

NEUE CA-KOMPLEXFETTE

Von

E. NEUMANN und E. VÁMOS**

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 22. Januar 1980

Vorgelegt von Prof. I. SZEBÉNYI

Einleitung

Komplexfette sind solche chemisch und physikalisch stabile, wasser- und temperaturbeständige plastische Schmierstoffe, in welchen neben Seife eine Komponente vorhanden ist welche mit der Seife in eine Komplexverbindung eingeht. Diese Komponente ist ein organisches oder anorganisches Salz mit einem dem Kation der Seife identischen Kation. In der Praxis haben sich organische Salz-Seifenkomplexfette bewährt. Besonders wichtig sind unter diesen die Calciumacetat-Komplexfette in welchen nebst der Stearat- oder Oleat-Seife der Komplexbildner Calciumacetat, also das Salz der niedrigmolekularen Essigsäure ist.

Die Ca-Komplexfette haben folgende vorteilhafte Eigenschaften [1, 2, 3, 4]:

a) sie haben praktisch keinen Tropfpunkt, d.h. daß ihre Einsatzgrenze durch zweckentsprechende Änderung der Siedegrenzen der Schmierölkomponente bis 220 °C erhöht werden kann

b) diese Fette besitzen Hochdruck- (EP)-Eigenschaften, sie können also ohne Additive an hochbelasteten Schmierstellen eingesetzt werden

c) sie besitzen selbst bei höheren Temperaturen keine Umwandlungspunkte, sichern also in beliebigem Temperaturbereich eine gleichmäßig-Schmierung.

Die hohe Temperaturstabilität der Ca-Komplexfette kann auf Grund der Polymertheorie der Schmierfette auf die Weise erklärt werden, daß in das Seifenassoziat die niedrigmolekularen Komplexbildner eingebaut werden. Diese sichern selbst bei höheren Temperaturen, ohne Herabsetzung der Assoziationskräfte den Raumbedarf der thermischen Bewegung der Seifenketten, es kommt daher auch bei erhöhter Temperatur nicht zum Schmelzen des Schmierfettes [5].

** Institut für Kohlenwasserstoff-Forschung, Százhalombatta.

Diese Fette haben aber auch einige Nachteile [2, 6]:

a) bei niedrigen Temperaturen werden sie während der Lagerung hart,
b) die klassischen Type können nur im Bereich der härteren Konsistenz hergestellt werden und können daher in den neuerdings häufig eingesetzten Fernschmiersystemen nicht angewendet werden.

Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten sind mehrere Vorschläge bekannt. Die Lagerungsstabilität kann durch Mischkationseifen verbessert werden, die Einsatzstabilität durch Anwendung von Ölkomponenten mit hohem Flammpunkt.

Die Verhärtungstendenz während des Einsatzes kann dadurch erklärt werden, daß die Konsistenz der Ca-Komplexfette von dem Säuregrad, bzw. der Alkalinität stark abhängig ist. Kleine Änderungen dieser Parameter rufen große Konsistenzänderungen hervor. Auch die submikroskopische Struktur der Fettes wird verändert. Im alkalischen Gebiet sind diese Fette weich, im sauren viel härter. Wird also das Fett während des Einsatzes durch Oxidation angesäuert, so folgt eine Erhärtung. Es konnte festgestellt werden, daß eine Inhibitierung der Oxidation eine Verzögerung der Erhärtung zufolge hat. In dieser Hinsicht sind besonders basische Inhibitoren (z.B., aromatische Amine) vorteilhaft [7, 8]. Die Erhärtungstendenz der klassischen Ca-Komplexfette kann also mit basischen Oxidationsinhibitoren gewißermassen herabgesetzt werden [9, 10, 11].

Eine Möglichkeit der Herstellung weicher Komplexfette besteht in der Änderung des Molverhältnisses der Fettsäure: Essigsäure. Eine Herabsetzung der Acetatkonzentration begünstigt die Erzeugung weicher Fette, hat aber auch ein Anwachsen der Instabilität zur Folge [12]. Weichere Konsistenz kann auch durch Anwendung mehr oder weniger ungesättigter Fettsäuren erreicht werden. Da aber Ca-Komplexfette bei hohen Temperaturen benützt werden, verursacht die Erhöhung des ungesättigten Charakters eine Beeinträchtigung der Oxidationsstabilität [13]. Laut Patente der Institute MÁFKI und VURUP können Ca-Komplexfette durch Einbauen von Al^{3+} und Na^{+} kationen verbessert werden. Die Mobil Oil Co. vertreibt Ca-Pb- basische Komplexfette unter der Bezeichnung Mobilplex. Diese sind zweifelsohne sehr weich, doch besitzen sie eine verhältnismäßig hohe Syneräseneigung [14]. Viele weitere Verfahren sind noch bekannt, so z.B. die Patente der California Research Corp. über den Einsatz von $\text{CaCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2$ in Überschuß, usw. [15, 16, 17].

Aufgrund obiger Angaben wurde von uns angestrebt die Frage unter Belassung des Seifenkations durch Änderung des Anions zu lösen. Es konnte aufgrund anderer Literaturangaben angenommen werden, daß die in der Herstellung von Li-Fetten vielfach eingesetzte 12-Hydroxistearinsäure zu diesem Zweck geeignet sein könnte. Es konnte bereits in den Jahren 1968–70 durch die gemeinsame Arbeit der TU Budapest und des Hochdruckforschungsinstituts (heute Institut für Kohlenwasertoff-Forschung ein Patentverfahren zur Herstellung derartiger Fette entwickelt werden [6].

Herstellung des Ca-Oxistearat-Komplexgrundfettes

Im Gegensatz zu dem Anionensystem der bekannten Ca-Komplexfette haben wir Oxifettsäuren zur Fettherstellung abgewendet. Stabilität des Fettes und die Rentabilität des Prozesses erhöht sich, wenn nicht reine Oxifettsäure (z.B. 12-Hydroxistearinsäure) sondern ein Gemisch 1:1 von 12-Hydroxistearinsäure und Stearinsäure benützt wird [6]. Übrigens blieb die Herstellungstechnologie der Ca-Komplexfettfabrikation im wesentlichen unverändert. Da das entstandene Fett thermisch sehr stabil ist, muß während des Kochprozesses 2—3 Std. lang eine thermische Behandlung bei 230 °C erfolgen.

Die notwendige Konzentration der Seife ist von der erwünschten Penetration des Schmierfettes abhängig. Eine Abnahme der Seifenkonzentration verursacht eine weichere Konsistenz des Fettes. Die Walkbeständigkeit des Fettes bleibt trotzdem sehr hoch.

Die Schmierölkomponente soll hochviskos sein und einen hohen Flammpunkt besitzen, da es sich um ein thermisch sehr stabiles Fett handelt. Optimal ist es, wenn es mindestens der SAE Viskositätskategorie 40 entspricht, und einen V.I. von mindestens 80 besitzt. Es soll also ein hochraffiniertes Motoren-Grundöl sein. Für besonders thermostabile Fette werden noch höher viskose Öle, mit höherem Flammpunkt angewendet.

Tab. 1 zeigt die Zusammensetzung des Schmierfettes, Tab. 2 das Ergebnis der Herstellung des Ca-Oxistearatfettes im Vergleich zu einem normalen Ca-Fett und einem klassischen Ca-Stearat-Acetat Fett. Die Vergleichsfette sind konventionelle Handelsprodukte, deren Konzentration dem hergestellten Produkt identisch ist.

Tabelle 1
Zusammensetzung des Versuchsfettes

Rohtstoff	Menge kg
Ca-Hydrat	42
Maschinenöl G-50	530
Technische 12-Hydroxistearinsäure	34
Technische Stearinsäure	33
Technische cc. Essigsäure	61
Maschinenöl G-50 (Zugabe)	270
Silikonöl	0,02

Es geht aus Tab. 2 hervor, daß das neue Fett den bekannten gegenüber günstiger ist in Hinsicht von Konsistenzstabilität, Syneräse und Lasttragfähigkeit.

Tabelle 2

Vergleich der Kennzahlen des Ca-Oxistearat-Komplexfettes mit einem Ca-Stearat-Komplexfett und einem Ca-Oxistearat normalfett

	Ca-Oxistearat Normalfett	Ca-Stearat Komplexfett	Ca-Oxistearat Komplexfett
Tropfpunkt °C	250	250	250
Penetration mm/10 ungewalzt	295	220	354
60-mal gewalzt	330	244	359
10 000-mal gewalzt	—	280	364
100 000-mal gewalzt	356	330	376
pen. 10 ⁵	61	110	22
pen. 60/10 ⁵	26	86	17
Syneräse ungewalzt, Vol%	1,5	0,0	0,0
Syneräse 100 000 mal, Vol%	3,5	0,0	0,0
Ø der Verschleißnarbe im 4-Kugel-Test, mm	0,26	0,30	0,18
Schweisslast im 4-Kugel-Test, kp	200	200	360
Kugelfischer-Spengler Test, Belastbarkeit, kp	200	200	480

Additivempfindlichkeit des Ca-Oxistearat-Komplexfettes

Da Ca-Komplexfette unter oxidativen Bedingungen, bei hohen Temperaturen eingesetzt werden, muß ihre Oxidationsstabilität sehr hoch sein. Obwohl die Rohstoffe dieser Fette bereits eine gewisse Stabilität sichern können, ist es doch schwierig schwere Betriebsbedingungen mit diesen Schmierstoffen im vermischten Zustand zu bewältigen. Es wurde daher die Wirkung der Additivqualität und Konzentration auf die Oxidationsstabilität des Fettes nach der Norma Hoffmann Methode bei 100 und 140 °C untersucht.

Bei diesen Untersuchungen wurden im Gegensatz zu den Grundstoffprüfungen technische Rohstoffe aus dem Betrieb der Komáromer Erdölraffinerie (KKV) verwendet um den tatsächlichen Betriebsbedingungen näher zu kommen. Auch das Additiv Vanlube 674 ist ein Handelsprodukt, ein Gemisch eines Oxidationsinhibitors, Korrosionsinhibitors und eines EP Additives. Diese Komposition ist etwas übertrieben, da ja das Fett selbst EP Eigenschaften besitzt. Es wurde daher auch ein aromatisches Amin untersucht, da dieses im Prinzip fähig sein müßte die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit zu sichern.

In dieser Versuchsserie wurden Schmierfette mit 10% 12-Ca-Hydroxistearat, 11% Ca-Acetat und 79% MM-90 Öl hergestellt. Der V.I. des Grundöles betrug 80, der Flammpunkt 246 °C. Die übrigen Komponenten waren handelsübliche technische Produkte Die Penetrationswerte des Ca-Komplexgrundfettes lagen nach 60 Walkhüben bei 285 mm/10, nach 10000 Walkhüben bei 279 mm/10

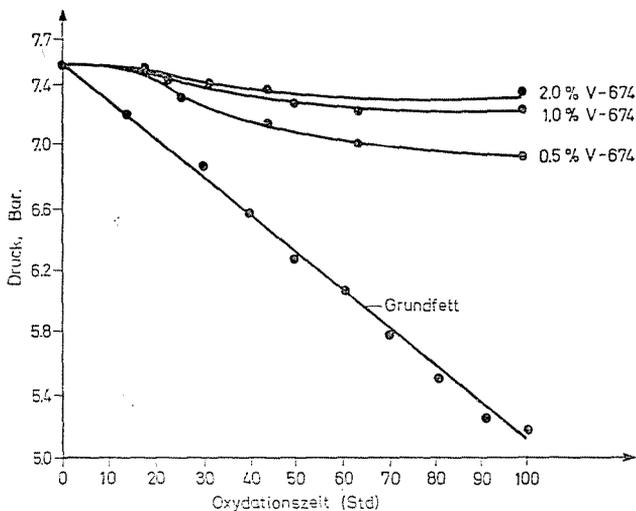


Abb. 1. Norma—Hoffmann Sauerstoffverbrauchskurven des Ca-Komplex Versuchsfettes, unlegiert und legiert, bei 100°C. Additiv Vanlube-674

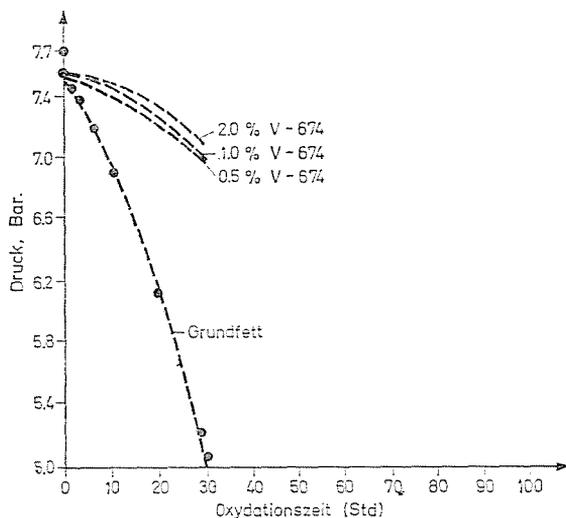


Abb. 2. Norma—Hoffmann Sauerstoffverbrauchskurven des Ca-Komplex Versuchsfettes, unlegiert, und legiert, bei 140°C. Additiv Vanlube-674

und nach 100 000 Walkhüben bei 259 mm/10. Das Fett wurde also im Laufe der Walkung etwas höher, doch blieben die Werte innerhalb der gegebenen NLGI Gruppe. Der Tropfpunkt lag bei 235 °C.

Vorerst wurde das Fett mit je 0.5 M%, 1.0 M% und 2.0 M% Vanlube 674 versetzt. Die Muster wurden 30 Std. lang bei 100 °C bzw. 140 °C thermostatiert und laut ASTM D 942-70 in der Norma-Hoffmann Bombe oxidiert. Die Abb. 1 und 2 zeigen den Sauerstoff-Verbrauch, bei einer Legierung mit Vanlube 674.

Es geht aus den Bildern hervor, daß bei 100 und 140 °C das Druckgefälle der mit Vanlube-674 legierten Fette niedriger ist als das des Grundfettes. Es wurde bereits in früheren Veröffentlichungen festgestellt, daß bei 1 M% eine optimale Wirksamkeit erreicht wird. Bei der höheren Konzentration nähert sich die Oxidationsstabilität asymptotisch einem Grenzwert d.h. ein Erhöhen der Wirkstoffkonzentration hat bereits einen niedrigeren Zuwachs der Wirksamkeit zur Folge.

Es wurden Vergleichsversuche mit ebenfalls 0.5; 1.0 und 2.0 M% N-Phenyl-2-naphthylamin durchgeführt. Diese Prüfungen wurden bei 140 °C nach der Norma-Hoffmann Methode ausgeführt. Abb. 3 zeigt die Ergebnisse. Der Ver-

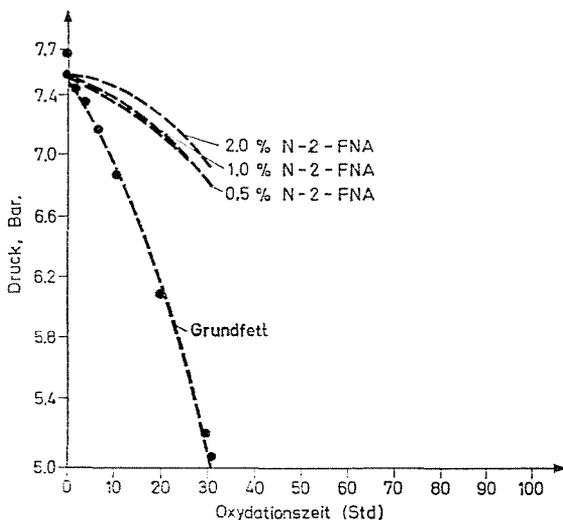


Abb. 3. Norma Hoffmann-Sauerstoffverbrauchskurven des Ca-Komplex Versuchsfettes, unlegiert und legiert, bei 140 °C. Additiv: N-Phenyl-2-naphthylamin

gleich der beiden Wirkstoffe ergibt, daß der Charakter der Inhibition in beiden Fällen analog ist. Die Optimalkonzentration liegt bei 1%. Die Oxidation wird jedoch durch N-Phenyl-2-naphthylamin etwas besser gehemmt als durch den Wirkstoff Vanlube 674.

Die bisherigen Daten bewerten die Stabilität aufgrund des Sauerstoffverbrauches. Tab. 3 zeigt die Änderungen der Penetrationszahlen. Im Vergleich zum Grundfett wird die Verhärtung des Fettes in 100 Std. Versuchen durch das N-Phenyl-2-naphthylamin besser gehemmt als durch den Wirkstoff Vanlube 674.

Schließlich wurden die Fette auch nach der I.R. spektroskopischen Methode untersucht. Als Indikationskennzahl wurde die -OH-Spitze gewählt. Tab. 4 zeigt die Ergebnisse. Man sieht, daß die Tendenz der Ergebnisse mit den

Tabelle 3

Änderung der Penetration als Funktion der Oxydationsbedingungen und der Additivqualität, bzw. Konzentration

Oxydationszustand	Penetration mit Additiv				
	Qualität	Konzentration %			
		0,0	0,5	1,0	2,0
Unoxydiert	V-274	284	286	288	290
	N-FNA	284	284	284	284
N—H, 100 °C, 100 Std.	V-274	77	81	94	130
N—H, 140 °C, 30 Std.	V-274	109	105	157	189
N—H, 140 °C, 30 Std.	N-FNA	109	200	205	210

Tabelle 4

Extinktion bei 3346 cm^{-1} , in Abhängigkeit der Legierung und Oxydation der Ca-Komplexfette

	Extinktion vor dem N—H	Extinktion nach N—H	Δ_{100}	Extinktion nach N—H	Δ_{140}
	Test bei 100°			bei 140°	
Grundfett	0,080	0,122	0,042	0,182	0,102
Grundfett + 1% V-674	0,118	0,119	0,000	0,125	0,007
Grundfett + 1% N-2-FNA	0,057	—	—	0,060	0,003

Ergebnissen der Penetrationsmessungen und der Oxidationsprobe (Sauerstoffverbrauch) im Wesentlichen übereinstimmt, d.h. die vermischten Fette verhalten sich wesentlich günstiger als die unvermischten.

Zusammenfassung

Es wurden die Möglichkeiten der Qualitätsverbesserung der Ca-Komplexfette untersucht. Es wurde festgestellt, daß die klassischen Ca-Stearat-Acetatfette während der Lagerung und der oxidativen Beanspruchung erhärten. Ein weiterer Fehler ist, daß sie in den nötigen niedrigen Penetrationsklassen nicht hergestellt werden können. Demgegenüber können durch Einsatz von Ca-Oxistearatkomplexen die richtigen Penetrationseigenschaften erreicht werden.

Zwecks Erhöhung der thermischen Stabilität und der Lebensdauer wurde die Wirkung von Additiven auf diese Fette untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß der Wirkstoff Vanlube 674 und N-Phenyl-2-naphthylamin eine genügende Erhöhung der Oxidationsstabilität verursacht. Die auf diese Weise hergestellten Fette erfüllen die Anforderungen in Hinsicht auf die mechanische Stabilität, Schmierfähigkeit, EP-Effekt und Oxidationsstabilität. Aufgrund dieser Ergebnisse kann die technische Einführung dieser Fette — nach zweckentsprechenden Betriebsuntersuchungen — vorgeschlagen werden.

Literatur

1. MAJOR, GY.—MÓZES, GY.: Vorträge des I. Tribologischen Seminars, S. 169—176, Budapest, (1974)
2. POLISHUK, A. T.: Lubrication Eng. 33, 133 (1977)
3. VÁMOS, E.: Kémiai Közl.
4. VÁMOS, E.—ADONYI, Z.—MITARBEITER.: Periodica Polytechnica Chem. Eng.
5. VÁMOS, E.—FEHÉRVÁRY, A.: Kémiai Közl. Schmierfett-Tagung, 45—63 (1959) und des Institutes MÁFKI (in Ungarisch) N° 164, Budapest (1959)
6. VAJTA, L.—CENKVÁRI, I.—NEUMANN, E.—SZEBÉNYI, I.—VÁMOS, E.: Ung. Pat. 163, 675 (1970)
7. VÁMOS, E.—GUBA, F.—FEHÉRVÁRI, A.: MÁFKI Közl. No. 2 151 (1961)
8. VÁMOS, E.—NEUMANN, E.: Periodica Polytechnica, Chem. Eng. 19, 91 (1975)
9. VÁMOS, E.—FEHÉRVÁRI, A.—GUBA, F.—FÖLDI, F.: MÁFKI Közl. No 148, Veszprém, 1958
10. GUBA, F.: Kém. Közl. Schmierfett-Tagung. S. 103, (1959) (In Ungarisch)
11. VÁMOS, E.: Kém. Közl. Schmierfett-Tagung. S. 111 (1959) (In Ungarisch)
12. GERASIMOW, M. M.—SACHARIEW, I. T.—STANULOW, K. G.: NIGI Spokesman 52 (1973)
13. ISCSUK J. L. KRATOVSKAJA: Kim. Tyex. Tonl. i Maszel, 16 (1971)
14. Katalog der Mobil Oil Co. (1974)
15. Dean radle: Franz Pat. 1, 365, 131 (1963)
16. DREHER J. L.: USA Pat. 3, 156, 933 (1965)
17. DREHER J. L.—CARTER C. F.: NIGI Spokesman, 293 (1967)

Dr. Ernő NEUMANN	}	H-1521 Budapest
Dr. Endre Vámos		