Olefin war 10 : 1.

[0089] In jedem der obigen Beispiele (1, A und B) war das Aromatikum Benzol, das Olefin war ein lineares  $\text{C}_{20}\text{-C}_{24}$  Olefin, und die Bedingungen zum Erhalten von Alkylat sind Benzoltoppen.

## Gelpermeations-Chromatographieergebnisse

[0090] Diese drei Produkte wurden durch eine Gelpermeations-Chromatographie analysiert, wie in Fig. 1, 2 und 3 gezeigt. Es erschienen drei Spitzen:

[0091] Das kleinste Molekül (Monoalkylat  $\text{C}_{20}\text{-C}_{24}$ ) weist die längste Stehzeit auf. Das größte Molekül weist die kürzeste Stehzeit auf.

[0092] In Beispiel 1 war das Produkt vorwiegend Monoalkylat (Stehzeit = 13,2 Minuten).

[0093] Im Vergleichsbeispiel A kam ein höherer Dimerisationspegel während der Alkylierung (kleinerer Überschuß von Benzol im ersten Reaktor), ein leichtes Ansteigen der starken Spalte 2 (Stehzeit = 12,2 Minuten) und das Auftreten einer dritten Spalte (noch stärker bei 11,7 Minuten) vor.

[0094] Im Vergleichsbeispiel B kam ein erheblicher Monoalkylatprozentsatzabfall und ein bedeutender Anstieg der dritten Spalte vor.

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel A	Vergleichsbeispiel B
Spalte 1 (Monoalkylat)	92	85,6	74
Spalte 2 (Stark)	8	8,9	12,5
Spalte 3 (Stark)		5,5	13,5
Sulfonierung			
% $\text{HSO}_3$	15,8	15,1	14,3
% $\text{H}_2\text{SO}_4$	0,2	0,2	0,2

[0095] Daher wies Beispiel 1 das niedrigste Schwereniveau (Dimer + Dialkylatmaterial) auf. Infolgedessen war das Sulfonierungsniveau das höchste (wodurch eine bedeutende Verbesserung bei der Umwandlung im Sulfonierungsschritt bewirkt ist).

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel A	Vergleichsbeispiel B
Alkylierungsbedingungen			
Alkylierungskatalysator	HF	HF	$\text{AlCl}_3$
Reaktor 1: Aromatikum: Olefin	10:1	1,2:1	10:1
Reaktor 2: Gesamtaromatikum: Olefin			
$\frac{\text{Position}1+2}{\sum \text{Positionen}}$	0,20	0,10	0,209
Viskosität bei 40 °C (cST)	18	17,8	19
Jodindex (Gramm/100 Gramm)	0,6	1,1	0,6
Analyse der Säure			
% $\text{HSO}_3$ (Gewicht)	15,8	15,1	14,3
% $\text{H}_2\text{SO}_4$ (Gewicht)	0,2	0,2	0,2
Analyse der Sulfonate			
% Ca (Gesamt)	15,8	15,8	15,8

BN ASTM D 2896	418	418	418
Viskosität bei 100 °C (cST)	118	92	112
Kompatibilität			
Methode 1	bestanden	durchgefallen	durchgefallen
Methode 2 – 1 Woche	bestanden	bestanden	durchgefallen
Methode 2 – 2 Wochen	bestanden	durchgefallen	durchgefallen
Methode 2 – 3 Wochen	bestanden	durchgefallen	durchgefallen
Methode 2 – 4 Wochen	bestanden	durchgefallen	durchgefallen
Schaumbildung (Sequenz 1)	0/0	20/0	30/0
ASTM D 892			
Farbe (ASTM D 1500)	5,8D	6,2D	5,8D

[0096] Während die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf spezifische Ausführungsformen beschrieben wurde, ist diese Anmeldung jedoch dazu bestimmt, jene verschiedenen Änderungen und Ersetzungen abzudecken, die vom Fachmann ohne von Umfang und Wesen der Erfindung abzuweichen vorgenommen werden könnten.

**Patentansprüche**

1. Ein Erdalkalialkylarylsulfonat, welches einen BN von mindestens 250 aufweist und dessen Alkylrest eine lineare Kette von zwischen 14 und 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zwischen 20 und 24 Kohlenstoffatomen, darstellt und dessen Mol% an Arylsulfonatradikal, welches an Position 1 oder 2 des Alkylrestes gebunden ist, zwischen 13% und 30%, vorzugsweise zwischen 15% und 25%, aufweist.
2. Ein Erdalkalialkylarylsulfonat nach Anspruch 1, bei welchem besagtes Erdalkalialkylarylsulfonat zu mindestens 87% aus Monoalkylat besteht und eine Jodzahl von mindestens 1.0 aufweist.
3. Ein Erdalkalialkylarylsulfonat nach den Ansprüchen 1 und 2, welches sich von einem normalen C<sub>14</sub>-C<sub>40</sub> alpha Olefin, vorzugsweise von einem normalen C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> Olefin, ableitet.
4. Ein Erdalkalialkylarylsulfonat nach den Ansprüchen 1, 2 und 3, bei welchem sich das Erdalkalialkylarylsulfonat von einem Alkylat ableitet, welches durch Reaktion von Benzol mit normalem alpha Olefin in Anwesenheit von Hydrogenfluorid, vorzugsweise in einem Einstufenreaktor, dargestellt wurde.
5. Ein Erdalkalialkylarylsulfonat nach Anspruch 4, bei welchem das Sulfonat in Anwesenheit von Methanol und Xylene dargestellt wird.
6. Ein Erdalkalialkylarylsulfonat nach einem der Ansprüche 4 oder 5, bei welchem das Sulfonat in Abwesenheit von Chlor dargestellt wird.
7. Ein Waschhilfsmittel/Dispersionszusatzstoff für Schmieröle, welches eine erhöhte Löslichkeit in gebräuchlichen Basisölen, eine erhöhte Kompatibilität mit Phenolen in gebräuchlichen Basisölen und eine erhöhte Schaumleistung aufweist, wobei besagtes Waschhilfsmittel/besagter Dispersionszusatzstoff das Erdalkalialkylarylsulfonat nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.
8. Eine Formulierung von Schmierölen, welche das Erdalkalialkylarylsulfonat nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.
9. Eine Formulierung von Schmierölen bestehend aus:
  - (a) einem Hauptanteil eines Basisöls mit Schmiermittelviskosität;
  - (b) 0,5 bis 40% eines Waschhilfsmittels bestehend aus dem Erdalkalialkylarylsulfonat nach einem der Ansprüche 1 bis 6
  - (c) 0 bis 20% mindestens eines aschlosen Dispersionsmittels;
  - (d) 0 bis 5% mindestens eines Zinkdithiophosphats;
  - (e) 0 bis 10% mindestens eines Oxidationshemmers;
  - (f) 0 bis 1% mindestens eines Schaumbildungshemmerns; und
  - (g) 0 bis 20% mindestens eines Viskositätsindexerhöfers.
10. Eine Methode zur Herstellung von Schmierölzusammensetzungen, bestehend aus der Mischung folgender Komponenten:
  - (a) einem Hauptanteil eines Basisöls mit Schmiermittelviskosität;
  - (b) 0,5 bis 40% eines Waschhilfsmittels bestehend aus dem Erdalkalialkylarylsulfonat nach einem der Ansprüche 1 bis 6
  - (c) 0 bis 20% mindestens eines aschlosen Dispersionsmittels;
  - (d) 0 bis 5% mindestens eines Zinkdithiophosphats;
  - (e) 0 bis 10% mindestens eines Oxidationshemmers;
  - (f) 0 bis 1% mindestens eines Schaumbildungshemmerns; und
  - (g) 0 bis 20% mindestens eines Viskositätsindexerhöfers.
11. Eine Schmierölzusammensetzung hergestellt nach der unter Anspruch 10 dargestellten Methode.
12. Ein Konzentrat bestehend aus 10 Gewichts% bis 90 Gewichts% eines kompatiblen organischen, flüssigen Verdünnungsmittels und 0,5 Gewichts% bis 90 Gewichts% des Erdalkalialkylarylsulfonats nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



