

Mineralölfreies Schmiermittel und Verfahren zur Herstellung eines mineralölfreien Schmiermittels

Hintergrund der Erfindung

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 und ein Schmiermittel, das mindestens eine Ester-Zusammensetzung, Calciumcarbonat und mindestens ein überbasisches Alkylbenzolsulfonat umfasst.

Stand der Technik

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 Komplexeester. 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.

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.

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.

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.

Beschreibung der Erfindung

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.

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 Calciumsulfonattettes durch Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 90°C bis 200°C.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

Die Aufgabe wird darüber hinaus durch ein mineralölfreies Schmiermittel gelöst, das mindestens eine Ester-Zusammensetzung, die mindestens einen Ester umfasst, Calciumcarbonat und mindestens ein überbasisches Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonat umfasst, wobei mindestens eine Alkylgruppe des Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonat eine (C3-C30)-Alkylgruppe ist. Das erfindungsgemäße Schmiermittel ist mineralölfrei und enthält als Ölkomponente ausschließlich Ester, so dass es gemäß den Anforderungen des OECD-301-Testverfahrens leicht biologisch abbaubar ist. Da anstelle von Mineralöl ausschließlich Ester als Ölbestandteil enthalten sind, ist das erfindungsgemäße Schmiermittel auch bei sehr niedrigen Temperaturen (-10°C bis -20°C) noch fließfähig und hat ferner ein sehr

hohes Druckaufnahmevermögen.

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.

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.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass das mineralölfreie Schmiermittel 30 Gew.-% bis 80 Gew.-% der Ester-Zusammensetzung, 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Calciumcarbonat und 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% des überbasischen Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonats umfasst.

In besonders vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass das mineralölfreie Schmiermittel 50 Gew.-% bis 65 Gew.-% der Ester-Zusammensetzung, 10 Gew.-% bis 15 Gew.-% Calciumcarbonat und 12 Gew.-% bis 20 Gew.-% des überbasischen Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonats umfasst.

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 Dimercaptothiadiazole (ADDITIN® RC 8213 (Lanxess)) enthalten sein.

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

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

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, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Benzoesulfonsäure (di- oder mono-Alkyl, C10 – C18) und Essigsäure.

Beschreibung beispielhafter und bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung

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:

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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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:

280 g Benzoesulfonsäure C10-14-alkyl-Derivat werden in 700 g eines Komplexesters (Fettsäuren, C18-ungesättigt, 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 Komplexester (Fettsäuren, C18-ungesättigt, dimerisiert, Polymer mit 2-Ethylhexanol und Neopentylglykol), 220 g Benzoesulfonsäure C10-14-alkyl, 21 g Essigsäure, 72 g Ca(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:

280 g Benzoesulfonsäure C10-14-alkyl-Derivat werden in 500 g Neopentylglykoldiisostearat (gesättigter Ester) (V_{40} : 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 Ca(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 Benzoesulfonsäure C10-14-alkyl, 21 g Essigsäure, 72 g Ca(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:

260 g Benzoesulfonsäure C10-18-alkyl werden in 1000 g Komplexester (Pentaerythritol-sebacinsäure-Isostearinsäure Copolymer) (V_{40} : 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 Benzoesulfonsäure 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:

300 g Benzoesulfonsäure 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 Trimethylolpropantrioleat, 280 g Benzoesulfonsäure 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:

310 g Benzoesulfonsäure C8-C22-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 Trimethylolpropantrioleat, 254 g Benzoesulfonsäure C8-C22-alkyl, 75 g Ca(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:

322 g Benzoesulfonsäure 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 Benzoesulfonsäure 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 Ester-Zusammensetzung einen synthetischen Ester und/oder einen nativen Ester umfasst, wobei die Ester-Zusammensetzung eine Viskosität im Bereich von 2 mm²/s bis 1.200 mm²/s, vorzugsweise 10 mm²/s bis 500 mm²/s, aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 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. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, 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.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, 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.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, 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.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 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.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, 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.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 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.

11. Schmiermittel hergestellt in dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
12. Mineralölfreies Schmiermittel, das mindestens eine Ester-Zusammensetzung, die mindestens einen Ester umfasst, Calciumcarbonat und mindestens ein überbasisches Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonat umfasst, wobei mindestens eine Alkylgruppe des Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonats eine (C3-C30)-Alkylgruppe ist.
13. Schmiermittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es 30 Gew.-% bis 80 Gew.-% der Ester-Zusammensetzung, 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Calciumcarbonat und 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% des überbasischen Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonats umfasst.
14. Schmiermittel nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass 50 Gew.-% bis 65 Gew.-% der Ester-Zusammensetzung, 10 Gew.-% bis 15 Gew.-% Calciumcarbonat und 12 Gew.-% bis 20 Gew.-% des überbasischen Mono-, Di- oder Tri-Alkylbenzolsulfonats umfasst.