(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(11) DD 295 349 A5

(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 303/32
C 10 M 159/24

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 311 842 4	(22)	30.12.87	(44)	31.10.91

(71) siehe (73)
(72) Hering, Georg, Dipl.-Chem.; Oehler, Ralf, Dipl.-Chem.; Müller, Karl-Phillip; Weber, Klaus, Dr. Dipl.-Phys.; Schmidt, Gerd, Dipl.-Chem., DE
(73) ADDINOL Mineralöl GmbH Lützkendorf, Hauptstraße 1, O - 4206 Krumpa (Geiseltal), DE

(54) Verfahren zur Herstellung von hochbasischen phenolathaltigen Calcium-Sulfonaten

(55) Calciumsulfonate; Alkalität; Schmierstoffadditiv; Sulfonsäure; Promotorenkombination; Mannichprodukt; Succinimid; Dispersantwirkung; Alkylphenol; Calciumhydroxid

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochbasischen phenolathaltigen Calciumsulfonaten, die vorrangig als Detergentien mit dispergierenden Eigenschaften in Schmierstoffen Verwendung finden. Das Verfahren, das die Neutralisation öllöslicher Sulfonsäuren mit Calciumhydroxid und Carbonisierung mit Kohlendioxid in Gegenwart von Promotoren beinhaltet, ist im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß die Carbonisierung in Gegenwart einer Promotorenkombination, bestehend aus 5 bis 20 Ma.-% eines Alkylphenols, 5 bis 20 Ma.-% eines Mannichproduktes, 5 bis 25 Ma.-% eines aliphatischen Alkohols und 3 bis 10 Ma.-% eines Alkanolamins, bei Temperaturen von 35 bis 80 °C erfolgt. Die Vorteile der Erfindung liegen in einem einfachen kostengünstigen Verfahren auf Basis verfügbarer Rohstoffe zur Herstellung von hochbasischen Calciumsulfonaten, die sich durch eine ausgeprägte Dispersantwirkung auszeichnen.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

BAD ORIGINAL

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hochbasischen phenolathaltigen Calciumsulfonaten durch Neutralisation von öllöslichen Sulfonsäuren mit Calciumhydroxid in Gegenwart einer bestimmten Wassermenge, Zugabe von überschüssigem Calciumhydroxid vor, während oder nach der Neutralisation, Carbonisierung des erhaltenen Reaktionsgemisches mit Kohlendioxid in Gegenwart einer Promotorenkombination, die ein Alkylphenol, einen aliphatischen Alkohol und ein Alkanolamin enthält, sowie nachfolgende Erwärmung bis zu Temperaturen, die einerseits das Verbleiben der phenolischen Bestandteile im Produkt sichern und andererseits hoch genug sind, um die Abtreibung flüchtiger Bestandteile zu ermöglichen, und Abtrennung fester ölunlöslicher Bestandteile durch Zentrifugation oder Filtration, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Carbonisierung in Gegenwart einer Promotorenkombination, bestehend aus 5 bis 20 Ma.-% eines Alkylphenols, 2 bis 20 Ma.-% eines Mannichproduktes, 5 bis 25 Ma.-% eines aliphatischen Alkohols und 3 bis 10 Ma.-% eines Alkanolamins, bezogen auf die Gesamtreaktionsmischung, bei Temperaturen von 35 bis 80°C mit Kohlendioxid erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Carbonisierung in Gegenwart einer Promotorenkombination, bestehend aus 6 bis 15 Ma.-% eines Mono- und/oder Dialkylphenols mit einer Alkylkettenlänge von C_8 bis C_{30}, 5 bis 10 Ma.-% eines Reaktionsproduktes aus einem Monoalkylphenol mit einer Alkylkettenlänge von C_8 bis C_{30}, Formaldehyd und einem Mono- und/oder Bissuccinimid mit einem Stickstoffgehalt von mindestens 1,0 Ma.-% und einer Molmasse von mindestens 1000, 6 bis 15 Ma.-% Methanol und 4 bis 8 Ma.-% Monoethanolamin bezogen auf die Gesamtreaktionsmischung, bei Temperaturen von 35 bis 80°C mit Kohlendioxid erfolgt.

Verfahren zur Herstellung von hochbasischen phenolathaltigen Calciumsulfonaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochbasischen phenolathaltigen Calciumsulfonaten, die vor allem als Additives mit Detergent-Dispersant-Wirkung in Hochleistungsschmierstoffen und Funktionsflüssigkeiten, insbesondere in Motorenölen sowie als Promotor bei der Herstellung anderer Schmierstoffzusätze Verwendung finden.

Es ist bekannt, aschehaltige Calciumsulfonate mit basischer Reserve in der Weise herzustellen, daß überschüssige Calciumverbindungen durch direkte Nachbehandlung von neutralen Sulfonaten mit Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid und Umsetzung mit einem sauren Gas in Gegenwart von Promotoren in öllöslicher Form erzeugt werden. Als Promotoren werden im wesentlichen Alkohole, Glykole, Phenole, Carbonsäuren, Alkanolamine, Succinimide und Aldehyde verwendet. Auch Kombinationen solcher Promotoren sind bekannt.

Gemäß DD-PS 117247 wird beispielsweise eine Kombination aus Methanol, Alkylphenol, Monoalkanolamin und einem Succinimid als Promotor eingesetzt.

Nach DD-PS 125278 werden als Promotoren für Additives vom Typ Phenolat organische Amine wie Alkanolamine und Fettsäureamide und/oder Methanol verwendet.

Nach DD-PS 219188 wird eine Promotorenkombination aus Alkylphenolsulfid, Methanol und Alkanolamin eingesetzt.

Nach DD-PS 219187 wird als Promotor eine Kombination von Alkylphenolsulfid, Methanol, Alkanolamin und/oder dem Salz einer Aminosäure und/oder Fettsäureamid als Promotor eingesetzt.

Nach DD-PS 220305 findet eine Promotorenkombination aus Alkylphenolsulfid, aliphatischem Aldehyd und/oder Methanol und/oder einer basischen stickstoffhaltigen Verbindung wie Ammoniak Verwendung.

Bei derartigen Herstellungsverfahren wird als sauberes Gas meist Kohlendioxid eingesetzt, werden die Promotoren teilweise entfernt, das Wasser abdestilliert und die mechanischen Verunreinigungen oft in Lösungsmittelverdünnung abzentrifugiert oder filtriert.

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von hochbasischen Calciumsulfonaten sind aufwendig und setzen den Einsatz verfügbarer Rohstoffe hoher Reinheit voraus. Die nach diesen Verfahren hergestellten Sulfonate weisen nur ein geringes Dispergiervermögen aus.

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches, kostengünstiges Verfahren zur Herstellung hochbasischer phenolathaltiger Calciumsulfonate, die insbesondere als Additives in Hochleistungsschmierölen und Funktionsflüssigkeiten vorteilhaft einsetzbar sind, auf der Grundlage verfügbarer Rohstoffe zu entwickeln.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, hochbasische phenolathaltige Calciumsulfonate auf Basis von öllöslichen Sulfonsäuren, technischem Kalkhydrat und einem technischen Kohlendioxid unter Verwendung geeigneter Promotoren derart herzustellen, daß sie einen für den entsprechenden Anwendungsfall ausreichenden Gehalt an überschüssigem Metall, ausgedrückt durch eine TBN von mindestens 200 mg KOH/g besitzen und ausgeprägte dispergierende Eigenschaften aufweisen.

Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Herstellung von hochbasischen phenolathaltigen Calciumsulfonaten durch Neutralisation von öllöslichen Sulfonsäuren mit Calciumhydroxid in Gegenwart einer bestimmten Wassermenge, Zugabe von überschüssigem Calciumhydroxid vor, während oder nach der Neutralisation, Carbonisierung des erhaltenen Reaktionsgemisches mit Kohlendioxid in Gegenwart einer Promotorenkombination sowie nachfolgende Abtrennung flüchtiger und fester Bestandteile im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß die Carbonisierung in Gegenwart einer Promotorenkombination, bestehend aus 5 bis 20 Ma.-% eines Alkylphenols, 2 bis 20 Ma.-% eines Mannichproduktes, 5 bis 25 Ma.-% eines aliphatischen Alkohols und 3 bis 10 Ma.-% eines Alkanolamins, bezogen auf die Gesamtreaktionsmischung, bei Temperaturen von 35 bis 80°C mit Kohlendioxid erfolgt.

BAD ORIGINAL

Überraschenderweise wurde gefunden, daß das im Additiv verbleibende Mannichprodukt dem hochbasischen Calciumsulfonat besonders gute Dispersanteigenschaften verleiht. Die Dispersant-Wirkung ist wesentlich besser als bei einer Mischung aus einem handelsüblichen Sulfonat und einem aschefreien Dispersant vom Typ Succinimid in vergleichbaren Konzentrationen. Die Promotorenkombination kann vor, während oder nach der Neutralisation zugegeben werden.
Vor, während oder nach der Carbonisierung kann zur Verbesserung des Abtreibens flüchtiger Bestandteile und zur Verminderung der Schaumneigung der mit den erfindungsgemäß hergestellten Calciumsulfonaten legierten Finalprodukte ein Silikonöl als Schauminhibitor zugegeben werden.
Als Sulfonsäuren werden synthetische Sulfonsäuren, die durch Alkylierung eines Aromaten und anschließende Sulfonierung hergestellt werden und eine mittlere Molmasse von mindestens 500 ausweisen oder natürliche Erdölsulfonsäuren, die bei der Weißölherstellung mit einer Molmasse von 450 bis 550 anfallen oder Sulfonsäuren, die durch direkte Sulfonierung von geeigneten Mineralölfraktionen anfallen und eine Molmasse von mindestens 450 aufweisen, eingesetzt.
Als Trägerflüssigkeit für die Sulfonsäuren werden Mineralöle, Öle aus der Tieftemperaturhydrierung von Braunkohleschwelteeren oder Syntheseöle mit einer Viskositätslage von 12 bis 70 mm^2s^{-1} bei 50 °C eingesetzt.
Als Calciumhydroxid wird vorzugsweise ein technisches Kalkhydrat mit einem Gehalt an Calciumhydroxid von mindestens 90 Ma.-% und einem Gehalt an Kohlendioxid von weniger als 3 Ma.-% eingesetzt.
Als Kohlendioxid wird vorzugsweise ein reines Produkt in Lebensmittelqualität oder ein technisches Kohlendioxid mit einem Gehalt von mindestens 80 Vol.-% CO_2 eingesetzt.
Als Alkylphenol wird vorteilhafterweise ein Mono- und/oder Dialkylphenol im Alkylkettenlängenbereich von C_8 bis C_{30} in einem Anteil von 6 bis 15 Ma.-% eingesetzt. Als Mannichprodukt wird bevorzugt ein Reaktionsprodukt aus einem Monoalkylphenol mit einer Alkylkettenlänge von C_8 bis C_{30}, Formaldehyd und einem Mono- und/oder Bissuccinimid mit einer Molmasse von mindestens 1 000, einem Wirkstoffgehalt von mindestens 40 Ma.-% und einem Stickstoffgehalt von mindestens 1,0 Ma.-% verwendet und in einem Anteil von 5 bis 10 Ma.-% eingesetzt.
Als Alkohol wird vorzugsweise Methanol in einem Anteil von 6 bis 15 Ma.-% eingesetzt.
Als Alkanolamin wird Monoethanolamin in einem Anteil von 4 bis 8 Ma.-% und als Schauminhibitor ein Dimethylpolysiloxan bevorzugt.

Beispiele

Nachfolgend soll die Erfindung an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. Die verwendeten Mengenangaben beziehen sich auf die gesamte Reaktionsmischung.

Beispiel 1
Zur Herstellung des Mannichproduktes als Komponente der Promotorenkombination werden in einem Rührgefäß 77,5 Ma.-% eines Bissuccinimides mit einem Wirkstoffgehalt von 55 Ma.-%, eine Molmasse von ca. 2500 und einem Stickstoffgehalt von 1,2 Ma.-% und 14,7 Ma.-% Nonylphenol gemischt und bei 95 °C innerhalb von 2 Stunden mit 7,8 Ma.-% einer 37%igen wäßrigen Lösung von Formaldehyd versetzt. Unter leichter Stickstoffbegasung wird die Mischung weitere 4 Stunden bei 95 °C gerührt und durch Erhitzen auf 150 °C von flüchtigen Bestandteilen befreit.
Zur Ausführung des vorgeschlagenen Verfahrens werden in einem Rührgefäß 48,5 Ma.-% einer technischen synthetischen Alkylbenzensulfonsäure der Molmasse 520, die im Verhältnis 1:3 mit Spindelöl einer Viskosität von 16 mm^2s^{-1} bei 50 °C vermischt wurde, mit 9,9 Ma.-% Nonylphenol, 5,9 Ma.-% des erhaltenen Mannichprodukts, 9,9 Ma.-% Methanol, 6,9 Ma.-% Monoethanolamin, 1,0 Ma.-% Wasser und 17,9 Ma.-% eines technischen Kalkhydrates bei 38 °C gemischt und 90 Minuten Kohlendioxid bei Temperaturen von 38 bis 68 °C eingeleitet. Anschließend wird das Reaktionsprodukt in 55 Minuten auf 125 °C erwärmt mit 200 ppm Dimethylpolysiloxan versetzt, in weiteren 2,5 Stunden auf 168 °C erhitzt und durch Zentrifugation von den ölunlöslichen Bestandteilen getrennt.

Beispiel 2
Zur Herstellung des Mannichproduktes als Komponente der Promotorenkombination werden in einem Rührgefäß 55,1 Ma.-% eines Mono-Succinimides mit einem Wirkstoffgehalt von 52 Ma.-%, einer Molmasse von ca. 1 500 und einem Stickstoffgehalt von 2,1 Ma.-% und 35,1 Ma.-% Nonylphenol gemischt und bei 95 °C innerhalb von 2,5 Stunden mit 9,8 Ma.-% einer 37%igen wäßrigen Lösung von Formaldehyd versetzt und analog Beispiel 1 weiterverarbeitet.
Zur Ausführung des vorgeschlagenen Verfahrens werden in einem Rührgefäß 16,0 Ma.-% einer natürlichen Erdölsulfonsäure mit einer Molmasse von 470 und einer Neutralisationszahl von 82 mg KOH/g mit 32,0 Ma.-% eines Mineralölraffinates mit einer Viskosität von 16 mm^2s^{-1} bei 50 °C, 5,9 Ma.-% des erhaltenen Mannichproduktes, 9,8 Ma.-% Isononylphenol, 6,9 Ma.-% Monoethanolamin, 9,8 Ma.-% Methanol, 2,0 Ma.-% Wasser und 17,6 Ma.-% eines technischen Kalkhydrates bei 40 °C vermischt und bei Temperaturen von 40 bis 72 °C 80 Minuten mit Kohlendioxid begast und analog Beispiel 1 weiterverarbeitet.
In Tabelle 1 werden die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gestellten hochbasischen Calciumsulfonate gemäß Beispiel 1 und 2 mit Calciumsulfonaten und Gemischen aus Calciumsulfonaten und Succinimiden des Standes der Technik verglichen. Neben dem Kennwert Alkalität als TBN in mg KOH/g und dem Aschegehalt als Sulfatasche in Ma.-% wird das Dispergiervermögen als Ergebnis im sogenannten Asphaltentest angegeben. Bei diesem Test wird im Ergebnis die Additivkonzentration in einem Modellöl angegeben, die notwendig ist, um eine bestimmte Menge eines definierten Asphaltens vollständig in feiner Verteilung zu halten und am Koagulieren und Ausfallen zu hindern. Eine Bewertung kleiner 1,0 % wird dabei als sehr gut dispergierend eingeschätzt. Die Ergebnisse zeigen deutlich die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens hinsichtlich des erreichbaren Dispergiervermögens.
Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich hochbasische Calciumsulfonate mit einer Alkalität von größer 200 mg KOH/g herstellen, die insbesondere in Kombination mit anderen Additives für den Einsatz in Motorenölen geeignet sind.

BAD ORIGINAL

Tabelle 1

	TBN (mg KOH/g)	Sulfat-asche (Ma.-%)	Asphalten-test (%)
Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Calciumsulfonate gemäß			
Beispiel 1	252	30,0	0,4
Beispiel 2	292	32,8	0,5
Calciumsulfonate des Standes der Technik nach DD-PS 117 247			
Beispiel 5	278	30,1	1,2
Produkt nach Beispiel 5 im Gemisch mit Succinimid			1,0
DD-PS 219 188			
Beispiel 5	263	30,9	1,4
Produkt nach Beispiel 5 im Gemisch mit Succinimid			1,1

BAD ORIGINAL