

(19)



(11)

EP 3 902 896 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.03.2025 Patentblatt 2025/13

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C10M 159/24 ^(2006.01) **C10N 10/04** ^(2006.01)
C10N 20/02 ^(2006.01) **C10N 50/10** ^(2006.01)
C10N 70/00 ^(2006.01) **C10N 30/00** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19829548.7**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
(C-Sets verfügbar)
C10M 159/24; C10M 2201/062; C10M 2207/2805;
C10M 2207/2825; C10M 2207/2835;
C10M 2207/301; C10M 2207/401; C10M 2219/046;
C10N 2020/02; C10N 2030/52; C10N 2030/64;
C10N 2030/66; C10N 2050/10; C10N 2070/00
(Forts.)

(22) Anmeldetag: **19.12.2019**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2019/086264

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2020/136075 (02.07.2020 Gazette 2020/27)

(54) **MINERALÖLFREIES SCHMIERMITTEL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MINERALÖLFREIEN SCHMIERMITTELS**

MINERAL-OIL-FREE LUBRICANT AND METHOD FOR PRODUCING A MINERAL-OIL-FREE LUBRICANT

LUBRIFIANT EXEMPT D'HUILE MINÉRALE ET PROCÉDÉ D'OBTENTION D'UN LUBRIFIANT EXEMPT D'HUILE MINÉRALE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(74) Vertreter: **Remus, Alvaro Johannes**
BPSH Schrooten Haber Remus
Patent- und Rechtsanwaltspartnerschaft mbB
Grafenberger Allee 277-287, Eingang C
40237 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **24.12.2018 DE 102018133586**

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1- 2 225 714 DE-A1- 2 611 305
US-H- H1 536

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.11.2021 Patentblatt 2021/44

(60) Teilanmeldung:
25156216.1

• **M G JENNINGS ET AL: "Technical Bulletin ‐ TBN In Diesel Engine Oils", 1 January 2012 (2012-01-01), XP055441436, Retrieved from the Internet <URL:http://www.championbrands.com/Tech%20Bulletin%20TBN-Chevron.pdf> [retrieved on 20180116]**

(73) Patentinhaber: **Kajo GmbH**
59609 Anröchte (DE)

(72) Erfinder:
• **BONGARDT, Frank**
40670 Meerbusch (DE)
• **JOHN, Markus**
59609 Anröchte (DE)

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 3 902 896 B1

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): (Forts.)

C-Sets

C10M 2201/062, C10N 2010/02;

C10M 2219/046, C10N 2010/04

BeschreibungHintergrund der Erfindung

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels, bei dem zunächst ein überbasisches Calciumsulfonat erzeugt bzw. bereitgestellt wird, dieses dann von der Vaterit-Form in die Calcit-Form umgewandelt und schließlich ein Calciumsulfonatfett durch Erhitzen der Mischung hergestellt wird. Die Erfindung betrifft ferner ein nach diesem Verfahren hergestelltes Schmiermittel.

10 Stand der Technik

[0002] Schmiermittel bzw. Schmierstoffe werden zur Verringerung von Reibung und Verschleiß, zur Schwingungsdämpfung, zum Abdichten und als Korrosionsschutz für Werkzeuge, Maschinen, Motoren sowie Kraftfahrzeuge, Flugzeuge, Schiffe und deren Teile eingesetzt. Man unterscheidet dabei flüssige (Schmieröle), pastöse (Schmierfette) und feste (Festschmierstoffe wie z. B. Graphit) Schmiermittel. Schmierfette bestehen üblicherweise aus einem Schmieröl, einem Verdicker sowie Hilfs- und Zusatzstoffen (Additiven). In der Regel enthalten Schmierfette ca. 80 % Schmieröl, 5-10 % Verdicker und 10-15 % Additive. Als Schmieröle können dabei beispielsweise Mineralöle, natürliche oder synthetische Esteröle, Polyalphaolefine oder Silikonöle verwendet werden. Synthetische Esteröle umfassen beispielsweise Monocarbonsäureester, Dicarbonsäureester, Polyolester und Komplexester. Als Verdicker werden neben unterschiedlichen Seifen oder anorganischen Substanzen (z. B. Bentonit) häufig Calciumsulfonate verwendet, die zusätzlich zu ihrer verdickenden Wirkung in dem Fett aufgrund ihrer basischen Eigenschaften auch korrosionshemmend wirken.

[0003] Derzeit auf dem Markt erhältliche Calciumsulfonatfette basieren ausschließlich auf Mineralölen oder synthetischen Basisölen wie Polyalphaolefinen (PAO). Dabei machen Mineralöle und PAO bis zu 80 % des Fettes aus. Die Kernkomponenten zur Herstellung eines Calciumsulfonatfettes sind die sogenannten überbasischen Calciumsulfonate, die durch Reaktion von Alkylbenzolsulfonsäuren mit Calciumhydroxid und Calciumoxid durch Einleitung von Kohlendioxid in einem mineralischen Trägeröl dargestellt werden. Die handelsüblichen überbasischen Calciumsulfonate enthalten in der Regel mehr als 50 % Mineralöl. Mit diesen Bestandteilen ist es nicht möglich, biologisch schnell abbaubare Calciumsulfonatfette herzustellen. Da eine vollständige Dispergierung von Calciumsulfonaten in der Regel in Mineralölen oder PAO nicht vollständig gelingt, müssen zudem Lösevermittler wie Wasser, organische Lösemittel und Säuren zugesetzt werden, die dann nach der Herstellung wieder entfernt werden müssen. Oft ist auch eine Filtration notwendig, um nicht dispergierte feste Teilchen zu entfernen.

[0004] Unter "biologischer Abbaubarkeit" wird die Zersetzung eines Schmiermittels in anorganische Substanzen wie Wasser, Salze, Kohlendioxid und Biomasse mit Hilfe von Mikroorganismen verstanden. Nach dem derzeitigen Stand der Technik wird die vollständige biologische Abbaubarkeit von Schmiermitteln ausschließlich durch die OECD-301-Testmethoden bestimmt, die auf der Produktion von CO₂ basieren. Am Ende eines "10-Tage-Test-Fensters" und nach 28 Tagen Testdauer wird die biologische Abbaubarkeit bestimmt. Hat das Schmiermittel sowohl am Ende des 10-Tage-Fensters als auch nach 28 Tagen Inkubation den erforderlichen Abbaugrad von mindestens 60% erreicht, wird es als "leicht biologisch abbaubar" eingestuft und kann beispielsweise mit dem EU-Ecolabel (EEL) ausgezeichnet werden.

[0005] Die WO 2004/106474 A1 beschreibt Schmiermittel mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit, die auf einem biologisch abbaubaren Öl, wie beispielsweise einem Polyolester (C5-C8) oder einem Polyalkylenglycol, einem auf Calciumsulfonat basierenden Verdicker und einem natürlich vorkommenden Phospholipid basieren. Als Verdicker wird dabei allerdings ein Gemisch aus überbasischen Magnesium- und Calcium-Sulfonaten eingesetzt, die auf Mineralöl basieren. Aufgrund des nicht unerheblichen Mineralöl-Anteils ist eine vollständige biologische Abbaubarkeit gemäß OECD-301 bei dem in der WO 2004/106474 A1 beschriebenen Schmiermittel also nicht zu erreichen.

[0006] Die DE 22 25 714 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung überbasischer Schmiermittelzusätze durch Herstellen eines Reaktionsgemisches aus einem öllöslichen Detergens oder Dispergiermittel, einer basischen Magnesiumverbindung, einer organischen, Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung, einem Promotor und gegebenenfalls Wasser in einem inerten Lösungsmittel. Dieses Reaktionsgemisch wird mit einem sauren Gas umgesetzt und zur Entfernung flüchtiger Bestandteile erhitzt. Beim Herstellen des Reaktionsgemisches wird als Promotor mindestens ein Salz eines aliphatischen Monoamins, Diamins oder Polyamins eingesetzt, das jeweils höchstens 10 C-Atome aufweist, oder eines aromatischen Amins mit einer anorganischen Säure, einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 1 bis 20 C-Atomen (einschließlich des Kohlenstoffatoms in der Carboxylgruppe), einer aliphatischen Di- oder Polycarbonsäure mit jeweils 2 bis 10 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure.

55 Beschreibung der Erfindung

[0007] Es ist Aufgabe der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels bereitzustellen, das ohne die Verwendung bzw. den Zusatz von Mineralöl auskommt, sowie ein Schmiermittel zu schaffen, das vollständig biologisch

abbaubar ist.

[0008] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels gelöst, welches die folgenden Schritte umfasst:

a) Darstellung eines überbasischen Calciumsulfonats, die folgende Schritte umfasst:

- Lösen mindestens einer Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonsäure, wobei mindestens eine Alkylgruppe eine (C3-C30)-Alkylgruppe ist, in mindestens einer Ester-Zusammensetzung, wobei die Ester-Zusammensetzung mindestens einen Ester umfasst;
- Beimischen von Calciumhydroxid und Calciumoxid;
- Erwärmen der Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 30°C bis 90°C und Einleiten von Kohlendioxid in die Mischung, wobei die Mischung auf eine Basenzahl (TBN) von maximal 550 mg KOH/g eingestellt wird;

b) Umwandlung des überbasischen Calciumsulfonats von der Vaterit-Form in die Calcit-Form, die folgende Schritte umfasst:

- Einstellen der Mischung auf einen Wassergehalt im Bereich von 2 Gew.-% bis Gew.-20%;
- Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 80°C bis 105°C, wobei die Mischung auf eine Basenzahl von maximal 450 mg KOH/g eingestellt wird; und

c) Herstellen eines Calciumsulfonatfettes durch Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 90°C bis 200°C.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass sowohl das Calciumsulfonat als auch dieses enthaltende Fett ausschließlich auf Ester-Basis hergestellt werden, so dass das Endprodukt keinerlei Mineralöl enthält und somit leicht und vollständig biologisch abbaubar ist. Das erfindungsgemäße Schmiermittel erreicht am Ende des sogenannten 10-Tage-Fensters als auch nach 28 Tagen den erforderlichen Abbaugrad von mindestens 60% und erfüllt somit die Anforderungen OECD-301-Testverfahrens. Darüber hinaus ermöglicht das Ersetzen von Mineralöl durch organische oder synthetische Ester auf den Zusatz von Lösungsvermittlern zu verzichten, so dass diese am Ende des Herstellungsprozesses nicht mehr aufwändig entfernt werden müssen. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt ferner sicher, dass die überbasischen Calciumsulfonate im Reaktionsgemisch vollständig dispergiert sind, so dass am Ende des Prozesses auch auf eine Filtration verzichtet werden kann.

[0010] Erfindungsgemäß werden die Bedingungen zur Herstellung des Schmiermittels derart gewählt, dass die Ester-Zusammensetzung unter diesen Bedingungen nicht zersetzt wird. Zu diesem Zweck wird während des Herstellungsprozesses die Basenzahl (TBN = "Total Base Number") bestimmt, die ein Maß für die Basizität des Reaktionsgemisches ist, d. h. die Fähigkeit der in der Mischung enthaltenen Stoffe Säure zu neutralisieren. Die Einheit [mg KOH/g] bezieht sich dabei auf die Basizität von Kaliumhydroxid (KOH). Erfindungsgemäß wird die Basizität der Mischung in Schritt a) auf eine TBN von maximal 550 mg KOH/g und in Schritt b) auf eine TBN von maximal 450 mg KOH/g begrenzt. Das Kontrollieren und Einstellen bzw. Begrenzen der Basizität der Mischung führt in vorteilhafter Weise dazu, dass die Ester im Gemisch nicht verseifen, insbesondere auch nicht unter Einfluss der hohen Temperaturen in den Schritten b) und c). Dazu trägt auch die moderate Wasserzugabe bei. Das Einstellen der Mischung auf einen Wassergehalt im Bereich von 2 Gew.-% bis Gew.-20% in Schritt b) reduziert die Möglichkeit einer Hydrolyse der Ester signifikant. Auch die Wahl möglichst geringer Temperaturen, insbesondere in den Schritten a) und b), führt in vorteilhafter Weise dazu, dass die Ester in der Mischung stabil bleiben. Auf diese Weise kann in besonders vorteilhafter Weise ein mineralölfreies, biologisch abbaubares Calciumsulfonatfett hergestellt werden.

[0011] Bei der mindestens einen Alkylgruppe der Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonsäure kann es sich um lineare, verzweigte und/oder zyklische Alkylgruppen handeln. In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist dabei vorgesehen, dass mindestens eine Alkylgruppe der Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonsäure eine (C10-C18)-Alkylgruppe ist.

[0012] Als Ester kommen beispielsweise Mono- und Dicarbonsäureester, Polyolester und Komplexester, aber auch native Esteröle wie z. B. Rapsöl in Frage. Die Ester-Zusammensetzung kann dabei aus einem Ester oder einem Gemisch zweier oder mehrerer unterschiedlicher Ester bestehen.

[0013] In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist ferner vorgesehen, dass die Mischung in Schritt a) auf eine Basenzahl (TBN) im Bereich von 150 bis 550 mg KOH/g, vorzugsweise 210 bis 450 mg KOH/g oder 320 bis 420 mg KOH/g, insbesondere 211 bis 399 mg KOH/g, eingestellt wird. Alternativ kann die Basenzahl der Mischung in Schritt a) auch auf eine TBN im Bereich von 200 bis 500 mg KOH/g oder 300 bis 500 mg KOH/g oder 400 bis 500 mg KOH/g oder 150 bis 450 mg KOH/g oder 250 bis 450 mg KOH/g oder 350 bis 450 mg KOH/g oder 200 bis 400 mg KOH/g oder 300 bis 400 mg KOH/g eingestellt werden.

[0014] In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Mischung in Schritt b) auf eine

Basenzahl (TBN) im Bereich von 50 bis 450 mg KOH/g, vorzugsweise 70 bis 350 mg KOH/g oder 100 bis 250 mg KOH/g, insbesondere 80 bis 220 mg KOH/g, eingestellt wird. Alternativ kann die Basenzahl der Mischung in Schritt b) auch auf eine TBN im Bereich von 100 bis 450 mg KOH/g oder 200 bis 450 mg KOH/g oder 300 bis 450 mg KOH/g oder 350 bis 450 mg KOH/g oder 50 bis 300 mg KOH/g oder 100 bis 300 mg KOH/g oder 200 bis 300 mg KOH/g oder 150 bis 250 mg KOH/g eingestellt werden.

[0015] In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Mischung in Schritt a) auf eine Temperatur im Bereich von 35°C bis 85°C oder 45°C bis 60°C, insbesondere 40°C bis 82°C, erwärmt wird. Alternativ kann die Mischung in Schritt a) auch auf eine Temperatur im Bereich von 45°C bis 85°C oder 55°C bis 85°C oder 65°C bis 85°C oder 75°C bis 85°C oder 40°C bis 70°C oder 50°C bis 70 °C oder 60°C bis 70 °C oder 50°C bis 80°C oder 55°C bis 75°C erwärmt werden.

[0016] In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Mischung in Schritt b) auf eine Temperatur im Bereich von 87°C bis 102°C oder 85°C bis 100°C, insbesondere 88°C bis 99°C, erhitzt wird. Alternativ kann die Mischung in Schritt b) auch auf eine Temperatur im Bereich von 90°C bis 102°C oder 95°C bis 102°C oder 87°C bis 100°C oder 90°C bis 100°C erhitzt werden.

[0017] In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Mischung in Schritt c) auf eine Temperatur im Bereich von 100°C bis 180°C oder 110°C bis 170°C, insbesondere 125°C bis 160°C, erhitzt wird. Alternativ kann die Mischung in Schritt c) auch auf eine Temperatur im Bereich von 120°C bis 180°C oder 130°C bis 180°C oder 140°C bis 180°C oder 150°C bis 180°C oder 160°C bis 180°C oder 150°C bis 170°C oder 100°C bis 160°C oder 110°C bis 160°C oder 120°C bis 160°C oder 130°C bis 160°C oder 140°C bis 160°C oder 170°C bis 180°C erhitzt werden.

[0018] In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist ferner vorgesehen, dass der Wassergehalt der Mischung in Schritt b) auf einen Anteil im Bereich von 5 Gew.-% bis 18 Gew.-%, insbesondere 7 Gew.-% bis 15 Gew.-%, eingestellt wird. Alternativ kann der Wassergehalt der Mischung in Schritt b) auch auf einen Anteil im Bereich von 5 bis 15 Gew.-% oder 10 bis 15 Gew.-% oder 7 bis 18 Gew.-% oder 10 bis 18 Gew.-% oder 9 bis 13 Gew.-% eingestellt werden.

[0019] Um die Basizität des Reaktionsgemisches in Schritt b) auf eine gewünschte TBN einzustellen, kann der Mischung Calciumhydroxid und/oder mindestens eine Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonsäure, wobei mindestens eine Alkylgruppe eine (C3-C30)-Alkylgruppe ist, und/oder mindestens eine Ester-Zusammensetzung, wobei die Ester-Zusammensetzung mindestens einen Ester umfasst, beigemischt werden. Darüber hinaus kann durch die Zugabe eines oder mehrerer der genannten Substanzen die Umwandlung von der Vaterit-Form zur Calcit-Form bezüglich der Vollständigkeit der Umwandlung positiv beeinflusst werden.

[0020] Zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften des erfindungsgemäßen Schmiermittels können dem Reaktionsgemisch zusätzlich Hilfsstoffe und/oder Additive beigemischt werden. Beispielsweise kann, vorzugsweise in Schritt b), Essigsäure zugegeben werden, um ggf. die gewünschte Basizität einzustellen und durch das entstehende Calciumacetat eine Erhöhung des Tropfpunktes zu erreichen. Ferner kann, vorzugsweise nach der Umwandlung in die Calcit-Form, 12-Hydroxystearinsäure beigemischt werden, um das Schmiermittel hinsichtlich seiner hydrophoben Eigenschaften zu optimieren, d. h. dessen Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser zu erhöhen. Um den Korrosionsschutz des Schmiermittels weiter zu verbessern können ferner beispielsweise phenolische Antioxidantien (z. B. Irganox® L 107, BASF), aminische Antioxidantien (z. B. Irganox® L 57, BASF) und/oder Dimercaptiothiadiazolderivate (ADDITIN® RC 8213 (Lanxess)) zugegeben werden. Grundsätzlich können alle gängigen Additive, die die Konsistenz und Eigenschaften des erfindungsgemäßen Schmiermittels verbessern, zugegeben werden.

[0021] Die Erfindung betrifft ferner ein Schmiermittel, das mittels des oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt wurde. Das erfindungsgemäße Schmiermittel enthält keinerlei Mineralöl und ist daher gemäß den Anforderungen des OECD-301-Testverfahrens leicht biologisch abbaubar. Darüber hinaus ist es im Gegensatz zu mineralöhlhaltigen Schmierfetten auch bei sehr niedrigen Temperaturen (-10°C bis -20°C) noch fließfähig und hat ferner ein höheres Druckaufnahmevermögen.

[0022] Bei der mindestens einen Alkylgruppe des Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonats kann es sich um lineare, verzweigte und/oder zyklische Alkylgruppen handeln. In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist dabei vorgesehen, dass mindestens eine Alkylgruppe des Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonats eine (C10-C18)-Alkylgruppe ist.

[0023] Die Ester-Zusammensetzung kann beispielsweise einen synthetischen Ester und/oder einen nativen (organischen) Ester umfassen. Als Ester kommen beispielsweise Mono- und Dicarbonsäureester, Polyolester und Komplexester, aber auch native Esteröle wie z. B. Rapsöl in Frage. Die Ester-Zusammensetzung kann dabei aus einem Ester oder einem Gemisch zweier oder mehrerer unterschiedlicher Ester bestehen. Vorzugsweise sollte die Ester-Zusammensetzung eine Viskosität im Bereich von 2 mm²/s bis 1.200 mm²/s, vorzugsweise 10 mm²/s bis 500 mm²/s, aufweisen.

[0024] Das erfindungsgemäße Schmiermittel kann zusätzlich mindestens ein Additiv umfassen. Als Additive können beispielsweise phenolische Antioxidantien (z. B. Irganox® L 107, BASF), aminische Antioxidantien (z. B. Irganox® L 57, BASF) und/oder Dimercaptiothiadiazolderivate (ADDITIN® RC 8213 (Lanxess)) enthalten sein.

[0025] Eine beispielhafte Zusammensetzung einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schmiermittels ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

Bestandteile:	Typischer prozentualer Anteil:
Synthetischer Ester	60
Alkyl(C10 - C18)benzolsulfonat, Calciumsalz	16
Calcium-12-hydroxystearat	9
Calciumacetat	1
Calciumcarbonat	12
Irganox® L 57	0,5
Irganox® L 107	0,5
ADDITIN® RC 8213	1

[0026] Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Abbildungen und den nachfolgenden Beispielen, die beispielhafte und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung zeigen.

Kurze Beschreibung der Abbildungen

[0027]

Figur 1 zeigt die Entstehung von überbasischem Calciumsulfonat, wobei zunächst Calciumcarbonat-Mizellen aus Calciumhydroxid, Calciumoxid und CO₂ entstehen, an die sich dann Alkylbenzolsulfonate mit ihren polaren Gruppen anlagern. Die unpolaren (lipophilen) Alkylreste sind dabei nach außen gerichtet und umgeben somit die CaCO₃-Mizellen, so dass diese vollständig in einem Basisöl (Ester-Zusammensetzung) dispergiert werden können.

Figur 2 zeigt die Struktur von überbasischem Calciumsulfonat nach Zugabe von Ca(OH)₂.

Figur 3 zeigt die Struktur einer Mischung aus überbasischem Calciumsulfonat, Ca(OH)₂, Benzoesulfonsäure (di- oder mono-Alkyl, C10 - C18) und Essigsäure.

Beschreibung beispielhafter und bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung

[0028] Die folgenden Beispiele repräsentieren beispielhafte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei hier beschriebene oder gezeigte Merkmale einzeln oder in beliebiger Kombination miteinander einen Gegenstand der Erfindung darstellen können, sofern sich aus dem Kontext der obigen Beschreibung nichts eindeutig Gegenteiliges ergibt.

Beispiel 1:

[0029] 284 g Benzoesulfonsäure C10-18-alkyl-Derivat werden in 500 g Bis(2-ethylhexyl)sebacat (V40: 10 mm²/s) gelöst. Anschließend werden 10 g Calciumhydroxid zugefügt und für 30 min bei 50 °C gerührt. Dann werden 133 g Calciumoxid und 115 g Ca(OH)₂ zugesetzt und die Mischung durch weiteres Rühren homogenisiert. Nachfolgend wird die Temperatur auf 60 °C gesteigert. Dann werden 110 ml Wasser zugegeben und Kohlendioxid durch die Mischung geleitet. Das Gemisch besitzt nun eine TBN von 367 mg KOH/g. Danach werden 300 g Bis(2-ethylhexyl)sebacat, 200 g Benzoesulfonsäure C10-18-alkyl-Derivat und 120 g Wasser zum Ansatz gegeben. Der Ansatz wird auf 99 °C aufgeheizt. Nach erfolgter Umwandlung des Calciumcarbonats von der Vaterit- in die Calcite-Form wird der Ansatz bei 110 °C entwässert. Die TBN liegt nun bei 162 mg KOH/g. Anschließend wird der Ansatz auf 160 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten. Nach dem Erkalten besitzt das Fett eine Konsistenz (gemäß ASTM D217) von 331 mm/10 nach 60 Doppelhüben. Weitere technische Daten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 2:

[0030] 280 g Benzoesulfonsäure C10-14-alkyl-Derivat werden in 700 g eines Komplexeesters (Fettsäuren, C18-unge-sättigt, dimerisiert, Polymer mit 2-Ethylhexanol und Neopentylglykol) (V40: 110,5 mm²/s) gelöst. Anschließend werden 11 g Calciumhydroxid zugefügt und für 45 Minuten bei 50 °C gerührt. Dann werden 151 g Calciumoxid und 151 g Ca(OH)₂ zugesetzt und die Mischung durch weiteres Rühren homogenisiert. Nachfolgend wird die Temperatur auf 82 °C gesteigert.

Dann werden 130 g Wasser zugegeben und Kohlendioxid durch die Mischung geleitet. Das Gemisch besitzt nun eine TBN von 399 mg KOH/g. Danach werden 300 g Komplexeester (Fettsäuren, C18-ungesättigt, dimerisiert, Polymer mit 2-Ethylhexanol und Neopentylglykol), 220 g Benzoessulfonsäure C10-14-alkyl, 21 g Essigsäure, 72 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 180 g Wasser zum Ansatz gegeben. Der Ansatz wird auf 92 °C aufgeheizt. Nach erfolgter Umwandlung des Calciumcarbonats von der Vaterit- in die Calcite-Form wird der Ansatz bei 110 °C entwässert. Die TBN liegt nun bei 220 mg KOH/g. Anschließend wird der Ansatz auf 160 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten. Nach dem Erkalten besitzt das Fett eine Konsistenz (gemäß ASTM D217) von 292 mm/10 nach 60 Doppelhüben. Weitere technische Daten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 3:

[0031] 280 g Benzoessulfonsäure C10-14-alkyl-Derivat werden in 500 g Neopentylglykoldiisostearat (gesättigter Ester) (V40: 48 mm²/s) gelöst. Anschließend werden 11 g Calciumhydroxid zugefügt und für 45 Minuten bei 50 °C gerührt. Dann werden 151 g Calciumoxid und 131 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugesetzt und die Mischung durch weiteres Rühren homogenisiert. Nachfolgend wird die Temperatur auf 62 °C gesteigert. Dann werden 130 ml Wasser zugegeben und Kohlendioxid durch die Mischung geleitet. Das Gemisch besitzt nun eine TBN von 369 mg KOH/g. Danach werden 300 g Neopentylglykoldiisostearat (gesättigter Ester, 243 g Benzoessulfonsäure C10-14-alkyl, 21 g Essigsäure, 72 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 65 g Wasser zum Ansatz gegeben. Der Ansatz wird auf 92 °C aufgeheizt. Nach erfolgter Umwandlung des Calciumcarbonats von der Vaterit- in die Calcite-Form wird der Ansatz bei 110 °C entwässert. Die TBN liegt nun bei 188 mg KOH/g. Anschließend wird der Ansatz auf 160 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten. Nach dem Erkalten besitzt das Fett eine Konsistenz (gemäß ASTM D217) von 272 mm/10 nach 60 Doppelhüben. Weitere technische Daten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 4:

[0032] 260 g Benzoessulfonsäure C10-18-alkyl werden in 1000 g Komplexeester (Pentaerythritol-sebacinsäure-Iso-stearinsäure Copolymer) (V40: 1200 mm²/s) gelöst. Anschließend werden 9 g Calciumhydroxid zugefügt und für 30 min bei 50 °C gerührt. Dann werden 101 g Calciumoxid und 104 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugesetzt und die Mischung durch weiteres Rühren homogenisiert. Nachfolgend wird die Temperatur auf 60 °C gesteigert. Dann werden 130 ml Wasser zugegeben und Kohlendioxid durch die Mischung geleitet. Das Gemisch besitzt eine TBN von 335 mg KOH/g eingestellt. Danach werden 400 g Bis(2-ethylhexyl)sebacat (V40: 12,5 mm²/s), 270 g Benzoessulfonsäure C10-14-alkyl, 75 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 195 g Wasser zum Ansatz gegeben. Der Ansatz wird auf 92 °C aufgeheizt. Nach erfolgter Umwandlung des Calciumcarbonats von der Vaterit- in die Calcite-Form wird 150 g 12-Hydroxystearinsäure zugesetzt und der Ansatz bei 110 °C entwässert. Die TBN liegt nun bei 159 mg KOH/g. Anschließend wird der Ansatz auf 160 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten. Nach dem Erkalten besitzt das Fett eine Konsistenz (gemäß ASTM D217) von 261 mm/10 nach 60 Doppelhüben. Weitere technische Daten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 5:

[0033] 300 g Benzoessulfonsäure C10-18-alkyl werden in 550 g Trimethylolpropantrioleat (V40: 46 mm²/s) gelöst. Dann werden 120 g Calciumoxid und 100 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugesetzt und die Mischung durch weiteres Rühren homogenisiert. Nachfolgend wird die Temperatur auf 60 °C gesteigert. Dann werden 80 ml Wasser zugegeben und Kohlendioxid durch die Mischung geleitet. Das Gemisch besitzt nun eine TBN von 297 mg KOH/g. Danach werden 280 g Trimethylolpropantriroleat, 280 g Benzoessulfonsäure C10-14-alkyl, 72 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 75 g Wasser zum Ansatz gegeben. Der Ansatz wird auf 92 °C aufgeheizt. Nach erfolgter Umwandlung des Calciumcarbonats von der Vaterit- in die Calcite-Form wird der Ansatz bei 110 °C entwässert. Die TBN liegt nun bei 180 mg KOH/g. Anschließend wird der Ansatz auf 150 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur eine halbe Stunde gehalten. Nach dem Erkalten besitzt das Fett eine Konsistenz (gemäß ASTM D217) von 299 mm/10 nach 60 Doppelhüben. Weitere technische Daten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 6:

[0034] 310 g Benzoessulfonsäure C8-C22-alkyl werden in 550 g Trimethylolpropantriroleat (V40: 46 mm²/s) gelöst. Dann werden 120 g Calciumoxid und 100 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugesetzt und die Mischung durch weiteres Rühren homogenisiert. Nachfolgend wird die Temperatur auf 60 °C gesteigert. Dann werden 80 ml Wasser zugegeben und Kohlendioxid durch die Mischung geleitet. Das Gemisch besitzt nun eine TBN von 297 mg KOH/g. Danach werden 280 g Trimethylolpropantriroleat, 254 g Benzoessulfonsäure C8-C22-alkyl, 75 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 25 g Essigsäure und 70 g Wasser zum Ansatz gegeben. Der Ansatz wird auf 92 °C aufgeheizt. Nach erfolgter Umwandlung des Calciumcarbonats von der Vaterit- in die Calcite-Form wird der Ansatz bei 110 °C entwässert und 100 g Capronsäure zugesetzt. Die TBN liegt nun bei 161 mg KOH/g.

Anschließend wird der Ansatz auf 150 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur eine halbe Stunde gehalten. Nach dem Erkalten besitzt das Fett eine Konsistenz (gemäß ASTM D217) von 287 mm/10 nach 60 Doppelhüben. Weitere technische Daten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 7:

[0035] 322 g Benzoessulfonsäure C10-18-alkyl werden in 600 g Rapsöl (V40: 35 mm²/s) gelöst. Dann werden 140 g Calciumoxid und 80 g Ca(OH)₂ zugesetzt und die Mischung durch weiteres Rühren homogenisiert. Nachfolgend wird die Temperatur auf 40 °C gesteigert. Dann werden 62 ml Wasser zugegeben und Kohlendioxid durch die Mischung geleitet. Das Gemisch besitzt nun eine TBN von 211 mg KOH/g. Danach werden 240 g Rapsöl (V40: 35 mm²/s), 288 g Benzoessulfonsäure C10-14-alkyl, 24 g Essigsäure, 70 g Ca(OH)₂ und 49 g Wasser zum Ansatz gegeben. Der Ansatz wird auf 88 °C aufgeheizt. Nach erfolgter Umwandlung des Calciumcarbonats von der Vaterit- in die Calcite-Form wird 167 g 12-Hydroxystearinsäure zugesetzt und der Ansatz bei 110 °C entwässert. Die TBN liegt nun bei 80 mg KOH/g. Anschließend wird der Ansatz auf 125 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 15 Minuten gehalten. Nach dem Erkalten besitzt das Fett eine Konsistenz (gemäß ASTM D217) von 299 mm/10 nach 60 Doppelhüben. Weitere technische Daten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2:

	Eindringtiefe (ASTM D217) [mm/10]	Tropfpunkt (IP 396) [°C]	Resistenz gegen Sprühwasser (ASTM D 4049) [%]
Beispiel 1	331	222	97
Beispiel 2	292	299	81
Beispiel 3	272	280	87
Beispiel 4	261	244	52
Beispiel 5	299	224	93
Beispiel 6	287	287	81
Beispiel 7	299	288	78

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels, welches die folgenden Schritte umfasst:

a) Darstellung eines überbasischen Calciumsulfonats, die folgende Schritte umfasst:

- Lösen mindestens einer Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonsäure, wobei mindestens eine Alkylgruppe eine (C3-C30)-Alkylgruppe ist, in mindestens einer Ester-Zusammensetzung, wobei die Ester-Zusammensetzung mindestens einen Ester umfasst;
- Beimischen von Calciumhydroxid und Calciumoxid;
- Erwärmen der Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 30°C bis 90°C und Einleiten von Kohlendioxid in die Mischung, wobei die Mischung auf eine Basenzahl (TBN) von maximal 550 mg KOH/g eingestellt wird;

b) Umwandlung des überbasischen Calciumsulfonats von der Vaterit-Form in die Calcit-Form, die folgende Schritte umfasst:

- Einstellen der Mischung auf einen Wassergehalt im Bereich von 2 Gew.-% bis Gew.-20%;
- Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 80°C bis 105°C, wobei die Mischung auf eine Basenzahl von maximal 450 mg KOH/g eingestellt wird; und

c) Herstellen eines Calciumsulfonatfettes durch Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 90°C bis 200°C.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Alkylgruppe der Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonsäure eine (C10-C18)-Alkylgruppe ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung in Schritt a) auf eine Basenzahl im Bereich von 150 bis 550 mg KOH/g, vorzugsweise 210 bis 450 mg KOH/g oder 320 bis 420 mg KOH/g, insbesondere 211 bis 399 mg KOH/g, eingestellt wird.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung in Schritt b) auf eine Basenzahl im Bereich von 50 bis 450 mg KOH/g, vorzugsweise 70 bis 350 mg KOH/g oder 100 bis 250 mg KOH/g, insbesondere 80 bis 220 mg KOH/g, eingestellt wird.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung in Schritt a) auf eine Temperatur im Bereich von 35°C bis 85°C oder 45°C bis 60°C, insbesondere 40°C bis 82°C, erwärmt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung in Schritt b) auf eine Temperatur im Bereich von 87°C bis 102°C oder 85°C bis 100°C, insbesondere 88°C bis 99°C, erhitzt wird.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung in Schritt c) auf eine Temperatur im Bereich von 100°C bis 180°C oder 110°C bis 170°C, insbesondere 125°C bis 160°C, erhitzt wird.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wassergehalt der Mischung in Schritt b) auf einen Anteil im Bereich von 5 Gew.-% bis 18 Gew.-%, insbesondere 7 Gew.-% bis 15 Gew.-%, eingestellt wird.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mischung in Schritt b) Calciumhydroxid und/oder mindestens eine Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonsäure, wobei mindestens eine Alkylgruppe eine (C3-C30)-Alkylgruppe ist, und/oder mindestens eine Ester-Zusammensetzung, wobei die Ester-Zusammensetzung mindestens einen Ester umfasst, beigemischt wird/werden.
10. Schmiermittel hergestellt in dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

Claims

1. Method for producing a lubricant comprising the following steps:

a) Preparing an overbased calcium sulphonate, comprising the following steps:

- Dissolving at least one mono-, di- or tri-alkylbenzenesulfonic acid, wherein at least one alkyl group is a (C3-C30) alkyl group, in at least one ester composition, wherein the ester composition comprises at least one ester;
- Admixing calcium hydroxide and calcium oxide;
- Heating the mixture to a temperature in the range from 30°C to 90°C and introducing carbon dioxide into the mixture, wherein the mixture is adjusted to a base number (TBN) of at most 550 mg KOH/g;

b) Conversion of the overbased calcium sulphonate from the vaterite form to the calcite form, which comprises the following steps:

- Adjusting the mixture to a water content in the range from 2 wt.-% to wt.-20%;
- Heating the mixture to a temperature in the range from 80°C to 105°C, wherein the mixture is adjusted to a base number of at most 450 mg KOH/g; and

c) Preparing a calcium sulphonate fat by heating the mixture to a temperature in the range from 90°C to 200°C.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** at least one alkyl group of the mono-, di- or tri-alkylbenzenesulphonic acid is a (C10-C18)-alkyl group.
3. Method according to claim 1 or 2, **characterised in that** the mixture is adjusted in step a) to a base number in the range from 150 to 550 mg KOH/g, preferably 210 to 450 mg KOH/g or 320 to 420 mg KOH/g, in particular 211 to 399 mg KOH/g.

4. Method according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the mixture is adjusted in step b) to a base number in the range from 50 to 450 mg KOH/g, preferably 70 to 350 mg KOH/g or 100 to 250 mg KOH/g, in particular 80 to 220 mg KOH/g.
5. Method according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the mixture is heated in step a) to a temperature in the range from 35°C to 85°C or 45°C to 60°C, in particular 40°C to 82°C.
6. Method according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the mixture is heated in step b) to a temperature in the range from 87°C to 102°C or 85°C to 100°C, in particular 88°C to 99°C.
7. Method according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the mixture is heated in step c) to a temperature in the range from 100°C to 180°C or 110°C to 170°C, in particular 125°C to 160°C.
8. Method according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the water content of the mixture is adjusted in step b) to a proportion in the range from 5% by weight to 18% by weight, in particular 7% by weight to 15% by weight.
9. Method according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** calcium hydroxide and/or at least one mono-, di- or tri-alkylbenzenesulfonic acid, wherein at least one alkyl group is a (C3-C30)-alkyl group, and/or at least one ester composition, wherein the ester composition comprises at least one ester, is/are admixed to the mixture in step b).
10. Lubricant produced in the method according to any one of claims 1 to 9.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un lubrifiant, comprenant les étapes suivantes:

a) Préparation d'un sulfonate de calcium surbasique, qui comprend les étapes suivantes:

- Dissolution d'au moins un acide mono-, di- ou tri-alkylbenzènesulfonique, dans lequel au moins un groupe alkyle est un groupe alkyle en C3-C30, dans au moins une composition d'ester, dans laquelle la composition d'ester comprend au moins un ester;
- Ajouter de l'hydroxyde de calcium et de l'oxyde de calcium;
- Chauffer le mélange à une température comprise entre 30°C et 90°C et introduire du dioxyde de carbone dans le mélange, le mélange étant ajusté à un indice de basicité (TBN) de 550 mg de KOH/g au maximum;

b) Conversion du sulfonate de calcium surbasique de la forme vaterite à la forme calcite, qui comprend les étapes suivantes:

- Ajustement du mélange à une teneur en eau comprise entre 2 % et -20 % en poids;
- Chauffer le mélange à une température comprise entre 80°C et 105°C, le mélange étant ajusté à un indice de base de 450 mg de KOH/g au maximum; et

c) Préparation d'une graisse de sulfonate de calcium par chauffage du mélange à une température comprise entre 90°C et 200°C.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**au moins un groupe alkyle de l'acide mono-, di- ou tri-alkylbenzènesulfonique est un groupe alkyle (C10-C18).
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le mélange est ajusté à l'étape a) à un indice de base dans la plage de 150 à 550 mg KOH/g, de préférence 210 à 450 mg KOH/g ou 320 à 420 mg KOH/g, en particulier 211 à 399 mg KOH/g.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le mélange est ajusté à l'étape b) à un indice de base dans la plage de 50 à 450 mg KOH/g, de préférence 70 à 350 mg KOH/g ou 100 à 250 mg KOH/g, en particulier 80 à 220 mg KOH/g.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le mélange est chauffé à l'étape a) à

EP 3 902 896 B1

une température comprise dans la plage de 35°C à 85°C ou de 45°C à 60°C, en particulier de 40°C à 82°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le mélange est chauffé à l'étape b) à une température comprise entre 87°C et 102°C ou entre 85°C et 100°C, en particulier entre 88°C et 99°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le mélange est chauffé à l'étape c) à une température comprise entre 100°C et 180°C ou entre 110°C et 170°C, en particulier entre 125°C et 160°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la teneur en eau du mélange est ajustée à l'étape b) à une proportion comprise dans la plage de 5 % à 18 % en poids, en particulier de 7 % à 15 % en poids.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'on ajoute au mélange à l'étape b) de l'hydroxyde de calcium et/ou au moins un acide mono-, di- ou tri-alkylbenzènesulfonique, dans lequel au moins un groupe alkyle est un groupe alkyle en C3-C30, et/ou au moins une composition d'ester, dans lequel la composition d'ester comprend au moins un ester.

10. Lubrifiant préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

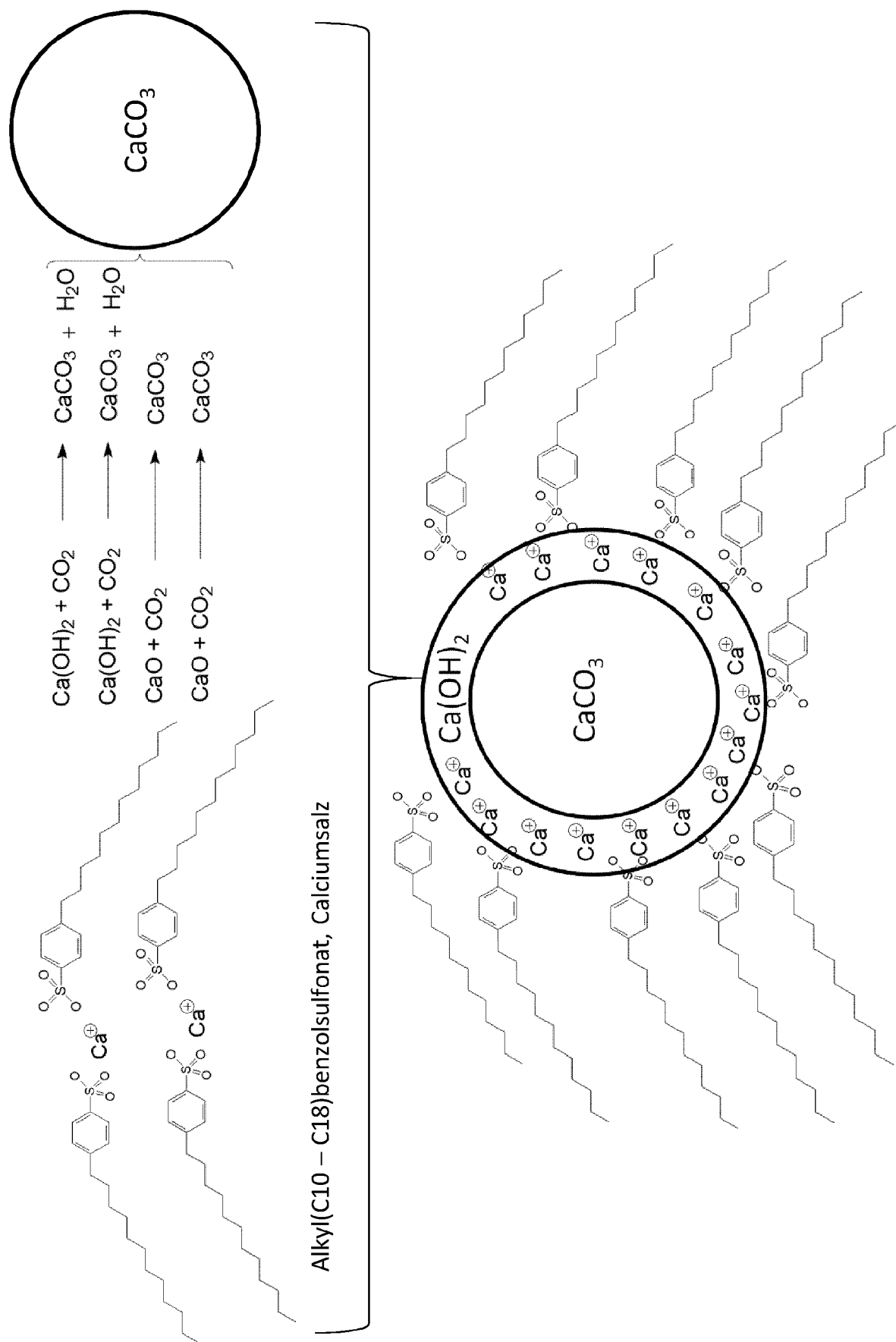
FIG. 1

FIG. 2

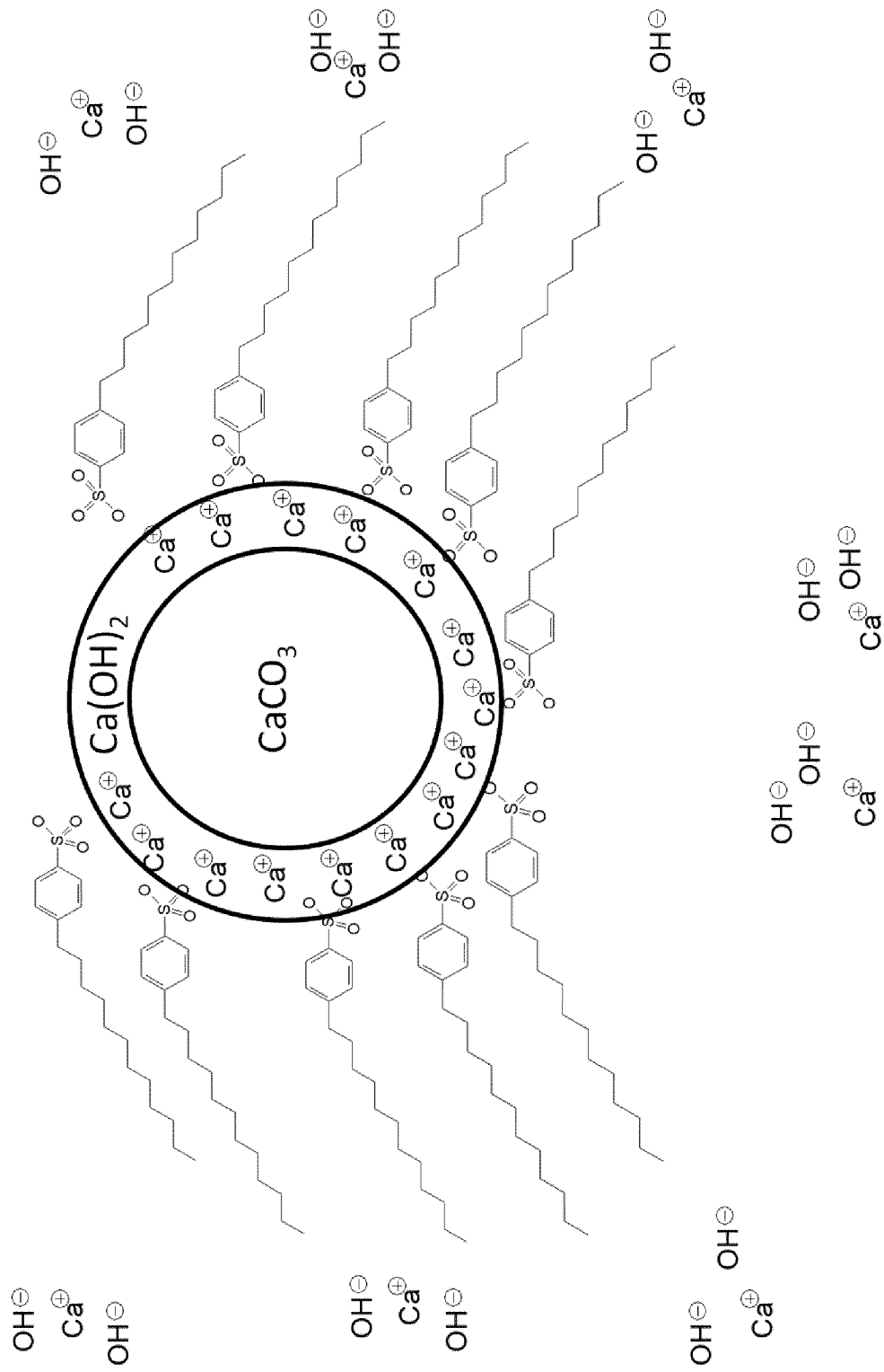
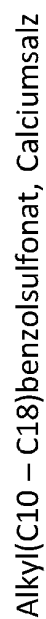
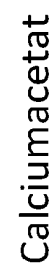
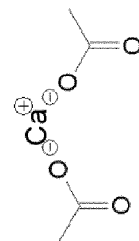
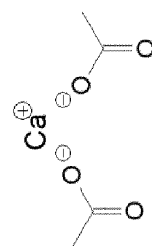
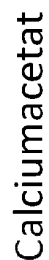
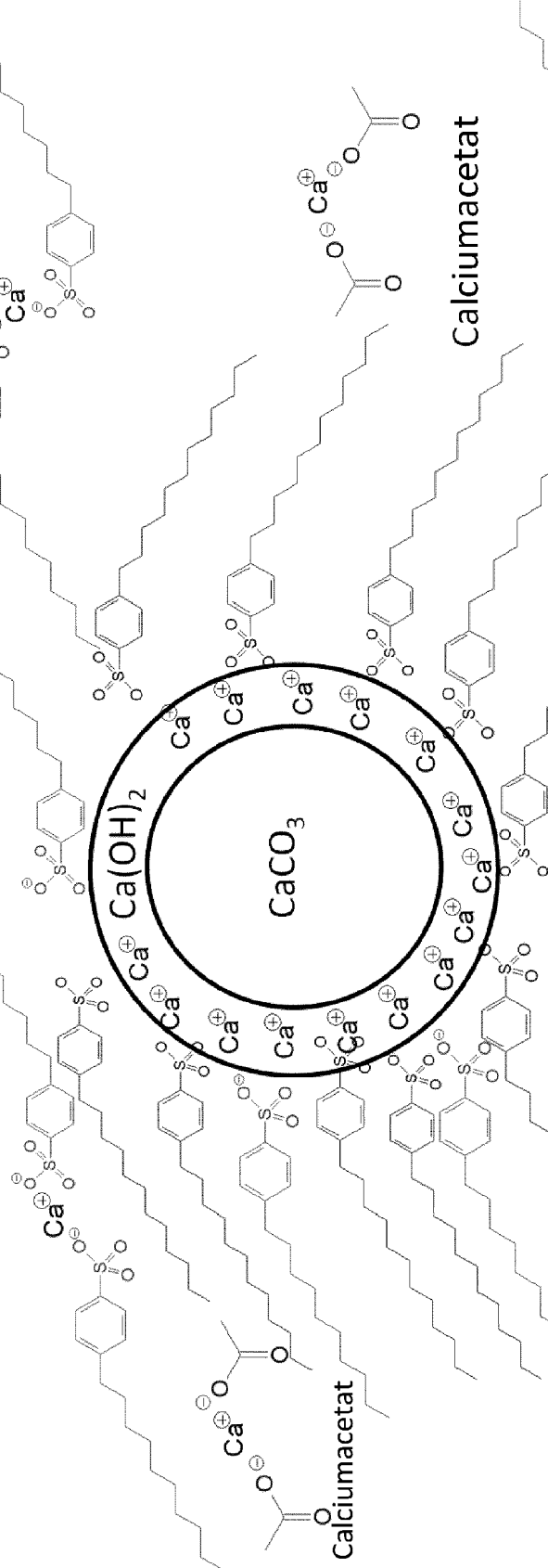
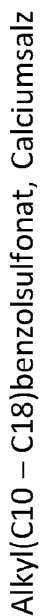
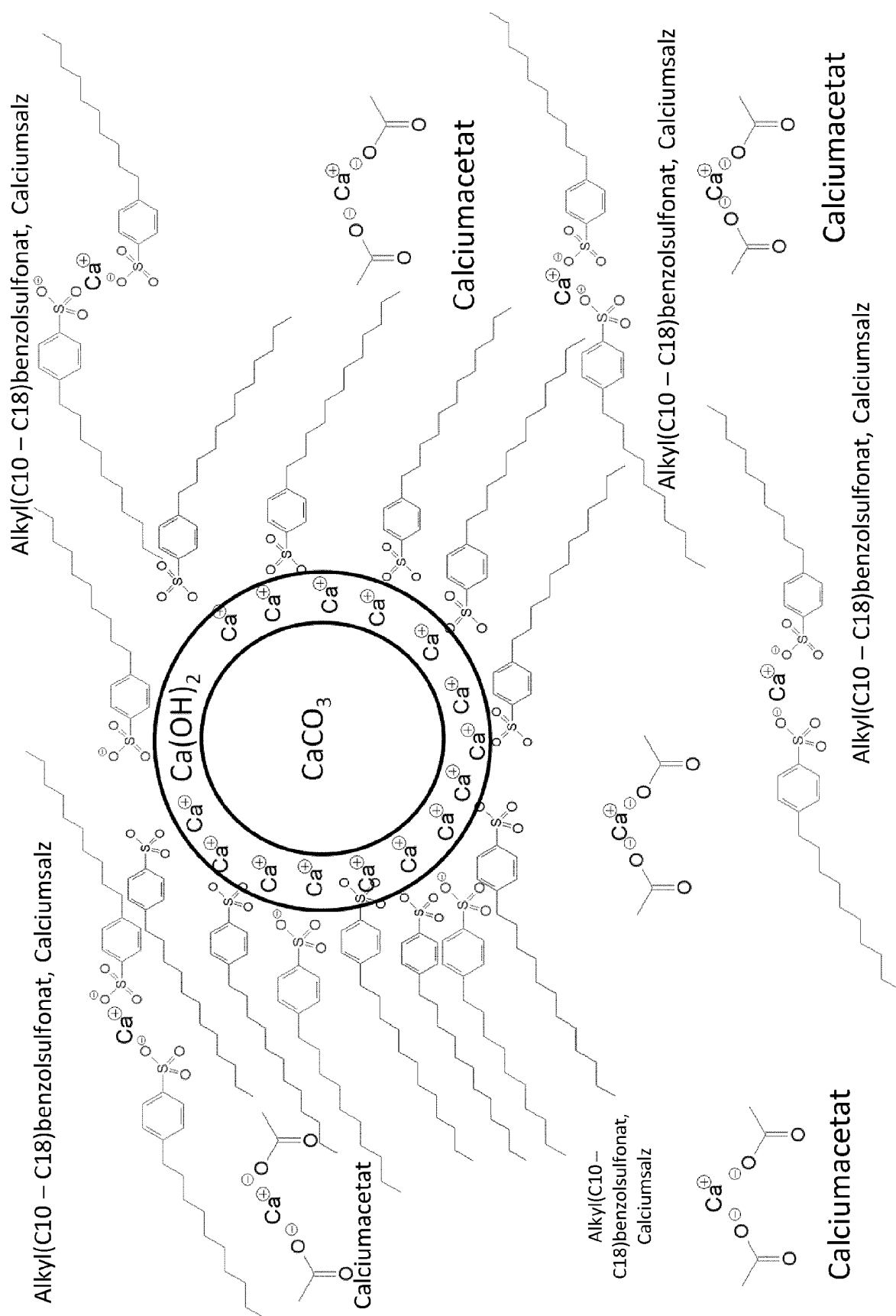


FIG. 3



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2004106474 A1 [0005]
- DE 2225714 A1 [0006]