(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 295 348 A5

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 / 311 841 6	(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.; Pelz, Hans-Werner, Dipl.-Chem.; Schmidt, Gerd, Dipl.-Chem.; Riemann, Uwe, Dr. Dipl.-Phys.; Junghänel, Gotthard, Dipl.-Chem., DE
(73) ADDINOL Mineralöl GmbH Lützkendorf, Hauptstraße 1, O · 4206 Krumpa (Geiseltal), DE

(54) Verfahren zur Herstellung von basischen phenolathaltigen Calciumsulfonaten unterschiedlicher Alkalität

(55) Calciumsulfonate; Alkalität; Schmierstoffadditives; Sulfonsäuren; Carbonisierung; Calciumhydroxid; Promotorenkombination; Phenolat; freies Phenol; kolloide Stabilität

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von basischen phenolathaltigen Calciumsulfonaten unterschiedlicher Alkalität, die vorrangig als Schmierstoffadditives Verwendung finden. Das Verfahren, das auf der Neutralisation öllöslicher Sulfonsäuren mit Calciumhydroxid und Carbonisierung mit Kohlendioxid in Gegenwart von phenolhaltigen Promotorenkombinationen basiert, ist im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß bei Abbruch der Carbonisierung das Molverhältnis zwischen Calciumcarbonat und Calciumhydroxid mindestens 3:1 und gleichzeitig zwischen Phenolat und freiem Phenol mindestens 1:1 beträgt. Die Vorteile der Erfindung liegen in einem einfachen kostengünstigen Verfahren auf Basis verfügbarer Rohstoffe zur Herstellung von basischen Calciumsulfonaten, die sich durch eine gute kolloide und thermische Stabilität der alkalischen Reserve auszeichnen.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

BAD ORIGINAL

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von basischen phenolathaltigen Calciumsulfonaten unterschiedlicher Alkalität durch Neutralisation von öllöslichen Sulfonsäuren mit Calciumhydroxid in Gegenwart einer bestimmten Wassermenge, Zugabe von überschüssigem Calciumhydroxid vor, während oder nach der Neutralisation, Carbonisierung der erhaltenen Reaktionsmischung mit Kohlendioxid in Gegenwart einer Promotorenkombination, die 2 bis 30 Ma.-% mindestens eines phenolischen Promotors bezogen auf die Gesamtmischung enthält, sowie nachfolgende Erwärmung bis zu Temperaturen, die einerseits das Verbleiben der phenolischen Verbindungen im Produkt sichern und andererseits die Abtrennung flüchtiger Bestandteile ermöglichen, und Abtrennung fester ölunlöslicher Bestandteile durch Zentrifugation oder Filtration, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Carbonisierung bei Temperaturen von 35 bis 80°C so weit geführt wird, daß das Molverhältnis zwischen Calciumcarbonat und Calciumhydroxid mindestens 3:1 und gleichzeitig das Molverhältnis zwischen Phenolat und freiem Phenol mindestens 1:1 beträgt, und die Abtreibung der flüchtigen Bestandteile so zügig erfolgt, daß 60 Minuten nach Beendigung der Carbonisierung einer Temperatur von mindestens 120°C in der Reaktionsmischung erreicht ist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von basischen Calciumsulfonaten unterschiedlicher Alkalität, die insbesondere als Additives mit Detergent-Dispersant- und Antioxidationseigenschaften in Hochleistungsschmierölen und Funktionsflüssigkeiten, insbesondere in Motorenölen, sowie als Promotor bei der Herstellung anderer Schmierstoffzusätze Verwendung finden.

Es ist bekannt, aschehaltige Sulfonate mit basischer Reserve in der Weise herzustellen, daß überschüssige Erdalkalimetallverbindungen durch direkte Nachbehandlung von neutralen Sulfonaten mit Erdalkalimetallhydroxid und/oder Erdalkalimetalloxid 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 (DD-PS 117.247, DD-PS 71.765, DD-PS 91.024). Bei den auf diese Weise hergestellten Sulfonaten wird als saures Gas meist Kohlendioxid eingesetzt, ohne daß die Kohlendioxidmengen näher charakterisiert sind; die Promotoren werden teilweise entfernt, das Wasser wird abdestilliert, und die mechanischen Verunreinigungen werden oft in Lösungsmittelverdünnung abzentrifugiert oder filtriert.

Nach US-PS 3.830.739 wird die Carbonisierung bei Temperaturen von 22 bis 35°C bis zu einem Molverhältnis von 0,78 bis 0,90 CO_2 pro Mol hochbasisches Calcium geführt.

Nach DD-PS 219.187, DD-PS 219.188 und DD-PS 220.305 wird die Carbonisierung in Anwesenheit von Promotorenkombinationen derart geführt, daß im Temperaturbereich von 40 bis 100°C höchstens 95% der nach der Neutralisation vorliegenden freien Calciumverbindungen umgesetzt werden.

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von basischen Sulfonaten sind aufwendig und setzen den Einsatz verfügbarer Rohstoffe hoher Reinheit voraus. Die nach diesen Verfahren hergestellten Sulfonate haben eine relative geringe kolloide und thermische Stabilität und garantieren keine Teilchengrößen der alkalischen Reserve von kleiner 50 nm.

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

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, basische Calciumsulfonate derart herzustellen, daß sie einen für den entsprechenden Anwendungsfall ausreichenden Gehalt an überschüssigem Metall, ausgedrückt durch eine TBN von 20 bis 350 mg KOH/g, besitzen und bei denen die Teilchen der alkalischen Reserve hinreichend klein genug sind, um eine gute kolloide und thermische Stabilität zu erreichen, ohne daß die Detergent-Dispersant-Wirkung und die Antioxydationseigenschaften herabgesetzt werden.

Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Herstellung von basischen phenolathaltigen Calciumsulfonaten unterschiedlicher Alkalität durch Neutralisation von öllöslichen Sulfonsäuren mit Calciumhydroxid in Gegenwart einer bestimmten Wassermenge, Zugabe von überschüssigem Calciumhydroxid, Carbonisierung der erhaltenen Reaktionsmischung mit Kohlendioxid in Gegenwart einer Promotorenkombination, die 2 bis 30 Ma.-% mindestens eines phenolischen Promotors bezogen auf die Gesamtmischung enthält, sowie nachfolgende Abtrennung flüchtiger und fester ölunlöslicher Bestandteile im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß die Carbonisierung bei Temperaturen von 35 bis 80°C so weit geführt wird, daß das Molverhältnis zwischen Calciumcarbonat und Calciumhydroxid mindestens 3:1 und gleichzeitig das Molverhältnis zwischen Phenolat und freiem Phenol mindestens 1:1 beträgt, und die Abtreibung der flüchtigen Bestandteile so zügig erfolgt, daß 60 Minuten nach Beendigung der Carbonisierung eine Temperatur von mindestens 120°C in der Reaktionsmischung erreicht ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine sehr gute kolloide Stabilität der alkalischen Reserve, ausgedrückt durch Teilchengrößen von kleiner als 50 nm, dann erreicht wird, wenn die Carbonisierung im angegebenen Temperaturbereich durchgeführt und abgebrochen wird, solange die erfindungsgemäßen Molverhältnisse vorliegen und die flüchtigen Bestandteile, insbesondere Wasser, zügig abgetrieben werden.

Als phenolische Promotoren werden Phenolderivate wie Alkylphenole, Alkylphenolsulfide, Alkylphenoldisulfide, Mannichprodukte oder Kondensationsprodukte von Alkylphenolen und Formaldehyd eingesetzt.

Unter Phenolat wird jede mögliche Form der Salzbildung zwischen dem Phenolderivat Erdalkalimetall verstanden, während unter freiem Phenol diejenigen Strukturen mit einer freien oder assoziierten phenolischen OH-Gruppe verstanden werden.

Für mittelbasische Sulfonate mit einer Alkalität von 80 bis 180 mg KOH/g beträgt das Molverhältnis zwischen Calciumcarbonat und Calciumhydroxid vorzugsweise mindestens 4:1 und für hochbasische Sulfonate mit einer Alkalität von größer als 200 mg KOH/g vorzugsweise mindestens 5:1.

Die Promotorenkombination kann vor, während oder nach der Neutralisation zugegeben werden.

BAD ORIGINAL

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 aufweisen, oder natürliche Erdölsulfonsäuren, die bei der Weißölherstellung als Nebenprodukt 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, Syntheseöle oder Öle aus der Verarbeitung von Braunkohlenschwelteeren 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 Promotorenkombination kommt vorzugsweise ein Gemisch aus Alkylphenol und Alkylphenolsulfid, einem Alkohol und einem Alkanolamin und/oder einer basischen Stickstoffverbindung und/oder Formaldehyd zum Einsatz.
Die phenolische Komponente ist vorzugsweise geschwefeltes Alkylphenol nach DD-PS 219189.
Als Alkohol wird vorzugsweise Methanol eingesetzt.
Als Alkanolamin wird Monoethanolamin bevorzugt.
Als basische Stickstoffverbindung kommt vorzugsweise eine 20- bis 25%ige wäßrige Ammoniaklösung zum Einsatz.
Als Schauminhibitor wird ein Methylsiloxan bevorzugt.

Beispiele

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

Beispiel 1
In einem Rührgefäß werden 58,2 Ma.-% einer technischen synthetischen Alkylbenzensulfonsäure von der Molmasse 520, die im Verhältnis 1:3 mit Spindelöl einer Viskosität von 16 mm^2s^{-1} bei 50°C gemischt wurde, mit 12,5 Ma.-% eines geschwefelten Nonylphenols (Schwefelgehalt 3,8 Ma.-%), 14,7 Ma.-% Methanol, 3,3 Ma.-% Monoethanolamin, 0,2 Ma.-% Wasser und 11,1 Ma.-% eines technischen Kalkhydrates bei 38°C gemischt und Kohlendioxid eingeleitet bis sich nach 60 Minuten bei einer Temperatur von 70°C in der Reaktionsmischung ein Molverhältnis von 6:1 zwischen Calciumcarbonat und Calciumhydroxid und von 2:1 zwischen Phenolat und freiem Phenol ausgebildet hat. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Einleiten von Stickstoff in 40 Minuten auf 120°C erwärmt, mit 200 ppm Silikonöl versetzt, in weiteren 2 Stunden auf 165°C erwärmt und durch Zentrifugation von den ölunlöslichen Bestandteilen getrennt.

Beispiel 2
In einem Rührgefäß werden 52,2 Ma.-% Alkylbenzensulfonsäure gemäß Beispiel 1 mit 11,2 Ma.-% eines geschwefelten Nonylphenols (Schwefelgehalt 3,5 Ma.-%), 13,2 Ma.-% Methanol, 5,3 Ma.-% Monoethanolamin, 0,3 Ma.-% Wasser und 17,8 Ma.-% eines technischen Kalkhydrates (CO_2-Gehalt 1,2 Ma.-%) bei 40°C gemischt und 75 Minuten Kohlendioxid eingeleitet. Zu diesem Zeitpunkt weist die Reaktionsmischung eine Temperatur von 68°C auf und enthält Calciumcarbonat zu Calciumhydroxid im Molverhältnis von 100:1 und Phenolat zu freiem Phenol im Molverhältnis von 1,5:1. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter Einleiten von Stickstoff in einer Stunde auf 140°C und in weiteren 3 Stunden auf 168°C erwärmt, mit 200 ppm Silikonöl versetzt und durch Zentrifugation von den ölunlöslichen Bestandteilen befreit.

Beispiel 3
11,3 Ma.-% einer natürlichen Erdölsulfonsäure mit einer Molmasse von 470 und einer Neutralisationszahl von 82 mg KOH/g werden mit 22,6 Ma.-% eines Mineralölraffinates mit einer Viskosität von 16 mm^2s^{-1} bei 50°C, 26,5 Ma.-% geschwefeltem Dodecylphenol (Schwefelgehalt 3,6 Ma.-%), 14,7 Ma.-% Methanol, 6,2 Ma.-% Monoethanolamin, 1,0 Ma.-% Wasser und 17,7 Ma.-% Calciumhydroxid bei 42°C gemischt. Bei Temperaturen von 42 bis 68°C wird 2,5 Stunden technisches Kohlendioxid (mit einem CO_2-Gehalt von 80 Vol.-%) eingeleitet bis das Molverhältnis Calciumcarbonat zu Calciumhydroxid auf 8:1 gestiegen ist und das Molverhältnis Phenolat zu freiem Phenol noch 3:1 beträgt. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 2.

Beispiel 4
78,4 Ma.-% einer sulfonierten Mineralölfraktion mit einer Neutralisationszahl von 25 mg KOH/g werden mit 6,5 Ma.-% eines geschwefelten Nonylphenols (Schwefelgehalt 3,5 Ma.-%), 11,9 Ma.-% Methanol, 1,3 Ma.-% Monoethanolamin, 0,1 Ma.-% Wasser und 1,8 Ma.-% Calciumhydroxid bei 48°C gemischt. Bei Temperaturen von 48 bis 51°C wird 9 Minuten Kohlendioxid eingeleitet bis das Molverhältnis Caliumcarbonat zu Calciumhydroxid auf 5:1 gestiegen ist und das Molverhältnis Phenolat zu freiem Phenol 2:1 beträgt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 35 Minuten auf 125°C und in weiteren 2,5 Stunden auf 170°C erwärmt, mit 150 ppm Silikonöl versetzt und mittels Zentrifugation gereinigt.

Beispiel 5
In einem Rührgefäß werden 43,5 Ma.-% Alkylbenzensulfonsäure gemäß Beispiel 1 mit 27,8 Ma.-% geschwefeltem Nonylphenol (Schwefelgehalt 3,7 Ma.-%), 15,6 Ma.-% Methanol, 3,5 Ma.-% Monoethanolamin, 0,4 Ma.-% Wasser und 9,2 Ma.-% Calciumhydroxid bei 40°C gemischt und bei Temperaturen von 40 bis 65°C 63 Minuten mit Kohlendioxid begast bis das Molverhältnis zwischen Calciumcarbonat und Calciumhydroxid 12:1 und zwischen Phenolat und freiem Phenol 1,8:1 beträgt. Anschließend werden 170 ppm Silikonöl zugegeben und in 60 Minuten auf 142°C und in weiteren 3 Stunden auf 164°C erwärmt. Durch Zentrifugation werden ölunlösliche Bestandteile abgetrennt.

BAD ORIGINAL

Beispiel 6

73,8 Ma.-% Alkylbenzensulfonsäure analog Beispiel 1 werden mit 6,8 Ma.-% geschwefeltem Nonylphenol (Schwefelgehalt 3,5 Ma.-%), 16,1 Ma.-% Methanol, 0,8 Ma.-% wäßriger Ammoniaklösung (25%ig) und 2,5 Ma.-% Kalkhydrat gemischt mit 250 ppm Silikonöl versetzt, und unter Rühren wird bei Temperaturen von 41 bis 50°C 25 Minuten Kohlendioxid eingeleitet bis das Molverhältnis Calciumcarbonat zu Calciumhydroxid 3,5:1 und das zwischen Phenolat und freiem Phenol 1,2:1 beträgt. Anschließend wird in 40 Minuten auf 128°C und in weiteren 2 Stunden auf 150°C erwärmt und durch Zentrifugation gereinigt.
In der Tabelle 1 werden die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten basischen phenolathaltigen Calciumsulfonate gemäß Beispiel 1 bis 6 mit Calciumsulfonaten des Standes der Technik verglichen.
Neben dem Kennwert Alkalität als TBN in mg KOH/g werden die Molverhältnisse Calciumcarbonat zu Calciumhydroxid und Phenolät zu freiem Phenol, sowie die Teilchengröße der alkalischen Reserve, die mit Hilfe eines Elektronenmikroskopes bestimmt wurde, angegeben. Die Ergebnisse zeigen deutlich die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens hinsichtlich der erzielbaren Teilchengrößen, die eine gute kolloide Stabilität der alkalischen Reserve garantieren.
Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Sulfonate mit unterschiedlicher, dem jeweiligen Anwendungsfall angepaßter Alkalität, die bis zu 40 Ma.-% Phenolatanteil im Endprodukt enthalten, herstellen, wobei unterschiedliche Reaktivität des Kalkhydrates und unterschiedlicher CO_2-Gehalt im eingesetzten technischen Kohlendioxid ohne Auswirkungen auf die Anwendung des Verfahrens sind.
Die erfindungsgemäß hergestellten basischen phenolathaltigen Calciumsulfonat sind in Kombination mit anderen Additives insbesondere für den Einsatz in Motorenölen geeignet.

Tabelle 1

	TBN (mg KOH/g)	Molverhältnis Calciumcarbonat zu Calciumhydroxid	Molverhältnis Phenolat zu freiem Phenol	Teilchengröße der alkalischen Reserve (nm)
Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Calciumsulfonate gemäß				
Beispiel 1	180,5	6:1	2:1	15 bis 40
Beispiel 2	302	100:1	1,5:1	18 bis 42
Beispiel 3	285	8:1	3:1	16 bis 40
Beispiel 4	37	5:1	2:1	15 bis 40
Beispiel 5	156	12:1	1,8:1	18 bis 42
Beispiel 6	28,5	3,5:1	1,2:1	20 bis 45
Calciumsulfonate des Standes der Technik nach				
DD-PS 117 247 Beispiel 5	278	2 000:1	0,8:1	60 bis 200
DD-PS 219 188 Beispiel 5	263	4 000:1	0,6:1	70 bis 250

BAD ORIGINAL