



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 275 257 A1

4(51) C 10 M 129/68
C 10 M 129/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 M / 319 346 7

(22) 31.08.88

(44) 17.01.90

(71) VEB Hydrierwerk Zeitz, Zeitz 2, 4900, DD

(72) Reichardt, Hans-Ulrich, Dipl.-Chem.; Schülert, Günter, Dipl.-Chem.; Bernhard, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.; Sachse, Rüdiger; Berthold, Peter, Dr. Dipl.-Ing.; Gießner, Horst, Dipl.-Ing.; Hollmann, Alfred, Dipl.-Ing.; Pip-pel, Eberhard; Oehler, Ralf, Dipl.-Chem.; Möhring, Dietrich, Dipl.-Chem., DD

(54) Bettbahnöle

(55) Schmieröle, Bettbahnen, zinkhaltige Werkstoffe, Korrosion, stick-slip, Fettsäureester, Bleioktoat, Zinkdialkyldithiophosphat

(57) Die Erfindung betrifft universell anwendbare Bettbahnöle zur Verhinderung von stick-slip auch in Anwesenheit von Zink bzw. zinkhaltigen Materialien. Erfindungsgemäß enthalten die Schmieröle für Bettbahnen neben einer definierten Mineralölkomponente in Schmierölqualität 0,3 bis 1,0 Ma.-% eines Estergemisches aus ungesättigten Fettsäuren und Fettalkoholen, 0,3 bis 1,0 Ma.-% einer öligen Bleioktoatlösung, 3,5 bis 5,0 Ma.-% eines S-, P- und N-haltigen Umsetzungsproduktes und 1,5 bis 2,5 Ma.-% eines öligen Zinkalkyldithiophosphates. Die Bettbahnöle verhindern die durch den Kontakt mit Zink bzw. zinkhaltigen Werkstoffen hervorgerufene Korrosion bzw. Rückstandsbildung und gewährleisten eine ausreichende stick-slip-Freiheit.

Patentanspruch:

Bettbahnöle auf Mineralölbasis zur Verhinderung von stick-slip und mit verbessertem Werkstoffverhalten, insbesondere gegenüber Zink bzw. zinkhaltigen Materialien, bei niedrigen Reibwerten, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie aus paraffinischen Mineralölkomponenten in Schmierölqualität, die nach bekannten Verfahrensschritten unabhängig von der technologischen Schaltung, wie Destillation, erforderlichenfalls Entasphaltierung, Entparaffinierung, Solventraffination, erforderlichenfalls Kontaktbleichung sowie Destillation, Hydoraffination, Entparaffinierung, erforderlichenfalls Solventraffination, erforderlichenfalls Kontaktbleichung mit einer Viskosität von 60 bis 250 mm²/s bei 40°C, einem Stockpunkt von maximal -10°C und einem Flammpunkt größer 185°C,

- | | |
|-------------------|---|
| 0,3 bis 1,0 Ma.-% | eines Gemisches, dessen Säurezahl unter 4 mg KOH/g liegt, aus Estern vorwiegend ungesättigter Fettsäuren mit 16 bis 22 C-Atomen und einwertigen, ungesättigten Fettalkoholen der gleichen Kettenlänge mit geringen Anteilen an Glycerin-Partialestern gebildet aus den gleichen Fettsäuren, |
| 0,3 bis 1,0 Ma.-% | eines Blei-II-Salzes einer Alkansäure mit einer Alkylkettenlänge von vorzugsweise C ₈ , deren Lösung in Mineralöl, einem Hydoraffinat, gewonnen aus paraffinbasierten Erdölen, welches anschließend destilliert, entparaffiniert und gebleicht wurde und eine Viskosität von 16 bis 24 mm ² /s bei 50°C aufweist, einen Bleigehalt zwischen 14,3 bis 15,7 % aufweist bzw. eines Bleioktoates, gelöst in Parex-Paraffin mit einem Pb-Gehalt von 20 bis 25 %, |
| 3,5 bis 5,0 Ma.-% | eines Umsetzungsproduktes, gewonnen aus ungesättigten aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C ₁₅ bis C ₂₂ durch stufenweise Umsetzung mit elementarem Schwefel, Phosphorpentasulfid und primären und/oder sekundären Alkylaminen der Kettenlänge C ₈ bis C ₁₈ und |
| 1,5 bis 2,5 Ma.-% | einer etwa 50%igen öligen Lösung eines Zinksalzes einer Dialkylidithiophosphorsäure mit einer Alkylkettenlänge von C ₆ bis C ₁₆ , vorzugsweise C ₈ , |
- bestehen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft universell anwendbare Bettbahnöle zur Verhinderung von stick-slip auch in Anwesenheit von Zink bzw. zinkhaltigen Materialien für die Schmierung aller Gleitbahntypen wie Hydrauliken, Getrieben und Lagern.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß stick-slip-Schwingungen an Gleitpaarungen entstehen, wenn diese nicht durch einen zusammenhängenden Schmierfilm voneinander getrennt sind, einen elastischen Freiheitsgrad aufweisen und der Reibungskoeffizient der Ruhe größer ist als der Reibungskoeffizient der Bewegung. Das Auftreten von stick-slip-Schwingungen ist unerwünscht, da durch sie Funktionsstörungen an bewegten Maschinenteilen auftreten, die Positioniergenauigkeit von Maschinen und die Oberflächengüte von Werkstücken negativ beeinträchtigt wird sowie eine zusätzliche Beanspruchung der Antriebs Elemente entsteht. Da konstruktive Maßnahmen zur Verhinderung von stick-slip-Schwingungen enge Grenzen gesetzt sind, muß der Schmierstoff zur Verhinderung von stick-slip einen Beitrag zur kontinuierlichen Bewegung gewährleisten.

Es ist bekannt, durch Zugabe spezieller Additives dem Schmieröl Eigenschaften zu verleihen, die stick-slip weitestgehend ausschalten. So werden zur Verhinderung von stick-slip im wesentlichen Metallsalze von bestimmten Fettsäuren, wie Aluminiumstearat, Bleinaphthenat u. a. verwendet. Zur Erzielung günstiger Lasttrageigenschaften sind Sulfide, chlorierte Paraffine, organische Phosphorverbindungen, wie beispielsweise Trikresylphosphat und Metaldialkylidithiophosphate bekannt. Die bekannten Gleitbahnöle genügen zwar einer Vielzahl von Anwendungsfällen, indem sie das stick-slip-Verhalten graduell verbessern, jedoch nicht in dem Umfang wirken, daß sie stick-slip verhindern.

Nach DD-PS 216 252 wurden bereits zur Verhinderung von stick-slip geeignete Schmieröle für den Einsatz in Gleitbahnen, Hydrauliken und Lagern vorgeschlagen, die aus paraffinischen Mineralölkomponenten, Bleioktoat, Zinkalkylidithiophosphat, Zinkdiaryldithiophosphat, höhermolekulare Fettsäuren der Kettenlänge C₁₆ bis C₁₈ und einem Umsetzungsprodukt, gewonnen aus ungesättigten aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C₁₅ bis C₂₂, elementarem Schwefel, Phosphorpentasulfid und primären und/oder sekundären Alkylaminen der Kettenlänge C₈ bis C₁₈, bestehen.

Diese Gleitbahnöle weisen gute Reibwerte auf und verhindern stick-slip bei geringen Positioniergeschwindigkeiten, jedoch treten im Verlaufe des Einsatzes in diversen Werkzeugmaschinen in deren Zentralpumpenaggregaten an galvanisch verzinkten Entlastungseinrichtungen und an Schwimmern bzw. Sieben aus Messing irreversible Rückstandsbildungen auf. Bei Auftreten dieser ungünstigen Werkstoffkonstellation sowie den Einsatz qualitativ nicht ausreichender Zusätze kann es zu Verstopfungen der Düsenventile kommen, die letztendlich zu einem Festfressen der Metallteile führen können und somit das Verhindern der

stick-slip-Eigenschaften nicht mehr im ausreichenden Maße gewährleistet wird. Aus Ullmann's Encyklopädie der Technischen Chemie (Band 20, 4. Auflage, Verlag Chemie Weinheim 1981, S. 556) ist bekannt, daß die Wirksamkeit der als Reibwertminderer eingesetzten Substanzklassen in der Reihenfolge Fettalkohole–Fettsäureester–ungesättigte Fettsäure–gesättigte Fettsäuren sowie mit steigender Molmasse der Verbindungen zunimmt.

Da die Wirksamkeit der Fettsäuren bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes stark abnimmt und zusätzlich zu einer Reihe von im Werkzeugmaschinenbau eingesetzten Werkstoffen eine ungenügende Verträglichkeit vorliegt, z.B. gegenüber Zink und zinkhaltigen Materialien, hat es nicht an Versuchen gefehlt, auch an sich minderwirksame Substanzen wie aus der Esterklasse einzusetzen. So ist z.B. aus DE-OS 941 219 die schmierfähigkeitsverbessernde Wirkung von Ölsäureisopropylester in Kombination mit Trikresylphosphat bekannt. Nach DE-OS 21 55828 wird ein Spezialöl für automatische Getriebe mit einem substituierten Asparaginsäureamid als Reibwertminderer legiert. Neben den zum Teil hohen Kosten der bekannten Verfügbarkeit und der oft unzureichenden Wirkung scheitern viele dieser zumeist hochmolekularen Zusätze auch an einer mangelnden Öllöslichkeit.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Schmieröle zu schaffen, die den Ausfall der Aggregate insbesondere Zentralschleppaggregate mit Geräten, die Zink und zinkhaltige Materialien enthalten infolge Korrosion bzw. Rückstandsbildung verhindern und beim Einsatz in Werkzeugmaschinen Funktionsstörungen in Folge von stick-slip vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, durch Verwendung einer geeigneten Schmierölrezeptur qualitativ hochwertige Gleitbahnöle zu schaffen, die die durch den Kontakt mit Zink bzw. zinkhaltigen Werkstoffen hervorgerufene Rückstandsbildung wirkungsvoll verhindern.

Erfindungsgemäß erhalten universell anwendbare Bettbahnöle zur Verhinderung von stick-slip, auch in Anwesenheit von Zink bzw. zinkhaltigen Materialien, eine Kombination, bestehend aus paraffinischen Mineralölkomponenten in Schmierölqualität, die nach bekannten Verfahrensschritten unabhängig von der technologischen Schaltung, wie Destillation, erforderlichenfalls Entasphaltierung, Entparaffinierung, Solventraffination, erforderlichenfalls Kontaktbleichung sowie Destillation, Hydorraffination, Entparaffinierung, erforderlichenfalls Solventraffination, erforderlichenfalls Kontaktbleichung aufgearbeitet werden, mit einer Viskosität von 60 bis 250 mm²/s bei 40°C, einem Stockpunkt von maximal – 10°C und einem Flammpunkt größer 185°C,

0,3 bis 1,0 Ma.-%	eines Gemisches, dessen Säurezahl unter 4 mg KOH/g liegt, aus Estern vorwiegend ungesättigter Fettsäuren mit 16 bis 22 C-Atomen und einwertigen, ungesättigten Fettalkoholen der gleichen Kettenlänge mit geringen Anteilen an Glycerin-Partialestern, gebildet aus den gleichen Fettsäuren,
0,3 bis 1,0 Ma.-%	eines Blei-II-Salzes einer Alkansäure mit einer Alkylkettenlänge von vorzugsweise C ₈ (z.B. Ethylhexansäure), deren Lösung in Mineralöl, einem Hydorraffinat, gewonnen aus paraffinbasierten Erdölen, welches anschließend destilliert, entparaffiniert und gebleicht wurde und eine Viskosität von 16 bis 24 mm ² /s bei 50°C aufweist, einen Bleigehalt zwischen 14,3 bis 15,7 % aufweist bzw. eines Bleioktoates, gelöst in Parax-Paraffin mit einem Pb-Gehalt von 20 bis 25 %,
3,5 bis 5,0 Ma.-%	eines Umsetzungsproduktes, gewonnen aus ungesättigten aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C ₁₅ bis C ₂₂ durch stufenweise Umsetzung mit elementarem Schwefel, Phosphorpentasulfid und primären und/oder sekundären Alkylaminen der Kettenlänge C ₈ bis C ₁₈ und
1,5 bis 2,5 Ma.-%	einer etwa 50%igen öligen Lösung eines Zinksalzes einer Dialkyldithiophosphorsäure mit einer Alkylkettenlänge von C ₈ bis C ₁₆ , vorzugsweise C ₈ .

Die nach der erfindungsgemäßen Lösung hergestellten Gleitbahnöle sind den nach DD-PS 216 252 vorgeschlagenen Kombinationen in allen Eigenschaften gleichwertig. Sie erreichen im Vergleich zu den Produkten nach DD-PS 216 252 gleichfalls stick-slip-Freiheit bis zu Flächenpressungen von 1,5 MPa bei den in der Praxis eingesetzten Führungsbahnwerkstoffkombinationen, wie GGL/GGL, GGL/St und GGL/Plastwerkstoffe, bei denen die Reibungskoeffizienten der Ruhe und der Bewegung sehr niedrig liegen sowie ein günstiges Verhältnis zueinander aufweisen.

Das im Vergleich zu DD-PS 216 252 vergleichbare Ergebnis überrascht umso mehr, da auf den Einsatz eines Zinkdiaryldialkyldithiophosphates verzichtet wurde und außerdem eine lt. Stand der Technik (s. Ullmann's Encyklopädie der Technischen Chemie) ungünstiger Substanzklasse (Ester statt Fettsäuren) eingesetzt wurde.

Hinzu kommt noch, daß mit der erfindungsgemäßen Lösung ein verbessertes Werkstoffverhalten, insbesondere gegenüber Zink bzw. zinkhaltigen Materialien, erzielt wurde. Die guten Alterungs-, EP- und Korrosionsschutzeigenschaften erlauben auch den Einsatz bei der Lager- und Getriebebeschmierung sowie als Hydraulikflüssigkeit, insbesondere bei hydrostatisch arbeitenden Werkzeugmaschinen.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Ein Gemisch von entparaffinierten und gebleichten Hydroraffinatdestillaten der Viskositätslage 68 mm²/s bei 40°C wird mit 0,5 Ma.-% eines Gemisches aus Estern vorwiegend ungesättigter Fettsäuren mit 16 bis 22 C-Atomen und einwertigen, ungesättigten Fettalkoholen der gleichen Kettenlänge sowie geringen Anteilen an Glycerin-Partialestern, gebildet aus den gleichen Fettsäuren, welches eine Säurezahl von nur 2,3 mg KOH/g aufweist (Rodaplast P80 – VEB DHW Rodleben), versetzt und anschließend 7,0 Ma.-% der Additivkombination, bestehend aus 0,5 Ma.-% Bleioktoat mit einem Bleigehalt von 14,9 Ma.-% (Pb-Novosik – Chemische Fabrik Taucha), 4 Ma.-% eines Umsetzungsproduktes von ungesättigten und aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C₁₅ bis C₂₂, elementarem Schwefel, Phosphorpentasulfid und primären und/oder sekundären Alkylaminen der Kettenlänge C₈ bis C₁₈ (EPA 710 – Hydrierwerk Zeitz) und 2,0 Ma.-% einer 5%igen öligen Lösung von Zinkdialkyldithiophosphat (Hypreß P – VEB Hydrierwerk Zeitz) zugegeben. Man erhält ein klares Öl, welches außer stick-slip-Freiheit bis zu Flächenpressungen von 1,5 MPa eine gute Alterungsstabilität, eine gute Lasttragfähigkeit und eine gute Verträglichkeit gegenüber Zink bzw. zinkhaltigen Werkstoffmaterialien aufweist.

Beispiel 2

Ein Grundölgemisch der Viskositätslage von 220 mm²/s bei 40°C, bestehend aus entparaffinierten und solventraffinierten Hydroraffinatdestillaten mit einem entparaffinierten und solventraffinierten Schweröl, wird mit 1,0 Ma.-% eines Gemisches aus Estern vorwiegend ungesättigter Fettsäuren mit 16 bis 22 C-Atomen und einwertigen, ungesättigten Fettalkoholen der gleichen Kettenlänge sowie geringen Anteilen an Glycerin-Partialestern, gebildet aus den gleichen Fettsäuren, welches eine Säurezahl von nur 2,7 mg KOH/g aufweist (Rodaplast P80 – VEB DHW Rodleben), versetzt, und anschließend werden 7 Ma.-% der Additivkombination, bestehend aus 0,7 Ma.-% Pb-Oktoat gelöst in Paraxparaffin bei einem Pb-Gehalt von 23,4 Ma.-%, 3,5 Ma.-% EPA 710 und 2,5 Ma.-% Hypreß P zugegeben. Man erhält ein klares Öl, welches außer stick-slip-Freiheit bis zu Flächenpressungen von 1,5 MPa eine gute Alterungsstabilität und Lasttragfähigkeit sowie eine gute Verträglichkeit gegenüber Zink bzw. zinkhaltigen Werkstoffen aufweist.

Das Reib- und stick-slip-Verhalten der Öle wurde gemäß TGL 42452 ermittelt und die erfindungsgemäßen Produkte erfüllen dabei sicher die Forderungen der TGL 21 113. Für die Ermittlung des Verhaltens gegenüber den Risikowerkstoffen wurde ein modifizierter Zinkstreifentest herangezogen. Hierbei wird der Gewichtsverlust eines Streifens aus Hüttenzink (100 × 10 × 1 mm) nach 24 h bei 100°C bestimmt. Die Angabe kleiner 0,5 mg/m² ist unterhalb der Meßtoleranz und kann prüf- bzw. meßtechnisch nicht weiter untersetzt werden.

Tabelle:

	Beispiel 1	Produkt nach Beispiel 2	DD-PS 216 252
Gewichtsverlust gemäß modifi- ziertem Zink- streifentest (g/m ²)	kleiner 0,5	kleiner 0,5	5,65