



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **228 296 A1**

4(51) C 10 M 115/08

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 M / 253 764 3

(22) 08.08.83

(44) 09.10.85

(71) VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt, 1330 Schwedt, DD

(72) Röckert, Erich, Dipl.-Chem.; Bergmann, Siegfried; Gadiel, Heinz; Lindner, Reinhard, Dipl.-Ing.; Wolf, Gerd; Wolf, Wenzel; Schneider, Reinhardt, Dipl.-Ing., DD

**(54) Konsistente Schmierstoffe für die Langzeit-Wälzlagerschmierung**

(57) Die Erfindung betrifft konsistente Schmierstoffe für die Langzeitschmierung von Wälzlagern, beständig gegen ionisierende Strahlung, radioaktive Kontamination und komplexbildende Deaktivierungsmittel, die zur Schmierung von Wälzlagern in Kernkraftwerksanlagen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Schmierstoffe bestehen aus 70,5 bis 83 % Mineralölraffinate, 5 bis 8,5 % 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 6,5 bis 12,0 Ma.-% eines Gemisches aus Aminobenzen und aliphatischen Monoaminen, 4 bis 6 Ma.-% Schwefel und/oder phosphorhaltiger EP-Zusätze, 1 bis 2 Ma.-% Zinkdialkyldithiophosphat und 0,5 bis 1 % Ditert.-butyl-p-cresol und/oder Phenyl-2-naphthylamin einzeln oder im Gemisch bestehen.

**Erfindungsanspruch:**

Konsistente Schmierstoffe für die Langzeitschmierung von Wälzlagern, beständig gegen ionisierende Strahlung, radioaktive Kontamination und komplexbildende Deaktivierungsmittel, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie bestehen aus 70,5 bis 83 Ma.-% eines Mineralölraffinates der Viskosität bei 50°C von 40 bis 120 mm<sup>2</sup>/s, 5 bis 8,5 Ma.-% 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 6,5 bis 12,0 Ma.-% eines Gemisches aus Aminobenzolen und primären aliphatischen Monoaminen der Kettenlänge C<sub>8</sub> bis C<sub>25</sub> bei einem Verhältnis Aminobenzolen zu Alkylamin von 1 zu 1,5 bis 7,9, insbesondere 1 zu 2,4 bis 2,7, 4,0 bis 6,0 Ma.-% Schwefel und/oder Phosphor enthaltenden öllöslichen EP-Zusätzen, 1,0 bis 2 Ma.-% Zinkdialkyldithiophosphat, 0,5 bis 1 Ma.-% Di-tert.-butyl-p-cresol und/oder Phenyl-2-naphthylamin einzeln oder im Gemisch.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft konsistente Schmierstoffe für die Langzeitschmierung von Wälzlagern, beständig gegen ionisierende Strahlung, radioaktive Kontamination und komplexbildende Deaktivierungsmittel, die zur Schmierung von Wälzlagern in Ausrüstungen von Kernkraftwerksanlagen eingesetzt werden.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Es ist u. a. aus DE-AS 1234347 bekannt, daß von den verschiedenen Kohlenwasserstofftypen die aromatischen Kohlenwasserstoffe unter energiereicher Bestrahlung stabiler als die paraffinischen Kohlenwasserstoffe sind. Es wurde vorgeschlagen, Aromatenextrakte von Erdöldestillaten als strahlungsfeste Schmiermittel einzusetzen. Zur Verbesserung des Viskositäts-Temperaturverhaltens wird in DE-AS 1234347 vorgeschlagen, ein Öl mit vermindertem Aromatengehalt vom Extrakt bzw. entparaffinierten Extrakt abzutrennen. Zur Herstellung von konsistenten Schmierstoffen wird dieses Öl vorzugsweise mit anorganischen Verdickungsmitteln, wie Kieselsäure oder Bentonit oder mit anderen nicht Seifeneindickern, wie Natriumterephthalat und arylsubstituierten Harnstoffen eingedickt.

In DE-AS 1229222 wird vorgeschlagen, Umsetzungsprodukte aus o- oder m-Terphenyl mit geradkettigen Olefinen bzw. primären oder sekundären Alkylhalogeniden mit 1 bis 20 C-Atomen als Schmierflüssigkeit mit bekannten Eindickern zu konsistenten Schmierstoffen aufzuarbeiten. Schmierfetten auf Basis anorganischer Eindicker haben den Nachteil, daß sie in Gegenwart von Wasserdampf bzw. hoher relativer Luftfeuchtigkeit in der Struktur zerstört werden können und dadurch verstärkte Korrosion verursachen und die Funktion der zu schmierenden Stellen nicht mehr gewährleisten können.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, konsistente Schmierstoffe für die Langzeitschmierung von Wälzlagern, beständig gegen ionisierende Strahlung zu schaffen, die unter den Bedingungen des Kernkraftwerksbetriebes eine zuverlässige Schmierung gewährleisten und einfach herzustellen sind.

**Aufgabe der Erfindung**

Aufgabe der Erfindung ist, konsistente Schmierstoffe für die Langzeitschmierung von Wälzlagern, beständig gegen ionisierende Strahlung, radioaktive Kontamination und komplexbildende Deaktivierungsmittel zu schaffen, die bei Temperaturen von -20°C bis 100°C, kurzzeitig bis +140°C, zur Schmierung von Wälzlagern in Kernkraftwerksanlagen einsetzbar sind. Sie sollen eine gute Schmierwirksamkeit besitzen und unter Havariebedingungen mindestens eine zehntägige Betriebsdauer ermöglichen.

**Merkmale der Erfindung**

Überraschend wurde gefunden, daß konsistente Schmierstoffe, bestehend aus 70,5 bis 83 Ma.-% Mineralölraffinate der Viskosität bei 50°C von 40 bis 120 mm<sup>2</sup>/s, 5 bis 8,5 Ma.-% 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 6,5 bis 12,0 Ma.-% eines Gemisches aus Aminobenzolen und primären aliphatischen Monoaminen der Kettenlänge C<sub>8</sub> bis C<sub>25</sub> bei einem Verhältnis Aminobenzolen zu Alkylaminen von 1 zu 1,5 bis 7,9, insbesondere 1 zu 2,4 bis 2,7, 4,0 bis 6,0 Ma.-% Schwefel und/oder Phosphor enthaltenden öllöslichen EP-Zusätze, 1,0 bis 2,0 Ma.-% Zinkdialkyldithiophosphat, 0,5 bis 1,0 Ma.-% Di-tert.-butyl-p-cresol und/oder Phenyl-2-naphthylamin einzeln oder im Gemisch beständig sind gegen ionisierende Strahlung, radioaktive Kontamination und komplexbildende Deaktivierungsmittel. Diese konsistenten Schmierstoffe erfüllen beim Einsatz in Kernkraftwerken bei der Wälzlagerschmierung alle an sie gestellten Anforderungen gemäß Aufgabenstellung. Die konsistenten Schmierstoffe werden hergestellt, indem das Isocyanat oder die Amine im Basisöl vorgelegt werden und unter Rühren die zweite Komponente zugesetzt und auf 120°C erwärmt wird. Nach vollständiger Umsetzung werden die Additives (EP-Zusätze, Antioxydantien, Korrosionsinhibitoren) zugesetzt und das Produkt kaltgerührt und egalisiert.

Für extreme Anwendungsfälle kann es erforderlich werden, in die Produkte zur Erzielung von Notlaufeigenschaften bis zu 10% bekannter Festkörperschmierstoffe, z. B. Graphit, Molybdändisulfid, kondensierte Phosphate oder Polytetrafluorethylen einzuarbeiten.

**Ausführungsbeispiel****Beispiel 1**

In einer Rührmaschine werden 500 kg Hydroraffinat,  $V_{50} = 50 \text{ mm}^2/\text{s}$  vorgelegt und mit 64,1 kg 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan versetzt, unter Rühren auf 40°C erwärmt und mit einer Mischung aus 320 kg Hydroraffinat, 23,8 kg Aminobenzolen und 62 kg eines Gemisches primärer Monoamine der Kettenlänge C<sub>16</sub> bis C<sub>19</sub>, die auf 70°C erhitzt wurde, versetzt. Nun wird unter Rühren auf 120°C erhitzt und beim Erreichen dieser Temperatur die Energiezufuhr unterbrochen. Es werden 20 kg Zinkdialkyldithiophosphat und 10 kg Di-tert.-butyl-p-cresol untergerührt. Nach dem Kaltrühren wird das Gemisch mittels Walzenreibmaschine egalisiert.

Es resultiert ein homogener, beigefarbener konsistenter Schmierstoff, der folgende Kennwerte aufweist:

		nach Strahlenbelastung
		(3,87 · 10 <sup>4</sup> c/kg)
Walkpenetration	290 mm <sup>-1</sup>	324 mm <sup>-1</sup>
Ölabscheidung	8,2 %	7,2 %
Tropfpunkt	über 200 °C	über 200 °C

Die Prüfung des Schmierstoffes auf Schmierwirkungsdauer über lange Zeiträume bei hohen Temperaturen wird bei folgenden Prüfbedingungen durchgeführt:

Lagertyp 6209-2 RS  
 Belastung 300 N achsial  
 Drehzahl 2 850 min<sup>-1</sup>  
 Prüftemperatur am

Lageraußenring 130 °C

Die erreichte Laufdauer von 2900 h bis zum Versuchsabbruch liegt wesentlich über der rechnerisch ermittelten Laufleistung von 695 h und belegt den ausgezeichneten Langzeiteinsatzcharakter des Produktes.

#### Beispiel 2

In einer Rührmaschine werden 960 kg eines Hydroraffinates,  $V_{50} = 51 \text{ mm}^2/\text{s}$  vorgelegt und mit 200,0 kg 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan versetzt, unter Rühren auf 40 °C erwärmt und mit einer Mischung aus 800 kg besagten Hydroraffinates, 192,0 kg eines Gemisches primärer aliphatischer Monoamine der Kettenlänge C<sub>16</sub> bis C<sub>19</sub> und 74,0 kg Aminobenzol, die auf 70 °C erhitzt wurde, versetzt.

Unter Rühren wird die Mixtur auf 120 °C erhitzt. Beim Erreichen dieser Temperatur wird die Energiezufuhr unterbrochen. Es werden 20 kg Zinkdialkyldithiophosphat, 100 kg Ditylydisulfid und 12 kg Phenyl-2-naphthylamin hinzugefügt und intensiv untergerührt. Nach dem Kaltrühren wird die Masse mittels Walzenreibmaschine egalisiert.

Das resultierende beigefarbene Schmierfett erreicht folgende Kennwerte:

Walkpenetration 290 · 10<sup>-1</sup> mm  
 Ölabscheidung 13,7 %  
 Tropfpunkt über 200 °C

#### Beispiel 3

In einer Rührmaschine werden 156,0 kg eines Mineralölraffinates,  $V_{50} = 100 \text{ mm}^2/\text{s}$  vorgelegt und mit 2,02 kg Anilin und 15,95 kg eines Gemisches primärer aliphatischer Monoamine der Kettenlänge C<sub>16</sub> bis C<sub>19</sub> unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Nun werden 11,0 kg 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan hinzugefügt und das Gemisch wird auf 120 °C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird die Energiezufuhr unterbrochen. Es werden 2,0 kg Zinkdialkyldithiophosphat, 9 kg eines EP-Zusatzes, erhalten durch Umsetzung von Fettalkoholen mit Phosphorsulfiden und Schwefel sowie 1,2 kg Phenyl-2-naphthylamin hinzugefügt und 10 Minuten gerührt. Nach dem Kaltrühren wird das Gemisch mittels Walzenreibmaschine egalisiert.

Es resultiert ein homogener, khakifarbener konsistenter Schmierstoff, der folgende Kennwerte aufweist

Walkpenetration 275 · 10<sup>-1</sup> mm  
 Ölabscheidung 9,7 %  
 Tropfpunkt über 200 °C