



AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 M/ 2484 010

(22) 02.03.83

(44) 26.09.84

(71) VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT;DD:

(72) WEBER, KLAUS, DR. RER. NAT. DIPL.-PHYS.; PRESCHER, DIETRICH, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; GROSS, UDO, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) SCHAUMINHIBITOREN FUER SCHMIEROELE AUF MINERALOELBASIS

(57) Die Erfindung betrifft Schauminhibitoren für Schmieröle auf Mineralölbasis für den Einsatz in insbesondere Getriebe-, Hydraulik-, Turbinen-, Motoren- und Metallbearbeitungsölen. Ziel der Erfindung ist die kostengünstige Bereitstellung von Schauminhibitoren, die die Oberflächenschaumbildung verhindern oder vermindern und gleichzeitig das Luftabgabevermögen der Öle möglichst nicht oder wenig verschlechtern. Die erfindungsgemäßen Schauminhibitoren bestehen aus einer Verbindung oder aus einem Gemisch von Verbindungen der allgemeinen Struktur $R_F - R$, worin R_F für einen gesättigten oder ungesättigten oder einen am Kettenende durch ein Wasserstoffatom substituierten gesättigten perfluorierten Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und R für F, H, CH_2OH , OR_1 oder SR_1 mit R_1 als einem ethoxylierten und/oder propoxylierten Rest mit einer Hydroxylgruppe oder Alkoxygruppe am Kettenende steht, und werden legierten und unlegierten Schmierölen in einer Konzentration von 0,001 bis 1 Masse-% zugegeben.

21. III. 1983

Titel der Erfindung

Schauminhibitoren für Schmieröle auf Mineralölbasis

5 Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Schauminhibitoren für legierte und unlegierte Schmieröle auf Mineralölbasis für den Einsatz in insbesondere Getriebe-, Hydraulik-, Turbinen-, Motoren- und Metallbearbeitungsölen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Schmierölen auf Mineralölbasis, insbesondere Getriebe-, Hydraulik-, Turbinen-, Motoren- und Metallbearbeitungsölen, Schauminhibitoren zuzusetzen, um die Bildung des sich beim Betrieb von Aggregaten, Maschinen und Anlagen schädlich auswirkenden Oberflächenschaumes zu verhindern oder zu vermindern.

Als Schauminhibitoren werden kommerziell fast ausschließlich Polyalkylsiloxane, vorzugsweise Polymethylsiloxane eingesetzt. Bei der Anwendung von Polyalkylsiloxan-Schauminhibitoren verschlechtert sich das Luftabgabevermögen von unlegierten und legierten Schmierölen in Abhängigkeit vom Legierungsgrad zum Teil in erheblichem Maße. Ein vermindetes Luftabgabevermögen der betreffenden Schmieröle gefährdet jedoch die technische Zuverlässigkeit und Betriebssicherheit insbesondere solcher Aggregate, die mit hohen Ölumwälzzahlen arbeiten und in denen dem Öl im Ölbehälter

wenig Zeit zur Luftabscheidung verbleibt, beispielsweise bei Getrieben, Hydraulikanlagen, Turbinen, Motoren und Maschinen zur Metallbearbeitung. CLAXTON u. a. raten aus diesem Grunde vom Einsatz der Polyalkylsiloxane in Turbinenölen ab.

Es ist weiterhin bekannt, in der Literatur nicht näher beschriebene Polyester oder Polyacrylate als Schauminhibitoren für Mineralöle einzusetzen. Diese Verbindungen beeinflussen zwar das Luftabscheidevermögen der Öle im Vergleich zu den Polyalkylsiloxanen weniger ungünstig, jedoch tritt auch hier grundsätzlich eine Verschlechterung des Luftabgabevermögens auf. HUBMANN und PASS sowie HÖRNER stellen in diesem Zusammenhang fest, daß bisher noch keine Schauminhibitoren bekannt geworden sind, die das Luftabscheidevermögen von Schmierölen auf Mineralölbasis verbessern.

Darüber hinaus sind die Inhibitoren auf Polyester- oder Polyacrylatbasis hinsichtlich der Verhinderung der Oberflächenschaumbildung weniger wirksam als Polyalkylsiloxane und müssen deshalb in wesentlich höheren Konzentrationen eingesetzt werden. Des Weiteren können unerwünschte Nebeneffekte durch Wechselwirkungen mit anderen Legierungsbestandteilen des Öles auftreten, die die Wirksamkeit des Schauminhibitors herabsetzen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Schauminhibitoren für Schmieröle auf Mineralölbasis kostengünstig und in ausreichendem Maße verfügbar bereitzustellen, die die Oberflächenschaumbildung verhindern oder vermindern und gleichzeitig das Luftabgabevermögen der Öle möglichst nicht oder wenig verschlechtern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, geeignete organische Schaum-
inhibitoren aufzufinden, die der Bildung und Stabilisierung
5 von Oberflächenschaum entgegenwirken und gleichzeitig die
Abscheidung der in mineralischen Schmierölen dispergierten
Luft möglichst nicht oder wenig negativ beeinflussen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Aufgabenstel-
10 lung mit Schauminhibitoren auf Basis organischer Fluorver-
bindungen gelöst wird, die aus einer Verbindung oder aus
einem Gemisch von Verbindungen der allgemeinen Struktur

$$R_F = R$$

15

bestehen, worin R_F für einen gesättigten oder ungesättig-
ten oder einen am Kettenende durch ein Wasserstoffatom
substituierten gesättigten perfluorierten Alkylrest mit
6 bis 12 Kohlenstoffatomen und R für F, H, CH_2OH , OR_1
20 oder SR_1 mit R_1 als einem ethoxylierten und/oder propoxy-
lierten Rest mit einer Hydroxylgruppe oder Alkoxygruppe
am Kettenende steht. Der allgemeinen Struktur entsprechen
beispielsweise folgende Verbindungen:

25	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$	$n = 6 \dots 8$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{H}$	$n = 8$
	$\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$	$n = 5$
30	$\text{C}_n\text{F}_{2n-1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$	$n = 8 \dots 11 \quad m = 7$
	$\text{C}_n\text{F}_{2n-1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$	$n = 8 \dots 11 \quad m = 7$
	$\text{C}_n\text{F}_{2n-1}(\overset{\text{OCHCH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{O}}})_p(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q\text{OH}$	$n = 6 \dots 8 \quad p = 2 \quad q = 4$
35		

Die erfindungsgemäßen Schauminhibitoren werden legierten oder unlegierten Schmierölen auf Mineralölbasis in einer Konzentration von 0,001 bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Masse-% zugesetzt. Die feine Verteilung des Schaum-
5 inhibitor im Öl erfolgt auf bekannte Art und Weise auf mechanischem Wege, beispielsweise durch intensives Rühren, kräftiges Schütteln, gemeinsames Mahlen von Öl und Schaum-
inhibitor in einer Kolloidmühle oder mit Hilfe von Ultra-
schall. Zweckmäßigerweise werden dabei zunächst Stammlö-
10 sungen mit einem niedrigviskosen Mineralöl hergestellt, die dann in gewünschter Konzentration dem jeweiligen Schmieröl zugegeben werden.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen fluorhaltigen Schaum-
15 inhibitoren in Schmierölen auf Mineralölbasis führt zu einer Verringerung bis Beseitigung des Oberflächenschau-
mes, wobei in Abhängigkeit von der Struktur der den In-
hibitor darstellenden Verbindung oder Verbindungen keine oder nur eine geringe Verschlechterung des Luftabscheide-
20 vermögens im Vergleich zum nichtschauminhibierten Öl ein-
tritt. Die erfindungsgemäßen Schauminhibitoren sind daher insbesondere für Schmieröle geeignet, bei denen es wäh-
rend ihres praktischen Einsatzes auf eine schnelle Luft-
abscheidung ankommt, beispielsweise bei Turbinen-, Hy-
25 draulik-, Motoren-, Getriebe- und Metallbearbeitungs-
ölen.

Die Menge der bei der Verschäumung durch das Mineralöl aufgenommenen Luft wird durch die erfindungsgemäßen Schauminhibitoren in den angegebenen Konzentrations-
30 grenzen nicht beeinflußt.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungs-
35 beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

0,001 Masse-% einer Verbindung der Struktur $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ mit $n = 6 \dots 8$ werden aus einer Stammlösung heraus in
5 einem unlegierten Hydrauliköl mit einer Viskosität von $36 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ bei 50°C mit Ultraschall dispergiert. Die Herstellung der Stammlösung erfolgt mit Hilfe eines Mineralöles in der Viskositätslage von $5 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ bei 50°C .

10 Beispiel 2

0,01 Masse-% einer Verbindung der Struktur $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ mit $n = 6 \dots 8$ werden unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen dem dort aufgeführten unlegierten Hydraulik-
15 öl zugemischt.

Beispiel 3

0,1 Masse-% einer Verbindung der Struktur $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ werden unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen in
20 dem dort aufgeführten unlegierten Hydrauliköl dispergiert.

Beispiel 4

25 0,1 Masse-% einer Verbindung der Struktur $\text{C}_n\text{F}_{2n-1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$ mit $n = 8 \dots 11$ und $m = 7$ werden unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen dem dort aufgeführten Hydrauliköl zugesetzt.
30 Die in Tabelle 1 aufgeführten Untersuchungsergebnisse veranschaulichen die vorteilhaften Eigenschaften der erfundungsgemäßen Schauminhibitoren im Vergleich zu einem entsprechenden Produkt des Standes der Technik. Als Vergleichsprodukt wurde ein Polydimethylsiloxan mit einer mittleren Molmasse von $60\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ verwendet und in den Konzentrationen 0,001 sowie 0,01 Masse-% unter den im Ausführungs-
35

beispiel 1 genannten Bedingungen in einem unlegierten Hydrauliköl mit einer Viskosität von $36 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ bei 50°C dispergiert.

- Die mit den erfundungsgemäßen Schauminhibitoren gemäß
5 Beispiel 1 bis 4 sowie mit dem Vergleichsschauminhibitor
versetzten Hydrauliköle wurden anschließend hinsichtlich
ihres Luftabgabevermögens und ihrer Neigung zur Oberflä-
chenschaumbildung untersucht. Das Luftabgabevermögen wur-
de nach TGL 32 432-81 ≈ DIN 51 566-79 bestimmt; das Ober-
10 flächenschaumverhalten der inhibierten Öle wurde nach
TGL 31 167-76 ≈ ASTM D 892-74 gemessen, wobei jedoch ana-
log zu DIN (E) 51 566-76 anstelle der Kugelfritte ein
Schaumbläser für die hier ausreichenden Relativmessungen
verwendet wurde.

Tabelle 1

Ergebnisse der qualitativen Untersuchungen		unlegiertes Hydrauliköl + erfundungsgemäße unlegiertes Hydrauliköl Schauminhbitoren entsprechend Beispiel 1		+ Schauminhbitor des Standes der Technik (Polydimethylsiloxan) Beispiel 2 Beispiel 3 Beispiel 4		0,001 Ma.-% 0,01 Ma.-%	
Luftabgabe-							
vermögen nach							
TGL 32 432-81							
bei 30 °C in min	8	8	8	11	20	35	34
Oberflächenschaum-							
verhalten nach							
TGL 31 167-76							
Oberflächenschaummei-							
gung							
bei 25 °C in ml	300	145	195	65	0	0	0
bei 95 °C in ml	25	nicht gemessen	0	4	35	0	0
bei 25 °C nach							
95 °C in ml	330	"	235	110	0	0	0
Oberflächenschau-							
stabilität							
bei 25 °C in ml	0/285	0/600	0/300	0/190	-	-	-
bei 95 °C in ml	0/20	nicht gemessen	-	0/30	0/20	-	-
bei 25 °C nach							
95 °C in ml	0/310	"	0/340	0/320	-	-	-

Erfindungsanspruch

1. Schauminhibitoren für Schmieröle auf Mineralölbasis,
bestehend aus organischen Fluorverbindungen, gekenn-
5 zeichnet dadurch, daß sie aus einer Verbindung oder
aus einem Gemisch von Verbindungen der allgemeinen
Struktur

$$R_F - R$$

10

bestehen, worin R_F für einen gesättigten oder unge-
sättigten oder einen am Kettenende durch ein Wasser-
stoffatom substituierten gesättigten perfluorierten
Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und R für
15 F, H, CH_2OH , OR_1 oder SR_1 mit R_1 als einem ethoxy-
lierten und/oder propoxylerten Rest mit einer Hy-
droxylgruppe oder Alkoxygruppe am Kettenende steht.

2. Schauminhibitoren nach Punkt 1, gekennzeichnet da-
20 durch, daß sie in einer Konzentration von 0,001
bis 1 Masse-% legierten und unlegierten Schmierölen
auf Mineralölbasis zugegeben werden.