



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 945

Int.Cl.³

3(51)

C 10 M

1/50

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 M/ 2484 043

(22) 02.03.83

(44) 26.09.84

(71) VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT;DD;
(72) WEBER, KLAUS, DR. RER. NAT. DIPL.-PHYS.;DD;

(54) SCHAUMINHIBITOREN FÜR SCHMIERÖLE AUF MINERALÖLBASIS -II-

(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 wenig verschlechtern sowie hydrolytisch stabil sind. Die erfindungsgemäßen Schauminhibitoren bestehen aus einer Verbindung oder aus einem Gemisch von Verbindungen der allgemeinen Struktur mit einer mittleren Molmasse von 10000 bis 20000 g · mol⁻¹, einem Verhältnis m:n wie 1:1 bis 1:8 und einem Verhältnis p:q wie 1:2 bis 2:1 und werden legierten und unlegierten Schmierölen in einer Konzentration von 0,001 bis 0,01 Masse-% zugegeben. Formel

22. II. 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 Oberflächenschau-
mes 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 vermindertes Luftabgabevermögen der betreffenden Schmieröle gefährdet jedoch die technische Zuverlässigkeit und Betriebs-

sicherheit 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 Luftabscheidungsvermögen 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 Luftabscheidungsvermögen 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. Desweiteren können unerwünschte Nebeneffekte durch Wechselwirkungen mit anderen Legierungsbestandteilen des Öles auftreten, die die Wirksamkeit des Schauminhibitors herabsetzen.

Die in der US-PS 3 951 832 aufgeführten Verbindungen vom Typ der Silicon-Polyglykol-Copolymere sind ebenfalls als Schauminhibitoren verwendbar. Nachteilig für den praktischen Einsatz wirkt sich aus, daß die beschriebenen Verbindungen gegen Hydrolyse unbeständig und außerdem unter hohem Kostenaufwand nur begrenzt verfügbar sind.

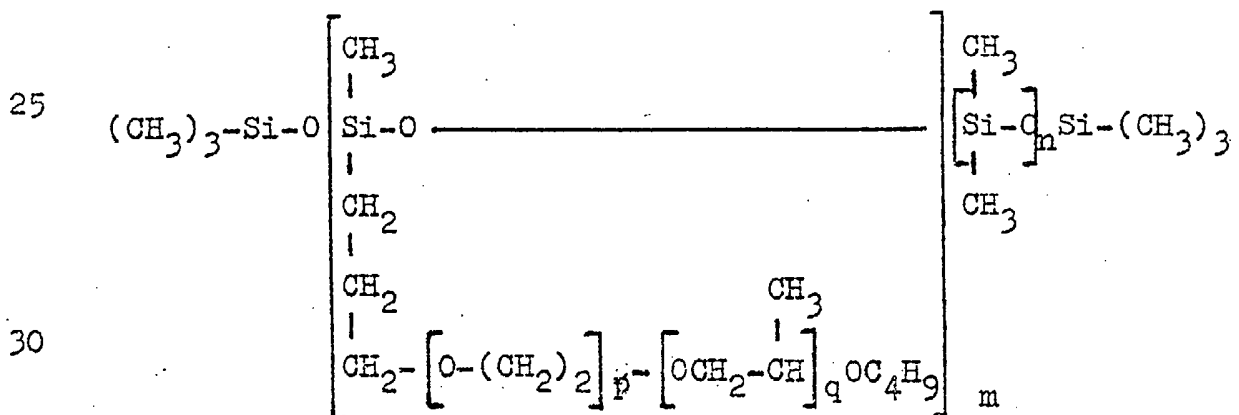
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Schauminhibitoren für Schmier-
öle auf Mineralölbasis kostengünstig und in ausreichendem
5 Maße verfügbar bereitzustellen, die die Oberflächenschaum-
bildung verhindern oder vermindern und gleichzeitig das
Luftabgabevermögen der Öle möglichst wenig verschlechtern
sowie hydrolytisch stabil sind.

10 Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, geeignete organische Schaum-
inhibitoren aufzufinden, die der Bildung und Stabilisie-
rung von Oberflächenschaum entgegenwirken und gleichzeitig
15 die Abscheidung der in mineralischen Schmierölen disper-
gierten Luft möglichst wenig negativ beeinflussen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Aufgabenstel-
lung mit Schauminhibitoren auf Basis von Polyalkylsiloxan-
Polyether-Copolymeren gelöst wird, die aus einer Verbin-
20 dung oder aus einem Gemisch von Verbindungen der allgemei-
nen Struktur



mit einer mittleren Molmasse von 10 000 bis 20 000 g ·
mol⁻¹, einem Siliziumgehalt von 5 bis 15 Masse-%, einem
35 Dimethylsiloxangehalt von 15 bis 30 Masse-%, einem Poly-
ethergehalt von 70 bis 85 Masse-%, einer Polyetherkompo-
nente vom Typ eines Ethylen-Propylen-Copolymeren, einer

mittleren Molmasse des Siloxanblockes von 2 000 bis
6 000 g · mol⁻¹, einer mittleren Molmasse einer Poly-
etherkette von 1 000 bis 3 000 g · mol⁻¹, einem Verhält-
nis m : n wie 1 : 1 bis 1 : 8 und einem Verhältnis p : q
wie 1 : 2 bis 2 : 1 bestehen.

5

Die erfindungsgemäßen Schauminhibitoren werden legierten
oder unlegierten Schmierölen auf Mineralölbasis in einer
Konzentration von 0,001 bis 0,01 Masse-% so zugemischt,
10 daß sie in feinverteilter Form mit dem Öl eine Dispersion
bilden. Die feine Verteilung des Schauminhibitors im Öl
erfolgt auf bekannte Art und Weise auf mechanischem Wege,
beispielsweise durch intensives Rühren, kräftiges Schütteln,
gemeinsames Mahlen von Öl und Schauminhibitor in einer Kol-
15 loidmühle oder mit Hilfe von Ultraschall. Zweckmäßigerwei-
se werden dabei zunächst Stammlösungen mit einem niedrig-
viskosen Mineralöl hergestellt, die dann in gewünschter
Konzentration dem jeweiligen Schmieröl zugegeben werden.
Der Einsatz der erfindungsgemäßen Schauminhibitoren auf
20 Basis von Polyalkylsiloxan-Polyether-Copolymeren in
Schmierölen auf Mineralölbasis führt zu einer erheblichen
Verminderung der Oberflächenschaumbildung, wobei das Luft-
abgabevermögen im Vergleich zu Schauminhibitoren des Stan-
des der Technik in geringerem Maße verschlechtert wird.
25 Desweiteren haben die erfindungsgemäßen Schauminhibitoren
die vorteilhafte Eigenschaft, hydrolytisch stabil zu sein,
da die Verknüpfung der Polyoxyalkylenketten mit den Sili-
ziumatomen über eine hydrolysestabile C-Si-Bindung er-
folgt. Dies ist von besonderer Bedeutung beim praktischen
30 Einsatz der Schauminhibitoren in mineralischen Schmierölen,
wo immer mit dem Vorhandensein von Wasser gerechnet werden
muß.

Die Menge der bei der Verschäumung durch das Mineralöl auf-
genommenen Luft wird durch die erfindungsgemäßen Schaum-
35 inhibatoren in den angegebenen Konzentrationsgrenzen nicht
beeinflußt.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

5

Beispiel 1

0,001 Masse-% eines technischen Methylsiloxan-Polyether-Copolymeren mit einer mittleren Molmasse von 12 600 g · mol⁻¹, einem Siliziumgehalt von 8 Masse-%, einem Dimethylsiloxangehalt von 20 Masse-%, einem Polyethergehalt von 80 Masse-%, einer Polyetherkomponente vom Typ eines Ethylen-Propylen-Copolymeren, einer mittleren Molmasse des Siloxanblockes von 3 000 g · mol⁻¹, einer mittleren Molmasse einer Polyetherkette von 1 500 g · mol⁻¹, einem Verhältnis m : n wie 1 : 5, einem Verhältnis p : q wie 1 : 1, einer Viskosität von 1 500 mPa · s bei 20 °C und einer Oberflächenspannung von 25,4 mNm⁻¹ bei 20 °C werden aus einer Stammlösung heraus in einem unlegierten Hydrauliköl mit einer Viskosität von 36 mm²s⁻¹ bei 50 °C mit Ultraschall dispergiert. Die Herstellung der Stammlösung erfolgt mit Hilfe eines Mineralöles in der Viskositätslage von 5 mm²s⁻¹ bei 50 °C.

25 Beispiel 2

0,001 Masse-% eines technischen Methylsiloxan-Polyether-Copolymeren mit einer mittleren Molmasse von 17 000 g · mol⁻¹, einem Siliziumgehalt von 13 Masse-%, einem Dimethylsiloxangehalt von 22 Masse-%, einem Polyethergehalt von 78 Masse-%, einer Polyetherkomponente vom Typ eines Ethylen-Propylen-Copolymeren, einer mittleren Molmasse des Siloxanblockes von 5 000 g · mol⁻¹, einer mittleren Molmasse einer Polyetherkette von 2 000 g · mol⁻¹, einem Verhältnis m : n wie 1 : 7, einem Verhältnis p : q wie 1 : 1, einer Viskosität von 2 500 mPa · s bei 20 °C und einer Oberflächenspannung von 22,5 mNm⁻¹ bei 20 °C werden unter

den im Beispiel 1 genannten Bedingungen dem dort aufgeführten unlegierten Hydrauliköl zugemischt.

Beispiel 3

5

0,01 Masse-% eines technischen Methylsiloxan-Polyether-Copolymeren mit den Kenndaten gemäß Beispiel 2 werden unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen dem dort aufgeführten unlegierten Hydrauliköl zugemischt.

10

Die in Tabelle 1 aufgeführten Untersuchungsergebnisse veranschaulichen die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen 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 Ausführungsbeispiel 1 genannten Bedingungen in einem unlegierten Hydrauliköl mit einer Viskosität von $36\ \text{mm}^2\text{s}^{-1}$ bei $50\ ^\circ\text{C}$ dispergiert.

15

20

25

30

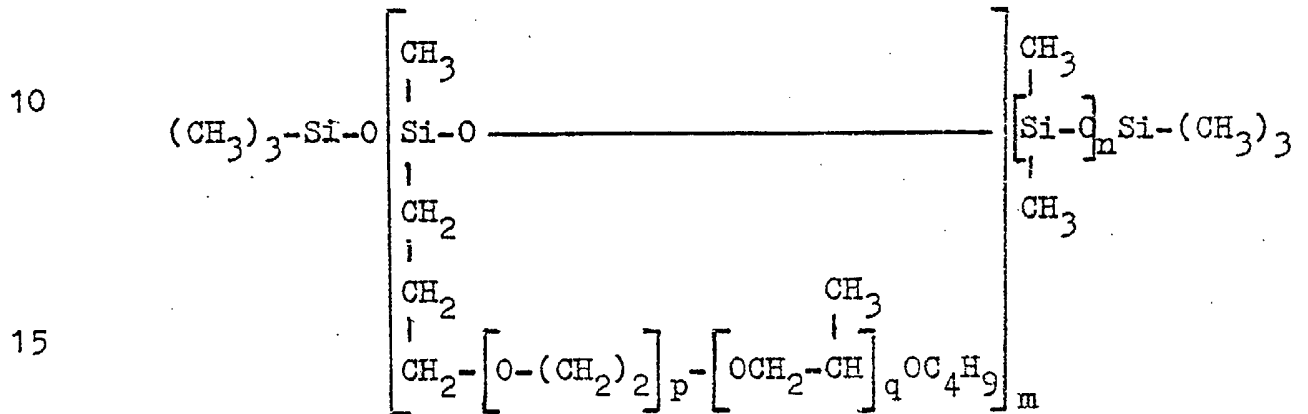
Die mit den erfindungsgemäßen Schauminhibitoren gemäß Beispiel 1 bis 3 sowie mit dem Vergleichsschauminhibitor versetzten Hydrauliköle wurden anschließend hinsichtlich ihres Luftabgabevermögens und ihrer Neigung zur Oberflächenschaumbildung untersucht. Das Luftabgabevermögen wurde nach TGL 32 432-81 $\hat{=}$ DIN 51 566-79 bestimmt; das Oberflächenschaumverhalten der inhibierten Öle wurde nach TGL 31 167-76 $\hat{=}$ ASTM D 892-74 gemessen, wobei jedoch analog 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	unlegiertes Hydrauliköl + erfindungsgemäße Entsprechend Beispiel 1	Hydrauliköl + erfindungsgemäße Schauminhibitoren entsprechend Beispiel 2	entsprechend Beispiel 3	unlegiertes Hydrauliköl + Schauminhibitor des Standes der Technik (Polydimethylsiloxan) 0,001 Ma.-%	0,01 Ma.-%
Luftabgabevermögen nach TGL 32 432-81						
bei 30 °C in min	8	20	23	24	35	34
Oberflächenschaumverhalten nach TGL 31 167-76						
Oberflächenschaumneigung						
bei 25 °C in ml	300	0	0	0	0	0
bei 95 °C in ml	25	0	0	45	0	0
bei 25 °C nach 95 °C in ml	330	90	70	0	0	0
Oberflächenschaumstabilität						
bei 25 °C in ml nach s	0/285	-	-	-	-	-
bei 90 °C in ml nach s	0/20	-	-	0/20	-	-
bei 25 °C nach 95 °C in ml nach s	0/310	0/360	0/130	-	-	-

Erfindungsanspruch

1. Schauminhibitoren für Schmieröle auf Mineralölbasis, bestehend aus Polyalkylsiloxan-Polyether-Copolymeren, gekennzeichnet dadurch, daß sie aus einer Verbindung oder aus einem Gemisch von Verbindungen der allgemeinen Struktur



mit einer mittleren Molmasse von 10 000 bis 20 000 g · mol⁻¹, einem Siliziumgehalt von 5 bis 15 Masse-%, einem Dimethylsiloxangehalt von 15 bis 30 Masse-%, einem Polyethergehalt von 70 bis 85 Masse-%, einer Polyetherkomponente vom Typ eines Ethylen-Propylen-Copolymeren, einer mittleren Molmasse des Siloxanblockes von 2 000 bis 6000 g · mol⁻¹, einer mittleren Molmasse einer Polyetherkette von 1 000 bis 3 000 g · mol⁻¹, einem Verhältnis m : n wie 1 : 1 bis 1 : 8 und einem Verhältnis p : q wie 1 : 2 bis 2 : 1 bestehen.

2. Schauminhibitoren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie in einer Konzentration von 0,001 bis 0,01 Masse-% legierten und unlegierten Schmierölen auf Mineralölbasis zugegeben werden.