

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 451 504 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91103447.8**

51 Int. Cl.⁵: **C10M 125/26, //C10N20:06**

22 Anmeldetag: **07.03.91**

30 Priorität: **24.03.90 DE 4009566**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.10.91 Patentblatt 91/42

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **MERCK PATENT GESELLSCHAFT
MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Frankfurter Strasse 250 Postfach 4119
W-6100 Darmstadt(DE)**

72 Erfinder: **Urban, Manfred, Dr.
Mainzer Strasse 14
W-6108 Weiterstadt(DE)
Erfinder: Marquard, Kurt, Dr.
Am Bremelsberg 7
W-6107 Reinheim(DE)**

54 **Schmierstoffe.**

57 Die Erfindung betrifft Schmierstoffe, denen kugelförmige SiO₂-Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 2 µm zugesetzt sind.

EP 0 451 504 A1

Die Erfindung betrifft Schmierstoffe, die kugelförmige SiO_2 -Partikel enthalten.

Rotierend gleitende Teile wie z.B. Umlauflager in verschiedenen Maschinen, Lager für Wellen oder Stangen, die dafür ausgerichtet sind, sich linear hin- und herzu bewegen wie Kolben, auf flachen Oberflächen gleitende Teile, die als Führung in Bohrer und Drehbänken dienen, Verbrennungsmotoren in Automobilen und verschiedene Zahnräder sind von Natur aus starken dynamischen Kräften, und damit der Hitzeentwicklung und Verschleißerscheinung, die während der rotierenden oder linear gleitenden Bewegungen auftreten, ausgesetzt. Die üblicherweise eingesetzten Schmierstoffe, die kommerziell erhältlich sind, die gegebenenfalls auch feindisperse Pulver als Additive enthalten, werden mit der Zeit immer schlechter und erfüllen dann ihren Zweck, Reibungs- und Verschleißverhalten der entsprechenden Gleit- oder Reibpaarungen technischer Systeme günstig zu beeinflussen, nur noch ungenügend. Zudem wird durch die zur Zeit erhältlichen Schmierstoffe die Reibung und damit der Verschleiß der mechanischen Teile in einem nicht genügend hohem Ausmaß herabgesetzt, so daß die Maschinen nicht in der Lage sind, eine stabile Leistung aufrecht zu erhalten, und ihre Lebensdauer gering ist.

Neben den lang bekannten nichtmetallischen Zusätzen zu Schmierstoffen in Form von Schwefel-, Phosphor- und/oder Halogenverbindungen, können auch feindisperse Pulver oder auch gleitfähige Metalle in Kugelform, z.B. beschrieben in der DD-PS 211578, zur Verbesserung des Reibungs- und Verschleißverhaltens eingesetzt werden. Jedoch genügen diese bekannten technischen Lösungen nicht den heutigen Anforderungen an Lebensdauer und hohe Leistung solcher Gleitsysteme.

Folgende Anforderungen muß ein Schmierstoff generell erfüllen:

Das Mittel muß beständig sein gegen Lösungsmittel (Öle, Kraftstoffe, sonstige Additive), gegen Hitze, gegen Abnutzung, Druck und Oxidation; ferner sollten keine chemischen oder physikalischen Umwandlungen erfolgen. Zudem darf der Schmierstoff keinen scheuernden Effekt zeigen. Hohe Anforderungen werden auch an die Fähigkeit gestellt, den Reibungskoeffizienten so stark wie möglich herabzusetzen, und damit den Verschleiß und den Leistungsverlust gering zu halten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, einen Schmierstoff zu finden, der die oben genannten Anforderungen in hohem Maße erfüllt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Schmierstoffe, die als Zusatz kugelförmige SiO_2 -Partikel enthalten, diese Anforderungen in hervorragender Weise erfüllen, und vor allem eine starke Erniedrigung des Reibungskoeffizienten bewirken.

Gegenstand der Erfindung sind daher Schmier-

stoffe, die dadurch gekennzeichnet sind, daß kugelförmige SiO_2 -Partikel mit einem Durchmesser von bis zu $2\text{ }\mu\text{m}$ zugesetzt sind.

Ferner ist Gegenstand der Erfindung allgemein die Verwendung von durch hydrolytische Polykondensation hergestellten, monodispersen, kugelförmigen Partikeln als Schmierstoffzusatz.

Diese kugelförmigen SiO_2 -Partikel sind aus dem Stand der Technik bekannt und durch hydrolytische Polykondensation von Tetraalkoxysilanen herstellbar.

Die grundlegenden Reaktionsbedingungen sind beispielsweise aus den Publikationen von W. Stöber et al. in J. Colloid and Interface Science 26, 62 (1968) und 30, 568 (1969) sowie dem US Patent 3,634,588 zu entnehmen. Nach dieser Methode können auch andere Partikel, wie z.B. ZrO_2 oder TiO_2 , hergestellt werden. Die so hergestellten Partikel zeigen oft große Standardabweichungen für die Teilchendurchmesser und weisen eine gewisse Porosität auf.

Für die Herstellung von hoch monodispersen, unporösen SiO_2 -Partikeln, die eine Standardabweichung von nicht mehr als 5 % aufweisen, wird auf die EP 02 16 278, die ein solches Herstellungsverfahren offenbart, hingewiesen.

Als Zusatz zu den Schmierstoffen eignen sich sowohl kugelförmige SiO_2 -Partikel, die eine größere Standardabweichung haben, als auch sphärische Partikel, die hoch monodispers sind. Ferner eignen sich auch andere, durch hydrolytische Polykondensation hergestellte, monodisperse, kugelförmige Partikel, wie z.B. TiO_2 , als erfindungsgemäße Schmierstoffadditive.

Die Teilchen haben einen Durchmesser von bis zu $2\text{ }\mu\text{m}$ Vorzugsweise sind sie jedoch ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ im Durchmesser, insbesondere bevorzugt sind Partikel mit einem Durchmesser von 100-500 nm.

Die Partikel werden dem Schmierstoff in einer Konzentration von 0,05-25 Gew.%, vorzugsweise von 0,1-10 Gew.%, zugesetzt. Ein ganz besonders bevorzugter Konzentrationsbereich liegt bei 0,25-7,5 Gew.%.

Als Basisschmierstoff, dem dann erfindungsgemäß die kugelförmigen SiO_2 -Partikel zugesetzt werden, können alle allgemein bekannten Schmieröle oder -fette eingesetzt werden. Der Ausdruck "Schmierstoff" wird hier gebraucht, um bevorzugte Typen von Basisschmierstoffen zu beschreiben, die aus Schmierstoffen auf Petroleumbasis oder aus synthetischen Schmierstoffen ausgewählt werden. Schmierstoffe auf Petroleumbasis bestehen z.B. aus Kohlenwasserstoffen, die von Ölen mit niedriger Viskosität mit Molekulargewichten von ungefähr 250 bis zu hochviskosen Ölen mit Molekulargewichten von 1000 und mehr reichen. Die physikalischen Eigenschaften solcher Schmierstoffe hängen ab von der relativen Verteilung der paraffinischen,

aromatischen und naphthalinischen Komponenten. Synthetische Basisschmierstoffe enthalten Öle, die auf Silikonen, organischen Estern, Polyglykolen, Phosphaten, Polyisobutylen, Polyphenylethern, Silicaten, chlorierten Aromaten oder auf fluorhaltigen Verbindungen basieren. Der Ausdruck "Schmierstoff" soll ebenfalls Fette einschließen, die hauptsächlich auch aus Petroleum oder synthetischen Ölen, wie schon beschrieben, zusammengesetzt sind.

Falls gewünscht, können auch noch verschiedene Additive, die aus dem Stand der Technik bekannt sind zugesetzt werden, wie z.B. ep-Additive (extreme pressure), die Schwefel, Trikresylphosphat und verschiedene chlorierte Kohlenwasserstoffe einschließen.

Bei manchen Schmierstoffen kann es von großem Vorteil sein, wenn die zugesetzten SiO_2 -Partikel, die normalerweise an ihrer Oberfläche OH-Gruppen aufweisen, mit organischen Gruppen hydrophob modifiziert sind.

Die Herstellung solcher kugelförmigen SiO_2 -Teilchen, die in der Matrix organisch modifiziert sind, also organische Gruppen kovalent gebunden enthalten, ist in der EP 02 16 278 ebenfalls ausführlich beschrieben, und soll hier nicht näher erläutert werden. Es können allgemein die Organotrialkoxysilane eingesetzt werden, die zur Modifizierung von Kieselgelen bekannt sind, wie z.B. Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Octadecyltriethoxysilan, Mono- oder Polyfluoroalkyltriethoxysilan, oder auch gegebenenfalls funktionalisierte Organogruppen, die eine spätere weitere Modifizierung durch kovalente Bindungsknüpfung in bekannter Weise ermöglichen. Durch eine derartige Modifizierung werden die Eigenschaften der Teilchen hinsichtlich Kugelform, Unporosität und Monodispersität nicht beeinflusst, während im übrigen die bekannten, vorteilhaften Eigenschaften modifizierter Kieselgele wahrgenommen werden können.

Die erfindungsgemäßen Schmierstoffe werden einfach durch Eindispersieren der kugelförmigen SiO_2 -Partikel in die oben beschriebenen Basisschmierstoffe hergestellt. Als Basisschmierstoffe können selbstverständlich auch im Handel erhältliche Schmierstoffe, die noch keine feindispersen Pulver etc. beinhalten, verwendet werden.

Die neuen, erfindungsgemäßen Schmierstoffe zeigen hervorragende Eigenschaften, wie z.B. Beständigkeit gegen hohe Temperaturen, geringere Erwärmung, geringere Verlustleistung, Reibung und Verschleiß wird stark herabgesetzt und die Notlaufeigenschaften werden verbessert.

Ganz besonders geeignet sind diese Schmierstoffe für Einlaufvorgänge bei Reibpaarungen, z.B. als Einlauföl bei Automobilen für die ersten 1000 km. Der Einlaufvorgang wird dadurch verkürzt und

Reibung und Verschleiß wird während der Einlaufphase stark herabgesetzt.

In Versuchen wurde festgestellt, daß eine Verringerung des Reibungskoeffizienten bis um die Hälfte erreichbar ist. Eine solche Herabsetzung des Reibungskoeffizienten führt zu geringerem Verschleiß und damit zu längerer Lebensdauer der Werkstoffteile.

Die erfindungsgemäßen Schmierstoffe können in allen Systemen, wo Reib- oder Gleitpaarungen auftreten, angewendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

Beispiel 1

Man dispergiert 5 Gew.% kugelförmige, modifizierte, monodisperse SiO_2 -Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 250 nm (Monospher® 250, Fa. E. Merck) in einem im Handel erhältlichen Motorenöl SAE 15/40 und erhält so einen erfindungsgemäßen Schmierstoff.

Beispiel 2

Das erfindungsgemäße Schmiermittel, hergestellt nach Beispiel 1, wurde in einer Gleitreibungseinheit getestet. Im Vergleich wurde das Öl SAE 15/40 ohne Zusatz von Monospher® ebenfalls getestet.

Das Prinzip der Gleitreibungseinheit, mit der die Versuche durchgeführt wurden, ist in Fig. 1 zu sehen mit folgenden Bauteilen: (1) Grundplatte, (2) Druckplatte, (3) Kurzhubzylinder, (4) Führungsbahn, (5) Schlitten und (6) Exzenter.

Eigenschaften des Gleitwerkstoffes: laminares perlitisches Gußeisen (Grauguß GG/25), Brinellhärte 240 Hb, Oberfläche ist fein geschliffen. Der Probekörper hat eine Größe von 30 x 35 mm und eine Dicke von 6 mm.

Versuchsablauf: oszillierender Bewegungsablauf mit zwei Umkehrpunkten, Gleitgeschwindigkeit 20 mm/sek., Hub $\pm 2,5$ mm, Raumtemperatur, Öldurchflußmenge: 5 ml/1000 LW (LW = Lastwechsel).

Es wurde der Reibwert bei verschiedenen Lastwechselzahlen und bei verschiedenen Drucken bestimmt. In den Fig. 2, 3 und 4 sind die ausgewerteten Daten der einzelnen Versuche (erfindungsgemäßes Öl und Vergleichsöl) graphisch dargestellt.

Fig. 2: die Versuche wurden bei einer Flächenpressung von $p = 1 \text{ N/mm}^2$ durchgeführt.

Fig. 3: Flächenpressung beträgt $p = 3 \text{ N/mm}^2$

Fig. 4: Flächenpressung beträgt $p = 4 \text{ N/mm}^2$

Bei allen Daten ist klar zu erkennen, daß der Reibwert bei Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels stets in beträchtlichem Maße, teilweise sogar um mehr als die Hälfte, reduziert wird.

Bei der Rauheitsmessung wurde festgestellt, daß sowohl die Rauhtiefe des Probe- als auch des Gegenkörpers bei Verwendung des erfindungsgemäßen Öles geringer war als bei Verwendung des herkömmlichen Öles.

Die Versuche belegen deutlich, daß mit dem erfindungsgemäßen Schmierstoff eine überraschend hohe Herabsetzung des Reibungskoeffizienten möglich ist, und damit ein geringerer Verschleiß und eine höhere Lebensdauer der Werkstoffteile resultiert.

5

10

15

Patentansprüche

1. Schmierstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schmierstoff kugelförmige SiO₂-Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 2 µm zugesetzt sind. 20
2. Schmierstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel monodispers und unporös sind. 25
3. Schmierstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zugesetzten SiO₂-Partikel kovalent gebundene organische Gruppen enthalten. 30
4. Schmierstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einer Konzentration von 0,05-25 Gew.% zugesetzt sind. 35
5. Verwendung von durch hydrolytische Polykondensation hergestellten monodispersen, kugelförmigen Partikeln als Schmierstoffzusatz. 40

45

50

55

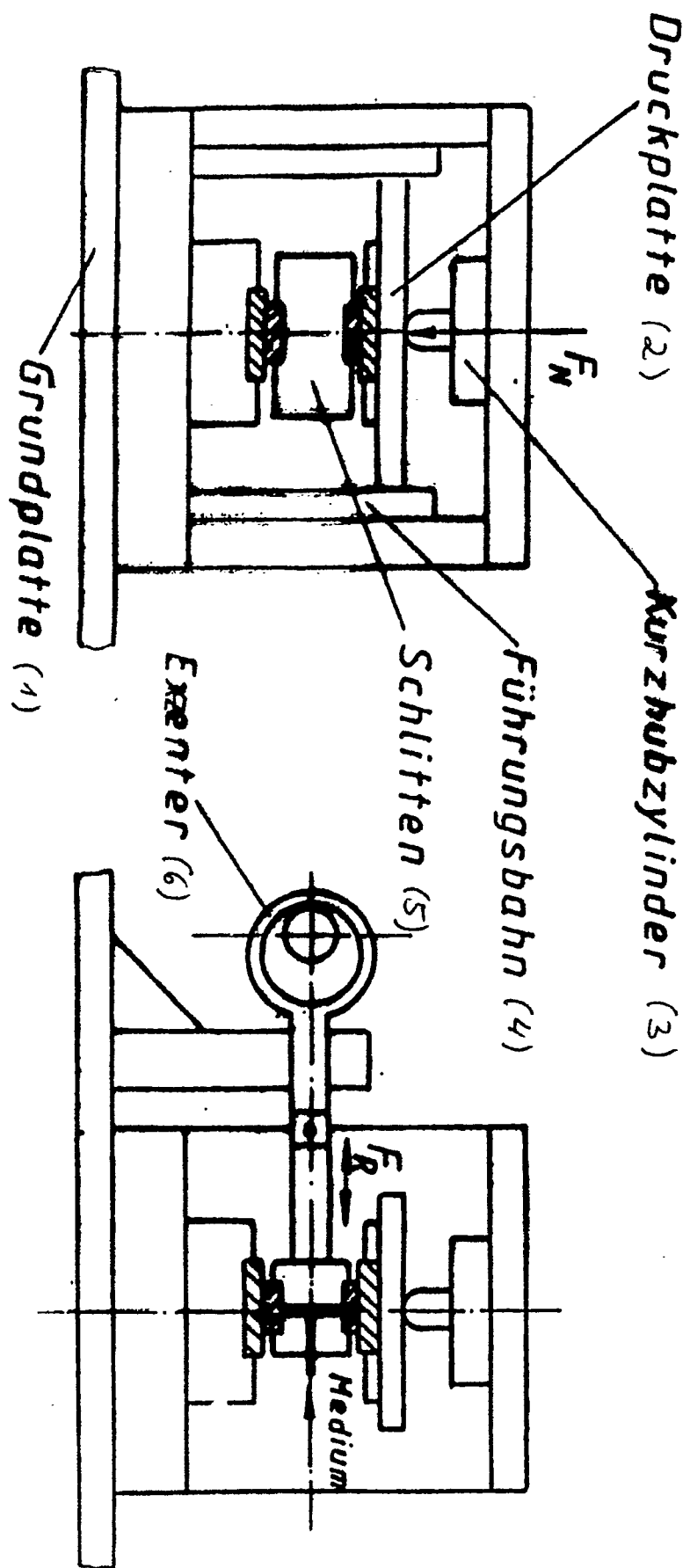


Fig. 1: Prinzipskizze der Erfindungseinheit

Fig. 2

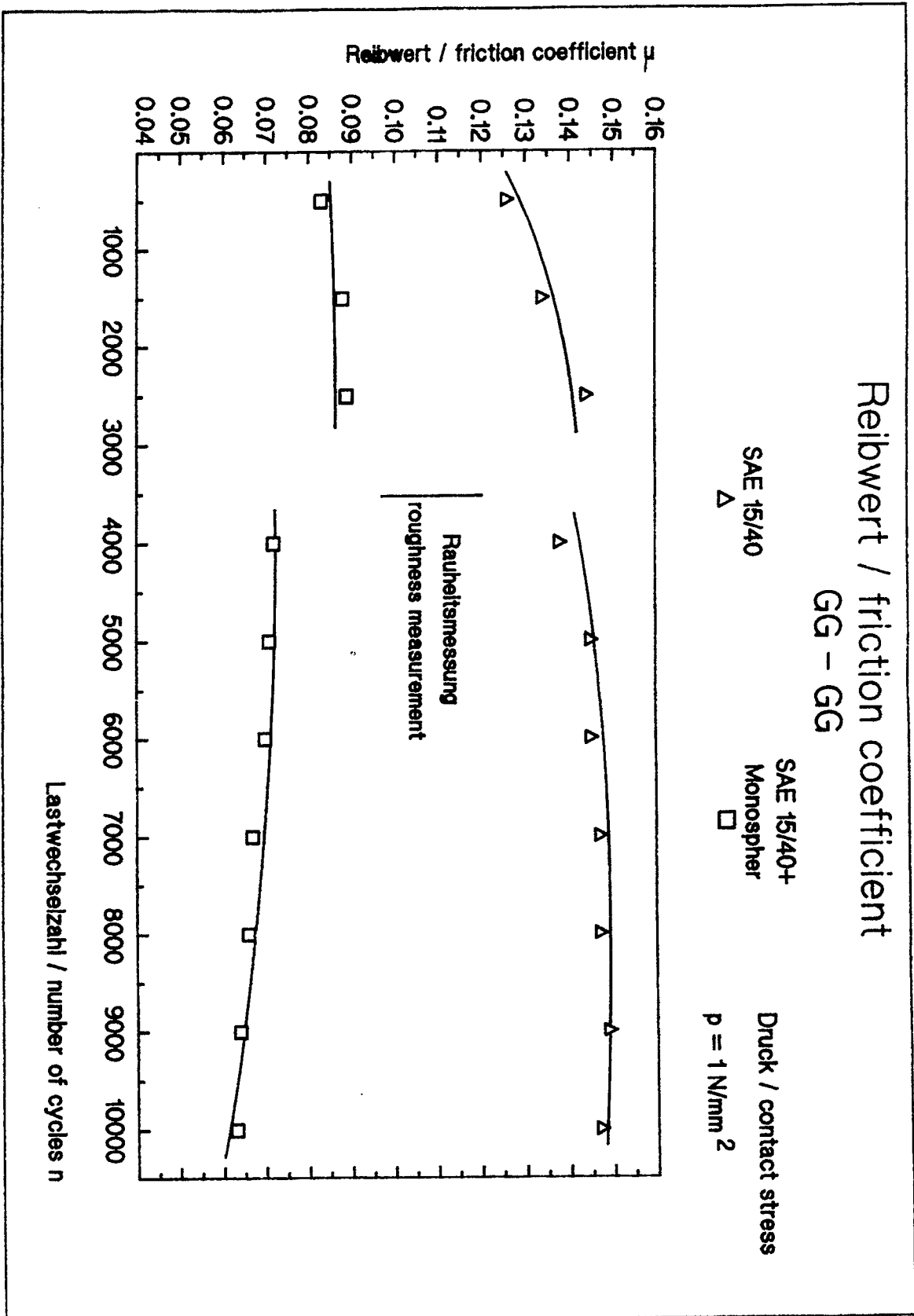


Fig. 3

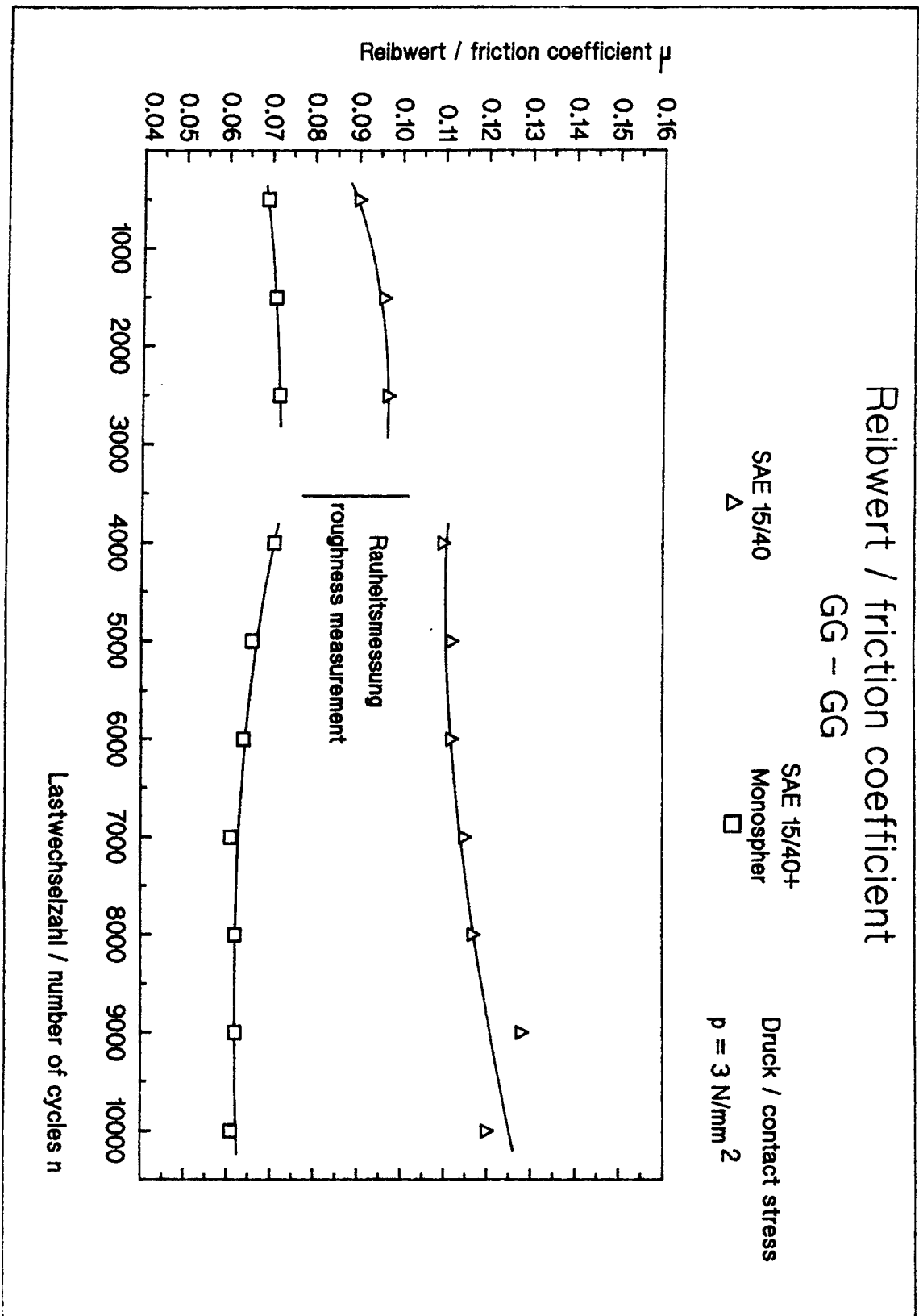
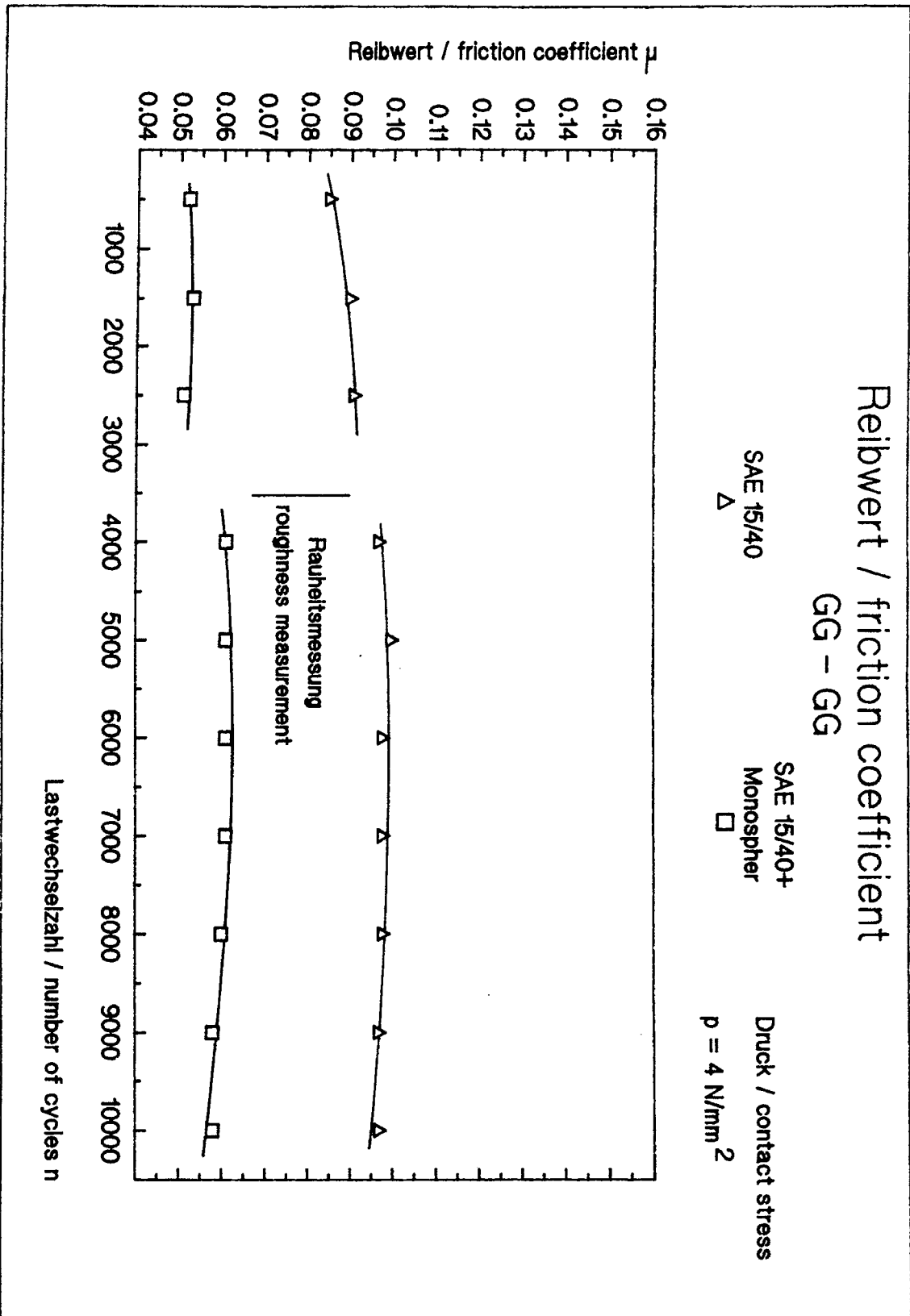


Fig. 4





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 3447

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DATABASE JAPS, Derwent Publications Ltd, London, GB; & JP-A-63 072 729 (TEIJN LTD) 02-04-1988 * Zusammenfassung *	1,4	C 10 M 125/26 // C 10 N 20:06

X	DATABASE JAPS, Derwent Publications Ltd, London, GB; & JP-A-63 289 029 (DIAFOIL CO., LTD) 25-11-1988 * Zusammenfassung *	5	

A	IDEM	1,2,4	

X	US-A-2 968 999 (E.J. BRETON) * Spalte 1, Zeile 41 - Spalte 2, Zeile 2; Spalte 3, Zeilen 43-46 *	1,3,4	

X	EP-A-0 134 412 (IBM) * Seite 2, Zeilen 5-9 *	1	

A		2	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		08 Juli 91	HILGENGA K.J.
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			