



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 412 271 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90112004.8**

51 Int. Cl.⁵: **C10M 173/02**

22 Anmeldetag: **25.06.90**

30 Priorität: **10.08.89 DE 3926397**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.02.91 Patentblatt 91/07

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

71 Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1(DE)

72 Erfinder: **Balzer, Dieter, Dr.**
Talstrasse 21
D-4358 Haltern(DE)

54 **Hydraulikflüssigkeiten.**

57

1. Die Erfindung betrifft schwerentflammbare, wäßrige Hydraulikflüssigkeiten, die umweltverträglich sind und schmierende Eigenschaften haben.

2.1 Bekannte Hydraulikflüssigkeiten auf Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen (HFA) sind metastabile Systeme, so daß Temperaturschwankungen und Elektrolyte sich kritisch auf das System auswirken. Bei durch Polymere verdickten Systemen liegt eine nicht ausreichende Scherstabilität vor.

Bei HFC-Flüssigkeiten sind hohe Einsatzkonzentrationen erforderlich, um eine Mindestviskosität zu erzeugen. Die neuen Hydraulikflüssigkeiten sollen diese Nachteile nicht aufweisen.

2.2 Es werden hierzu wäßrige Hydraulikflüssigkeiten vorgeschlagen, die 5 - 30 Gew.-% Alkylpolyglucosid und bis zu 20 Gew.-% tensidische Additive sowie bis zu 10 Gew.-% andere übliche Additive enthalten. Diese neuen Hydraulikflüssigkeiten besitzen bei niedriger Wirkstoffkonzentration günstige Schmierwirkungen.

EP 0 412 271 A1

HYDRAULIKFLÜSSIGKEITEN

Die Erfindung betrifft schwerentflammbare, Hydraulikflüssigkeiten, die umweltverträglich sind und schmierende Eigenschaften haben.

Gebäuchlich sind besonders Hydraulikflüssigkeiten auf Mineralölbasis. Im Bergbau jedoch werden aus Sicherheitsgründen schwerentflammbare Druckflüssigkeiten benötigt, die dort mannigfaltige Anwendung z.
 5 B. in Schrämm-Maschinen, Streckenvortriebsmaschinen, Turbokupplungen und Hydraulikstempeln finden. Aber auch außerhalb des Bergbaus werden schwerentflammbare Flüssigkeiten überall dort bevorzugt, wo es bei Austritt brennbarer Medien aus dem geschlossenen Hydrauliksystem zu verheerenden Bränden kommen kann.

Die derzeitigen schwerentflammbaren Hydraulikflüssigkeiten sind insbesondere wäßrige Systeme, ent-
 10 weder Öl-in-Wasser-Emulsionen (HFA) oder Glycol-Polyglycol-Wasser-Mischungen (HFC). Der Hauptnachteil der o/w-Emulsionen ist der, daß es sich um metastabile Systeme handelt, was insbesondere durch Temperaturschwankungen und Elektrolyte kritisch werden kann (DE-OS 35 08 946). Handelt es sich um verdickte Systeme, wie es die Vermeidung von Leckverlusten in den Spaltdichtungen von Pumpen und Ventilen bzw. der Aufbau von schmierenden Filmen zwischen reibenden Festkörperoberflächen vorausset-
 15 zen, sind die hierbei eingesetzten Polymere gewöhnlich nicht oder nur unzureichend scherstabil.

HFC-Fluide auf der Basis von Mono-, Oligo- bzw. Polyglycolen besitzen neben weitgehender Schwerbrennbarkeit den Vorteil physiologischer Unbedenklichkeit und ökologischer Akzeptanz (P. Lehringer, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 41, 230 (1988)), was besonders vorteilhaft beim mobilen Einsatz ist, wo Druckflüssigkeitsleckagen häufig im Erdreich versickern. Die Systeme gelten auch als weitgehend schersta-
 20 bil, was jedoch kritisch zu sehen ist im Hinblick darauf, daß gewöhnlich besonders die Polymeren den höchsten Beitrag zur Gesamtviskosität der Flüssigkeit erbringen, die aufgrund ihrer chemischen Struktur am stärksten schergefährdet sind. Ein weiterer Nachteil der derzeitigen HFC-Flüssigkeiten besteht darin, daß der Anteil an Wirksubstanz sehr hoch liegen muß, um auch bei etwas erhöhter Temperatur noch eine Mindestviskosität zu besitzen. Wassergehalte ≤ 50 % sind hier durchaus typisch (C. Rasp, Tribologie
 25 Schmierungstechn. 35, 185 (1988). Außerdem sind die Additivpakete zur Erzeugung günstigerer Wirkungen bei der Schmierung und beim Verschleißschutz hier sehr komplex.

Es bestand daher die Aufgabe, schwerentflammbare, umweltverträgliche Hydraulikflüssigkeiten zu entwickeln, die bei niedriger Wirkstoffkonzentration genügend viskos sind und günstige Schmierwirkung zeigen.

30 Die Aufgabe wurde durch wäßrige Hydraulikflüssigkeiten gelöst, die als Basis eine wäßrige Tensidlösung enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind daher wäßrige Hydraulikflüssigkeiten, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 5 - 30 Gew.-% Alkylpolyglycosid, 0 bis 20 Gew.-% tensidische Additive, 0 - 10 Gew.-% nichttensidische Additive und Wasser ad 100 Gew.-% enthalten, wobei der Wirkstoffanteil maximal 40 Gew.-% beträgt.
 35 % beträgt.

Es wurde überraschend gefunden, daß Alkylpolyglycoside schon bei niedrigeren Konzentrationen alleine oder auch in Gegenwart anderer Tenside ein besonders hohes Viskositätsniveau aufweisen, bei gleichzeitig sehr guter Schmierwirkung.

40 Alkylpolyglycoside

Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkylpolyglycoside entsprechen der allgemeinen Formel (I)

$$R-O-Z_n \quad (I)$$

45 in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 20, vorzugsweise 9 bis 18, Kohlenstoffatomen und Z_n für einen Oligoglycosidrest mit im Mittel $n = 1$ bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon steht.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkyloligoglycoside können nach bekannten Verfahren ganz oder teilweise auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden. Beispielsweise wird Dextrose in Gegen-
 50 wart eines sauren Katalysators mit n-Butanol zu Butyloligoglycosidgemischen umgesetzt, welche mit langkettigen Alkoholen ebenfalls in Gegenwart eines sauren Katalysators zu den gewünschten Alkyloligoglycosidgemischen umglycosidiert werden. Die Formel der Produkte ist in bestimmten Grenzen variierbar. Der Alkylrest R' wird durch die Auswahl des langkettigen Alkohols festgelegt. Günstig aus wirtschaftlichen Gründen sind die großtechnisch zugänglichen Tensidalkohole mit 8 bis 20 C-Atomen, z. B. Oxoalkohole, Ziegleralkohole und native Alkohole aus der Hydrierung von Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten.

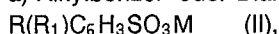
Der Oligoglycosylrest Z_n wird einerseits durch die Auswahl des Kohlenhydrats und andererseits durch die Einstellung des mittleren Oligomerisationsgrades n z. B. nach DE-OS 19 43 689 festgelegt. Im Prinzip können bekanntlich Polysaccharide, Oligosaccharide und Monosaccharide z. B. Stärke, Maltodextrine, Dextrose, Galaktose, Mannose, Xylose usw. zu Alkyloligoglycosiden umgesetzt werden. Besonders bevorzugt sind die großtechnisch verfügbaren Kohlenhydrate Stärke, Maltodextrine und Dextrose. Da die wirtschaftlich interessanten Alkylpolyglycosidsynthesen nicht regio- und stereoselektiv verlaufen, sind die Alkylpolyglycoside stets Gemische von Oligomeren, die ihrerseits Gemisch verschiedener isomerer Formen darstellen. Sie liegen nebeneinander mit α - und β -glycosidischen Bindungen in Pyranose- und Furanoseform vor. Auch die Verknüpfungsstellen zwischen zwei Saccharidresten sind unterschiedlich.

Synthesebedingt können die Alkylpolyglycoside auch Begleitsubstanzen wie Restalkohole, Monosaccharide, Oligosaccharide und Oligoalkylpolyglycoside enthalten.

Tensidische Additive

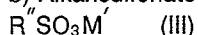
Die erfindungsgemäßen schwerentflammaren Hydraulikflüssigkeiten können ferner bis zu 20 Gew.-% tensidische Additive enthalten, die aus den nachfolgenden Verbindungen ausgewählt sind oder aus Mischungen dieser Verbindungen bestehen:

a) Alkylbenzol- oder Dialkylbenzolsulfonate der Formel (II)



in der R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 20 C-Atomen, R_1 H oder einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei die Kohlenstoffatomsumme von R und R_1 mindestens 8, vorzugsweise 10 bis 18, beträgt, und M Na, K, Ammonium oder Alkylammonium bedeuten.

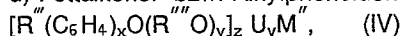
b) Alkansulfonate und/oder Olefinsulfonate der Formel (III)



sein, in der R'' ein gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 8 bis 20 C-Atomen und M' Na, K, Ammonium oder Alkylammonium bedeuten.

c) Petroleumsulfonate

d) Fettalkohol- bzw. Alkylphenolderivate der folgenden Formel (IV)



in der R''' ein gesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 6 bis 20, vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatome, $x = 0$ oder 1, R'''' C_2H_4 oder C_3H_6 , y 0 bis 15, z 1 oder 2, U SO_3 , CH_2COO , $CHCOO$, v 0 oder 1 und M'' H, Na, K, Ammonium oder Alkylammonium bedeuten.

e) Weitere tensidische Zusätze sind Carbonsäuren mit längeren, verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffketten sowie Phosphorsäurepartialester insbesondere von Alkoholen bzw. von Fettalkohol- bzw. Alkylphenoloxethylaten. Letztere lassen sich durch Umsetzung der betreffenden Alkohole bzw. Oxethylate mit Phosphorsäuren, Phosphoroxiden oder Phosphorhalogeniden herstellen.

Schließlich zeigen auch kationische Tenside wie quaternäre Ammoniumverbindungen als Zusätze zu Alkylpolyglycosiden in wäßrigen Hydraulikflüssigkeiten günstige Wirkungen z. B. eine starke Verbesserung der schmierenden Eigenschaften.

Nichttensidische Zusätze

Geeignete nichttensidische Zusätze bei den erfindungsgemäßen Hydraulikflüssigkeiten sind Amine bzw. Alkanolamine als pH-Regulatoren bzw. Korrosionsinhibitoren; Natriummolybdat, Borsäureaminester, Benzotriazol bzw. Toluotriazol ebenfalls als Korrosionsinhibitoren; Morpholin bzw. N-Methylmorpholin als Dampfphaseninhibitoren; Silikonentschäumer oder andere Entschäumer; Glycol und/oder Glycolether bzw. Harnstoff als Löslichkeitsvermittler und gegebenenfalls wasserlösliche Polymere zur Korrektur des Temperaturprofils der Viskosität sowie Konservierungsmittel.

Basis der erfindungsgemäßen Hydraulikflüssigkeit neben Wasser als Lösemittel sind die Alkylpolyglycoside, eine toxikologisch, umbedenkliche Tensidklasse von hervorragender biologischer Abbaubarkeit (95 bis 97 Gew.-% Coupled Unit-Test, DOC). 3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, Alkylpolyglycosid sind in den erfindungsgemäßen Flüssigkeiten enthalten, wobei die Gesamtwirkstoffkonzentration bei max. 40 Gew.-%, bevorzugt bei 35 Gew.-%, liegt.

Die erfindungsgemäßen Druckflüssigkeiten sind gewöhnlich im Temperaturbereich zwischen 5 und 80

°C klar bzw. evtl. in Gegenwart von Silikonentschäumern schwach opaleszierend. Sie sind gewöhnlich schwach alkalisch eingestellt.

Die folgenden Beispiele sollen die Flüssigkeiten erläutern, wobei

MARLON^(R) A lineares C₁₀C₁₃-Alkylbenzolsulfonat-Na-Salz (Hüls AG)

5 MARLON^(R) PS C₁₃C₁₇-Paraffinsulfonat Na-Salz (Hüls AG)

Polymekon^(R) 730 Silikonentschäumer (Goldschmidt AG)

bedeuten.

10 Beispiel 1

Eine 15 Gew.-%ige Lösung von C₁₂C₁₃-Alkylpolyglycosid (D.P. 1.7, bestimmt via ¹H-NMR) in VE-Wasser wurde hergestellt. Das Viskositätsverhalten der Lösung (Rotationsviskosimeter Haake RV 20, M 5, 50 °C, Scherbereich 30-300 sec⁻¹) ist newtonisch und liegt bei ca. 150 mPa*s. Mehrfache jeweils 15 10minütige Ultraschallung (Telsonic USG 1000, 20 kHz) veränderte die Viskosität nicht und bestätigt die vermutete Scherstabilität des Systems. Der Klarpunkt der Lösung liegt bei 10 °C. Mit steigender Temperatur (bis 80 °) erfährt die Lösung keine optische Veränderung. Das Verschleißverhalten (Schmierwirkung) der Lösung wurde mit der Reibverschleißwaage nach Reichert untersucht (Gewichtsverlust der Prüfrollen nach 100 m Reibungsstrecke und 1 500 g Belastung). Der Mittelwert aus 3 20 Testläufen betrug 6.6 ± 0.5 mg bei einem spezifischen Flächdruck von 2 400 N/cm². Bei der Verschleißmessung wurde keine Schaumentwicklung beobachtet. Vergleichende Verschleißtests mit VE-Wasser einerseits und Ecubasol Hydrotherm^(R) 36 (Hydraulikflüssigkeit auf Glycolbasis) andererseits ergaben unter analogen Bedingungen Gewichtsverlustwerte von 66 bzw. 6.9 mg. Der Vergleich der Ergebnisse demonstriert, daß bereits eine 15 Gew.-%ige Lösung des Alkylpolyglycosids nicht nur ein ausreichendes 25 Viskositätsniveau sondern auch stark schmierende Eigenschaften besitzt.

Beispiel 2

30 Eine 15 Gew.-%ige Lösung von N-C₁₂-C₁₈-N, N, N Trimethylammoniumchlorid in VE-Wasser ist bei 50 °C geringviskos (ca. 1 mPa*s), ihre verschleißverhindernde Wirkung - analog Beispiel 1 durchgeführt - ist mit 34,5 mg Gewichtsverlust nur mittelmäßig. Ersetzt man jedoch die Hälfte der quaternären Ammoniumverbindung durch C₁₂C₁₃-Alkylpolyglycosid (D.P. 1.7), so resultiert mit einem Gewichtsverlust von 10,9 ± 0,6 mg eine starke Schmierwirkung, wohingegen die Viskosität in Näherung unverändert bleibt und der 35 Klarpunkt von +2 °C auf +5 °C steigt.

Beispiel 3

40 Eine 10 Gew.-%ige Lösung von C₁₀-C₁₄-Alkylpolyglycosid (D.P. ca. 1,3) in VE-Wasser zeigt newtonisches Fließverhalten und besitzt bei 50 °C eine Viskosität von 70 mPa*s. Die analog Beispiel 1 durchgeführte Untersuchung des Verschleißverhaltens erbrachte einen Gewichtsverlust des Prüfkörpers von 15 mg.

45

Beispiele 4 bis 13 (Tabellen)

Die betreffenden Beispiele demonstrieren die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mischungen hinsichtlich Viskositätsniveau und Verschleißschutz. Die bei den Lösungen entsprechend Beispiel 4 und 10 50 durchgeführte Beschallung (2 mal 10 Minuten mit jeweils nachträglicher Viskositätsmessung) zeigt eine vollkommene Scherstabilität der die erhöhte Viskosität erzeugenden Strukturen. Mit den Beispielen 11 und 12 wird die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mischungen in Wässern unterschiedliche Härte (Calciumhärte) demonstriert.

55

Tabelle 1

Beispiel Nr.	4	5	6	7	8
Zusammensetzung (Gew.-%)					
C ₁₂ C ₁₃ -Alkylpolyglycosid (D.P. 1.7)	-	8,5	10	7	16
C ₁₀ C ₁₄ -Alkylpolyglycosid (D.P. 1.3)	12,5	-	-	-	-
MARLON A ^(R)	-	8,5	-	7	-
MARLON PS ^(R)	12,5	-	10	-	-
Ölsäure-Triisopropylammonium	-	4	-	-	4
Nonylphenoloxethylatphosphorsäureesterpartialester mit 7 mol Ethylenoxid/mol	-	-	-	4	-
Polymekon ^(R) 730	0,15	-	-	-	-
Isopropanolamin	3	3	3	3	3
Ethylenglycol	-	-	-	-	15
Viskosität 50 °C (cSt)	20	47	4	57	29
Klarpunkt (°C)	-	3	5	5	3
pH	8,1	8,6	9,7	8,5	8,2
Reibverschleißtest ¹⁾ (mg)	4,5	3,7	2,6	2,1	5,9
Schaum (DIN 53 902)	-	-	*2)	-	-

¹⁾ Mittelwert aus 3 Testläufen bei einer Reibungsstrecke von 100 m und einem Flächendruck zwischen 3 000 und 5 000 N/cm²

²⁾ Der gleiche Versuch in Gegenwart von 0,15 Gew.-% Polymekon^(R) 730 zeigt keinen Schaum

Tabelle 2

Beispiel Nr.	9	10	11 ²⁾	12 ³⁾	13
Zusammensetzung (Gew.-%)					
C ₁₂ C ₁₃ -Alkylpolyglycosid (D.P. 1.7)	-	8	13	13	25
C ₁₀ C ₁₄ -Alkylpolyglycosid (D.P. 1.3)	7	-	-	-	-
MARLON A ^(R)	7	8	-	-	-
MARLON PS ^(R)	-	-	13	13	-
Ölsäure-Triisopropylammonium	-	-	-	-	-
Nonylphenoloxethylatphosphorsäureesterpartialester mit 7 mol Ethylenoxid/mol	4	4	-	-	-
Polymekon ^(R) 730	-	-	0,15	0,15	-
Isopropanolamin	3	3	3	3	3
Ethylenglycol	-	15	-	-	-
Viskosität 50 °C (cSt)	51	21	32	34	71
Klarpunkt (°C)	1	5	-	-	6
pH	9,1	8,7	8,0	8,1	9,6
Reibverschleißtest ¹⁾ (mg)	3,8	1,4	2,2	2,3	2,1
Schaum (DIN 53 902)	-	-	-	-	-

¹⁾ Mittelwert aus 3 Testläufen bei einer Reibungsstrecke von 100 m und einem Flächendruck zwischen 3 000 und 5 000 N/cm²

²⁾ Wasser 20 ° dH

³⁾ Wasser 50 ° dH

Ansprüche

1. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß sie
5 - 30 Gew.-% Alkylpolyglycosid
0 - 20 Gew.-% tensidische Additive
0 - 10 Gew.-% nichttensidische Additive und
Wasser ad 100 Gew.-%
10 enthalten, wobei der Wirkstoffanteil maximal 40 Gew.-% beträgt.
2. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Alkylpolyglycosid der Formel $R-O-Z_n$ entspricht, in der R für einen linearen oder verzweigten,
gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und Z_n für einen Oligoglycosidrest
15 mit im Mittel $n = 1$ bis 10 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon steht.
3. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß als tensidische Additive organische Sulfate, organische Sulfonate, Phosphorsäurepartialester, Oxethylate,
carboxyethylierte Oxethylate, carbonsaure Salze, quaternäre Ammoniumsalze, Ethylenglycol, Glycolether
20 und/oder Harnstoff eingesetzt werden.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 2004

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-2 956 951 (FUREY) * Insgesamt * - - - -	1	C 10 M 173/02
X	GB-A-2 016 041 (SANYO) * Patentansprüche; Seite 2, Zeilen 11-25 * - - - -	1,3	
Y		2	
D,Y	DE-A-1 943 689 (ROHM AND HAAS) * Insgesamt * - - - -	2	
X	FR-A-2 360 658 (SINGER & HERSCH) * Patentansprüche 1,7,11,12,25-28,35 * - - - -	1	
A		2,3	
A	GB-A-1 007 467 (BRUNEL HENRI) * Insgesamt * - - - - -	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 10 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		09 November 90	DE LA MORINERIE B.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			