



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **270 636 A3**

4(51) C 10 M 177/00
C 10 M 129/08
C 10 M 117/02
C 10 N 70:00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 10 M / 299 065 4	(22)	02.01.87	(45)	09.08.89
(71)	VEB Hydrierwerk Zeitz, Zeitz 2, 4900, DD				
(72)	Abel, Wulf-Dietrich, Dipl.-Chem.; Schulze, Hans-Joachim, Dipl.-Ing.; Soeder, Erich; Zielke, Erika, DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von fließfähigen, graphitfreien, glykolhaltigen Weichenschmierfetten				

(55) konsistentes Schmierfett, Fließfett, Sommerfett, Mineralölbasis, Glykol, EP-Zusatz, Korrosionsinhibitor, graphitfrei, Eisenbahnweichen, Kriechfähigkeit

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von fließfähigen, graphitfreien, glykolhaltigen Weichenschmierfetten auf Mineralölbasis mit einem Seifeneindickor. Das Verfahren ist im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß bei Vorhandensein einer Kalziumseife bei Temperaturen von max. 110° eine Teilverseifung erfolgt und während der Abkühlungsphase in einer bestimmten Reihenfolge und bestimmten Temperaturbereichen weitere Zusätze hinzugefügt werden. Das erhaltene Fertigprodukt ist ein weiches, fließfähiges, graphitfreies Weichenschmierfett mit sehr guter Kriechwirkung und verlängerter Haltbarkeit auf der Schmierstelle. Es ist als Sommerfett zur Weichenschmierung einsetzbar und kann bis -8° verwendet werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von fließfähigen, graphitfreien, glykolhaltigen Weichenschmierfetten durch Vermischen von Fettsäuren der Kettenlänge C22 bis C28, entsprechend einem Seifengehalt von maximal 6,5 Ma.-% im Fertigprodukt, mit 28 bis 35 Ma.-%, bezogen auf das Fertigprodukt, eines Mineralöles im Viskositätsbereich von 45 bis 55 mm²/s⁻¹ bei 50°C, Verseifen der im Gemisch enthaltenen Fettsäuren mit Natronlauge bei gleichzeitigem Erwärmen auf 80 bis 90°C, gegebenenfalls Hinzufügen von 20 bis 30 Ma.-% weiteren Mineralöls, Zugabe von 1,5 bis 2,5 Ma.-% Calciumstearat in der Wärme, Zugabe während der Abkühlphase, unter 100°C beginnend, von 4 bis 5,5 Ma.-% Triethanolamin, anschließend 1,5 bis 2,5 Ma.-% einer 45- bis 55%igen öligen Lösung von Zinkalkyldithiophosphat und danach ein Glykolgemisch aus 20 bis 40 Ma.-% 1.3-Butylenglykol und 80 bis 60 Ma.-% Oktandiolisomerengemisch, das bis zu 20 Ma.-% Verunreinigungen, wie Acetale und/oder Hexantriolisomere sowie Wasser enthalten kann und anschließend gegebenenfalls Zugabe von 4,5 bis 5,5 Ma.-% weiterem Mineralöl, **gekennzeichnet dadurch**, daß für den Verseifungsprozeß zu den im Mineralöl enthaltenen Fettsäuren soviel Natronlauge hinzugegeben wird, daß eine Teilverseifung stattfindet und soviel Fettsäure im Überschuß verbleibt, daß die Neutralisationszahl des Öl-Seifen-Fettsäurekonzentrates 3,0 bis 9,0 mg KOH/g beträgt, daß das Calciumstearat bei Temperaturen von über 90°C bis maximal 115°C zugegeben wird und von den Zusätzen das Glykolgemisch als letzter bei einer Temperatur zwischen 80 und 70°C zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Neutralisationszahl des Öl-Seifen-Fettsäure-Konzentrates 3,5 bis 7,5 mg KOH/g beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Öl-Fettsäure-Seifen-Konzentrat zwischen 92 und 98°C 1,8 bis 2,2 Ma.-% Calciumstearat, bezogen auf das Fertigprodukt, hinzugefügt und das Gemisch auf 110°C erhitzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von fließfähigen, graphitfreien, glykolhaltigen Weichenschmierfetten, die im Temperaturbereich von -8°C bis +50°C einsetzbar sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Konsistente Seifenschmierfette auf Mineralölbasis werden allgemein durch Auflösen oder Quellen von Salzen organischer Säuren (Seifen) im Mineralöl hergestellt. Bei einem anderen, weitverbreiteten Verfahren werden organische Säuren in dem betreffenden Öl gelöst und anschließend bei hoher Temperatur mit einer entsprechenden Lauge oder festem Hydroxid neutralisiert (verseift).

Häufig wird dabei ein Überschuß an Lauge dazugegeben, so daß anschließend eine alkalische Reaktion verbleibt. Fälschlicherweise wird dabei von einer Teilverseifung gesprochen, obwohl eine vollständige Salzbildung (Verseifung) stattfindet und nur die Lauge nicht völlig neutralisiert werden kann, so daß ein pH-Wert über 7 resultiert (DE-PS 9652). Graphit- und glykolhaltige Weichenschmierfette werden bereits in DD-PS 144069 und DD-PS 157913 vorgeschlagen. Spezielle Herstellungsverfahren zur Erzielung besonderer an die Spezifik der Weichenschmierung angepaßter Eigenschaften werden in diesen PS nicht beschrieben.

Entsprechende Herstellungsverfahren sind in DD-PS 144070 und DD-PS 225434 angegeben. In DD-PS 144070 wird die Herstellung von glykolhaltigen Fetten durch Einarbeiten von Glykol bei Temperaturen zwischen 15°C und 25°C beschrieben. Dieses Verfahren gestattet zwar die Herstellung eines geschmeidigen Fettes, ist aber in der Praxis nur beschränkt anwendbar. So können damit gut Gefrierschutzfette hergestellt werden, für die ein fertiges Seifenschmierfett als Grundlage verwendet wird. Für die Herstellung eines glykolhaltigen Sommerfettes ist dieses Verfahren nicht geeignet, da die Abkühlung von der Kochtemperatur auf 25°C viel zu lange dauert und im Sommerhalbjahr oft nicht zu verwirklichen ist.

Nach dem Verfahren zur Herstellung von glykolhaltigen Weichenschmierfetten gemäß DD-PS 225434 wird ein heißes ölhaltiges Seifenkonzentrat in kaltes, in erheblichem Überschuß vorliegendes Glykol eingerührt. Prinzipiell erhält man nach diesem Verfahren Fette, die eine glatte Struktur besitzen. Das Verfahren eignet sich jedoch nur für Fette, die einen Glykolanteil über 60 Ma.-% besitzen, da ein großer Überschuß an kaltem Glykol vorgelegt werden muß, und ist somit zur Herstellung von weichen, fließfähigen Sommerfetten ungeeignet.

Nach DD-PS 144069 wird ein graphithaltiges Sommerfett derart hergestellt, daß die im Öl gelöste PC-Säure VZ bei Temperaturen von 110 bis 130°C mit Natronlauge so neutralisiert wird, daß eine Neutralisationszahl von 1 bis 3,5 mg KOH/g „alkalisch“ resultiert.

Das Fett enthält etwa 2% wasserlösliche Glykole und ist zur Schmierung der Weichen oberhalb 0°C gut geeignet. Bei den schmalen Spalten der Gleitflächen, insbesondere auch bei den Weichenwurzeln, ergeben sich jedoch bei Temperaturen unterhalb 0°C Schwierigkeiten beim Auftragen des Fettes, und die Kriechwirkung ist nicht mehr ausreichend. Außerdem treten die bei graphithaltigen Fetten bekannten Probleme durch Schichtbildung des Graphitzusatzes auf, woraus Schwergang der Weichenzungen entstehen kann, der zu Betriebsstörungen führt. Um dem entgegenzuwirken, wird in der Praxis oft mit Petroleum verdünnt, was zu Lasten einer sachgemäßen Schmierung geht.

Außerdem muß bei Temperaturen um den Gefrierpunkt bereits das ebenfalls nach DD-PS 144069 hergestellte Winterfett mit einem Glykolanteil von etwa 70 Ma.-% verwendet werden. Dadurch resultieren auf Grund der größeren Wasserlöslichkeit kürzere Schmierfristen und damit gegenüber dem Sommerfett ein erhöhter Wartungsaufwand. Ein weiterer Nachteil ist die bei dem Sommerfett nach DD-PS 144069 sowie DD-PS 157913 notwendige Zugabe des schwer verfügbaren Rohstoffes Graphit zur Erzielung von durchschnittlichen Schmierfristen von 3 Tagen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von fließfähigen, glykolhaltigen Weichenschmierfetten, die sowohl unter Sommerbedingungen als auch bei Temperaturen bis -8°C problemlos auftragbar sind, mit denen Betriebsstörungen durch Schmierungsmangel, insbesondere bei engen Spalten, wirkungsvoll verhindert und Schmierfristen von durchschnittlich 4 Tagen erreicht werden können, aus verfügbaren Rohstoffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, wonach fließfähige, graphitfreie, glykolhaltige Weichenschmierfette (Sommerfette) erhalten werden, die insbesondere bei engen Schmierpalten der Weichenwurzeln oder Gleitplatten eine gute Kriechfähigkeit auch bei Temperaturen bis -8°C aufweisen.

Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Herstellung von fließfähigen, graphitfreien, glykolhaltigen Weichenschmierfetten durch Vermischen von Fettsäuren der Kettenlänge C22 bis C28, entsprechend einem Seifengehalt von maximal 6,5 Ma.-% im Fertigprodukt, mit 28 bis 35 Ma.-%, bezogen auf das Fertigprodukt, eines Mineralöles im Viskositätsbereich von 45 bis 55 $\text{mm}^2/\text{s}^{-1}$ bei 50°C , Verseifen der im Gemisch enthaltenen Fettsäuren mit Natronlauge bei gleichzeitigem Erwärmen auf 80 bis 90°C , gegebenenfalls Hinzufügen von 20 bis 30 Ma.-% weiteren Mineralöls, Zugabe von 1,5 bis 2,5 Ma.-% Calciumstearat in der Wärme, Zugabe während der Abkühlphase, unter 100°C beginnend, von 4 bis 5,5 Ma.-% Triethanolamin, anschließend 1,5 bis 2,5 Ma.-% einer 45- bis 55%igen öligen Lösung von Zinkalkyldithiophosphat und danach ein Glykolgemisch aus 20 bis 40 Ma.-% 1,3-Butylenglykol und 80 bis 60 Ma.-% Oktandiolisomergemisch, das bis zu 20 Ma.-% Verunreinigungen, wie Acetale und/oder Hexantriolisomere sowie Wasser enthalten kann und anschließend gegebenenfalls Zugabe von 4,5 bis 5,5 Ma.-% weiterem Mineralöl im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß für den Verseifungsprozeß zu den im Mineralöl enthaltenen Fettsäuren soviel Natronlauge hinzugegeben wird, daß eine Teilverseifung stattfindet und soviel Fettsäure im Überschuß verbleibt, daß die Neutralisationszahl des Öl-Seifen-Fettsäurekonzentrates 3,0 bis 9,0 mg KOH/g beträgt, daß das Calciumstearat bei Temperaturen von über 90°C bis maximal 115°C zugegeben wird und von den Zusätzen das Glykolgemisch als letzter bei einer Temperatur zwischen 80 und 70°C zugegeben wird.

Vorteilhafterweise soll die Neutralisationszahl des Öl-Seifen-Fettsäure-Konzentrates 3,5 bis 7,5 mg KOH/g betragen, soll dem Öl-Fettsäure-Seifen-Konzentrat zwischen 92°C und 98°C 1,8 bis 2,2 Ma.-% Calciumstearat, bezogen auf das Fertigprodukt, hinzugefügt und das Gemisch auf 110°C erhitzt werden.

Aus diesem Verfahren resultiert ein sehr weiches, geschmeidiges, fließfähiges Fett, das keinen Graphitzusatz zur Erreichung sehr guter Schmiereigenschaften im Mischreibungsgebiet und zur Erzielung langer Schmierfristen benötigt. Überraschend ist, daß trotz des Weglassens des Festkörperschmierstoffes Graphit sogar längere Schmierfristen als mit dem bisherigen graphithaltigen Weichenschmierfett erreicht werden.

Die Anwendung der erfindungsgemäß hergestellten Weichenschmierfette erbringt die Vorteile, daß

- eine Verlängerung der Schmierfristen um 1 bis 2 Tage, im Durchschnitt um 30 % resultiert,
- die Kriechfähigkeit wesentlich verbessert wird,
- die Auftragbarkeit bis -8°C problemlos möglich ist und
- der Verbrauch an Schmiermittel geringer ist als beim graphithaltigen Sommerfett.

Auf Grund dieser für die Praxisanwendung wesentlichen Verbesserungen kann bei unbeheizten Weichen das Fett von März bis November, in milden Wintern sogar ganzjährig verwendet werden. Bei Schneefällen ist jedoch der Einsatz von Winterfett vorteilhafter.

Bei beheizten Weichen ist ein ganzjähriger Einsatz möglich, wie die Versuchsergebnisse gezeigt haben. Daraus resultiert ein weiterer Vorteil, daß in diesen Fällen keine Verwechslungen der Fettsorten (Sommer- und Winterfett) mehr auftreten können und dadurch Anwendungsfehler und Weichenstörungen vermieden werden.

Weiterhin wird der schwer verfügbare Rohstoff Graphit eingespart.

Vergleichsweise anders hergestellte Fette gleicher Rezeptur beweisen, daß die angegebenen Verfahrensschritte wichtig sind. So wurde ein Sommerfett entsprechender Temperatur derart hergestellt, daß der gesamte Ansatz erhitzt wurde. Das Fett hatte eine andere, zur Trennung des Glykol-Öl-Seifen-Gemisches neigende Konsistenz und brachte bei der Erprobung keine Verbesserung gegenüber dem graphithaltigen Sommerfett, sondern Erschwernisse, da zum ordnungsgemäßen Auftragen ein Umrühren erforderlich war. Ein weiteres Versuchsprodukt, das anstelle der Fettsäuren C22 bis C28 Tierkörperfettsäure enthielt und ansonsten erfindungsgemäß hergestellt wurde, war ebenfalls nicht von glatter, geschmeidiger Beschaffenheit und wurde daher nicht erprobt.

Bedeutungsvoll ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch, daß bei Anwesenheit von Kalziumseife nur bis maximal 115°C erhitzt zu werden braucht, um eine Struktur zu erhalten, die nicht zur übermäßigen Flüssigkeitsabgabe trotz der extrem weichen Konsistenz (etwa $350 \times 10^{-1} \text{ mm}$ bei -10°C) neigt. Weiterhin ist es wichtig, daß von den Zusätzen das Glykolgemisch zuletzt zugegeben wird, um eine glatte Struktur zu erreichen. Für den SchmierfettHersteller ist es dabei von Bedeutung, daß auf Grund der beschriebenen Zusammensetzung des erfindungsgemäß hergestellten Sudes das Glykolgemisch während der Abkühlungsphase bereits bei 80°C hinzugegeben werden kann, ohne daß Qualitätseinbußen befürchtet werden müssen. Eine Zugabe des Glykolgemisches oberhalb dieser Temperatur oder gar während der Aufheizphase bewirkt in jedem Falle eine Qualitätsminderung. Das Hinzufügen geringer Mengen Grundöl als Abschluß hat ebenfalls einen positiven Einfluß auf die glatte, fließfähige Beschaffenheit des Fettes.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Mit 28,12 Ma.-% Schmieröl mit einer Viskosität von $49 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 50°C werden 2,77 Ma.-% PC-Säure VZ der Kettenlänge C22 bis C26 vermischt, das Ganze wird erhitzt und ab 80°C werden 0,20 Ma.-% NaOH (zugegeben als 50%ige wäßrige Lösung) hinzugefügt, beim Erreichen von 90°C werden 1,52 Ma.-% Kalziumstearat hinzugegeben, das erhaltene Gemisch wird auf 110°C erhitzt und eine halbe Stunde gerührt. Das Gemisch hat eine Neutralisationszahl von $5,5 \text{ mg KOH/g}$ „sauer“. Danach werden 26,02 Ma.-% weiteres Schmieröl der Viskosität von $49 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 50°C hinzugefügt und der Sud auf unter 100°C abgekühlt. Danach werden 4,08 Ma.-% Triethanolamin und 2,53 Ma.-% einer 50%igen Lösung von Zinkdialkyldithiophosphat (Hypreß P, Hersteller VEB Hydrierwerk Zeitz) und nach weiterer Abkühlung bei 70°C 29,95 Ma.-% eines technischen Glykolgemisches (Glykolgemisch D5, Hersteller VEB Chemische Werke Buna) bestehend aus 30 Ma.-% 1,3-Butylenglykol und 70 Ma.-% Oktandiolisomerengemisch zugegeben.

Zum Schluß werden weitere 4,81 Ma.-% Schmieröl der Viskosität von $49 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 50°C hinzugefügt.

Das erhaltene Fett wird unter 60°C abgekühlt und abgefüllt. Es hat trotz des geringen Seifengehaltes eine glatte Struktur und ist mehrere Monate lagerfähig.

Mit dem Produkt werden die bereits beschriebenen Vorteile erreicht.

Beispiel 2

Mit 32,51 Ma.-% Schmieröl mit einer Viskosität von $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 50°C werden 3,25 Ma.-% PC-Säure VZ der Kettenlänge C22 bis C26 vermischt, das Ganze wird erhitzt und ab 80°C werden 0,3 Ma.-% NaOH (zugegeben als 50%ige wäßrige Natronlauge) hinzugefügt, beim Erreichen von 90°C werden 2,17 Ma.-% Kalziumstearat hinzugegeben und das erhaltene Gemisch weiter auf 108°C erhitzt.

Nach Erreichen dieser Temperatur wird eine halbe Stunde gerührt. Das Gemisch hat eine Neutralisationszahl von $3,9 \text{ mg KOH/g}$ „sauer“. Danach werden 21,67 Ma.-% weiteres Schmieröl der Viskosität von $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 50°C dazugegeben und auf unter 100°C abgekühlt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 5,42 Ma.-% Triethanolamin und 2,17 Ma.-% einer 50%igen Lösung von Zinkdialkyldithiophosphat gemäß Beispiel 1 in Abständen von 15 bis 20 Minuten und bei 75°C von 27,09 Ma.-% eines technischen Glykolgemisches gemäß Beispiel 1. Anschließend werden noch einmal 5,42 Ma.-% Schmieröl der Viskosität von $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 50°C hinzugefügt, das Ganze wird unter 60°C abgekühlt und abgefüllt.

Das erhaltene Fett hat die bereits beschriebene sehr weiche Konsistenz und weist die genannten vorteilhaften Eigenschaften auf.

Beispiel 3

Mit 34,95 Ma.-% Schmieröl mit einer Viskosität von $46 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 50°C werden 3,96 Ma.-% PC-Säure VZ der Kettenlänge C22 bis C26 vermischt, das Ganze wird erhitzt und ab 85°C werden 0,27 Ma.-% NaOH (als 50%ige wäßrige Natronlauge) hinzugefügt, beim Erreichen von 96°C werden 2,5 Ma.-% Kalziumstearat hinzugegeben und das erhaltene Gemisch weiter bis 115°C erhitzt und eine halbe Stunde gerührt. Die Neutralisationszahl beträgt $8,8 \text{ mg KOH/g}$ „sauer“. Danach werden 20,52 Ma.-% weiteres Schmieröl der Viskosität von $46 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 50°C dazugegeben. Nach Abkühlen auf unter 100°C werden außerdem in Abständen von 15 bis 20 Minuten 5,5 Ma.-% Triethanolamin, 1,54 Ma.-% einer 50%igen öligen Lösung von Zinkdialkyldithiophosphat gemäß Beispiel 1 und 25,30 Ma.-% eines technischen Glykolgemisches gemäß Beispiel 1, letzteres erst ab 80°C hinzugefügt. Zum Schluß werden nochmals 5,46 Ma.-% des Schmieröles mit einer Viskosität von $46 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 50°C dazugegeben. Trotz des höheren Seifengehaltes hat das Fett die bereits beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften.

Tabelle: Vergleich eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten graphitfreien Schmierfettes mit einem graphithaltigen Schmierfett des Standes der Technik

Kriterium	gemäß Ausführungs- beispiel 2 hergestelltes graphitfreies Produkt	graphithaltiges Produkt gemäß DD-PS 144 069
Schmierfristen	3 bis 4 Tage	2 bis 3 Tage
jahreszeitliche Anwendung	März bis November (bei beheizten Weichen ganzjährig)	März bis Oktober
untere Anwendungs- temperatur	-10°C	-6°C
Kriechvermögen	sehr gut	befriedigend
Auftragbarkeit bei engen Spalten und Feuchtigkeit	gut bis sehr gut	befriedigend
Verbrauch	durchschnittlich 32 g pro Weichen- einheit und Nach- schmierung	durchschnittlich 35 g pro Weichen- einheit und Nach- schmierung