



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 892 038 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.01.1999 Patentblatt 1999/03

(51) Int. Cl.⁶: **C10M 169/00**
// (C10M169/00, 105:36,
105:38, 115:08, 119:24, 137:08,
137:10), C10N30:06,
C10N50:10, C10N70:00

(21) Anmeldenummer: 98112995.0

(22) Anmeldetag: 13.07.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 15.07.1997 DE 19730318

(71) Anmelder:
• **KLÜBER LUBRICATION MÜNCHEN KG**
81379 München (DE)
• **INA Wälzlager Schaeffler oHG**
91072 Herzogenaurach (DE)

(72) Erfinder:
• Hamori, Dezsö
81477 München (DE)
• Loderer, Dirk, Dr.-Ing.
82205 Gilching (DE)
• Sohn, Dieter, Dr.-Ing.
86926 Greifenberg (DE)
• Geheeb, Norbert, Dr.rer.nat.-Ing.
96049 Bamberg (DE)

(74) Vertreter:
Hering, Hartmut, Dipl.-Ing.
Patentanwälte
Berendt, Leyh & Hering
Innere Wiener Strasse 20
81667 München (DE)

(54) Schmierfettzusammensetzung, Verfahren zur Herstellung derselben sowie deren Verwendung

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Schmierfettzusammensetzung umfassend:

(a) ein Öl oder ein Ölgemisch eines oder mehrere der Ester(s) aromatischer Tri- oder Tetracarbonsäuren mit einem Alkohol oder einem Gemisch von Alkoholen der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}OH$ mit $n = 7$ bis 22 und/oder eines oder mehrere der Ester(s) von Trimethylolpropan, Pentaerytritol oder Dipentaerytritol mit aliphatischen Carbonsäuren der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}COOH$ mit $n = 6$ bis 21,

(b) ein Verdickungsmittel umfassend einen Di- und/oder Polyharnstoff und

(c) einen verschleißschützenden Zusatz, umfassend ein Gemisch der Komponenten Triarylphosphorothionat, Alkyl(C 8-20)amino (mono, di)-hexylphosphat und Alkyl(C 1-8)amino-iso-butylphosphat.

Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Schmierfettzusammensetzung und deren Verwendung.

EP 0 892 038 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Schmierfettzusammensetzung, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Schmierstoffe werden weitverbreitet eingesetzt. Sie werden z.B. in der Fahrzeugtechnik, der Fördertechnik, dem Maschinenbau, der Bürotechnik, industriellen Anlagen und Maschinen, Haushaltmaschinen und der Unterhaltungstechnik angewendet.

Die Entwicklung von neuen Schmierstoffen muß mit der allgemeinen Weiterentwicklung der Technik einhergehen, die neue und weitergehende Anforderungen an Schmierfettzusammensetzungen stellt. Diesen Anforderungen sind die bekannten Schmierstoffe auf der Basis von Mineral- oder Syntheseölen nicht mehr gewachsen.

Einer der wichtigsten Parameter eines Schmierfettes ist die Schmierfettgebrauchsduer bei der oberen Gebrauchstemperatur. Eine hohe Schmierfettgebrauchsduer (= lange Laufzeit) drückt dabei einen hohen Verschleißschutz aus. Für die hohe Temperatur von 180°C muß der F₅₀-Wert, der nach DIN 51821 ermittelt wird, größer als 100 Stunden sein, wobei eine möglichst deutliche Überschreitung dieses Wertes wünschenswert ist. Dies wird von den bisherigen Schmierfettzusammensetzungen nicht befriedigend erreicht.

Aufgabe der Erfindung war es, eine Schmierfettzusammensetzung bereitzustellen, die eine hohe Schmierfettgebrauchsduer und einen hohen Verschleißschutz aufweist.

Dieses Problem wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine Schmierfettzusammensetzung, umfassend ein Öl oder Ölgemisch, ein Verdickungsmittel und einen verschleißschützenden Zusatz, bereitgestellt wird.

Das Öl oder das Ölgemisch umfaßt einen oder mehrere Ester aromatischer Tri- oder Tetracarbonsäuren, wie der Trimellitsäure oder der Pyromellithsäure, mit einem Alkohol oder einem Gemisch von Alkoholen der allgemeinen Zusammensetzung C_nH_{2n+1}OH mit n = 7 bis 22 und/oder ein oder mehrere Ester von Trimethylolpropan, Pentaerytritol oder Dipentaerytritol mit aliphatischen Carbonsäuren der allgemeinen Zusammensetzung C_nH_{2n+1}COOH mit n = 6 bis 21. Bevorzugt wird Trimellitsäure-tri(tridecyl)ester oder Pyromellithsäure-tetra(2-ethyl-hexyl)ester eingesetzt.

Das Verdickungsmittel umfaßt einen Di- und/oder Polyharnstoff. Dabei handelt es sich um das Reaktionsprodukt aus einem Diisocyanat, vorzugsweise 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethylphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethylidiphenylmethan, einzeln oder in Mischung mit einem Amin oder einem Gemisch von Aminen der allgemeinen Formel (H₂N)_xR, wobei R bei x = 1 ein Alkyl- oder Alkylenrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffato-

men ist und bei x = 2 ein Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bzw. ein Arylrest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen ist. Bevorzugt wird 2,4-Toluidin-N,N'-dicyclohexyl-diharnstoff oder N,N'-Dicyclohexyl-N",N'"(4,4'-diphenylmethan)diharnstoff eingesetzt.

Der verschleißschützende Zusatz umfaßt ein Gemisch der Komponenten Triarylphosphorothionat, Alkyl(C 8-20)amino (mono, di)-hexylphosphat und Alkyl(C 1-8)amino-iso-butyl-phosphat. Bevorzugt sind dies Tri-4-methylphenyl-phosphorothionat, prim-Dodecylammonium-dihexylphosphat und prim-Hexylammonium-diisobutylphosphat.

Vorzugsweise weist die erfindungsgemäß Schmierfettzusammensetzung 70 bis 90 Gew.-% des Öls oder Ölgemisches, 5 bis 29 Gew.-% des Verdickungsmittels und 1 bis 5 Gew.-% des verschleißschützenden Zusatzes auf, jeweils bezogen auf die Schmierfettzusammensetzung. Der verschleißschützende Zusatz kann 10 bis 40 Gew.-% Triarylphosphorothionat, 5 bis 30 Gew.-% Alkyl(C 8-20)amino (mono, di)-hexylphosphat und 20 bis 60 Gew.-% Alkyl(C 1-8)amino-iso-butyl-phosphat enthalten, jeweils bezogen auf den verschleißschützenden Zusatz.

Bei der Ermittlung der oberen Gebrauchstemperatur von 180°C der erfindungsgemäß Schmierfettzusammensetzungen nach DIN 51821 mittels einer FAG FE-9 Prüfmaschine werden Laufzeiten L₁₀ > 300 Stunden und L₅₀ > 400 Stunden erreicht.

Die erfindungsgemäß Schmierfettzusammensetzung besitzt einen Gebrauchstemperaturbereich von -50 bis 200°C.

Darüberhinaus können die erfindungsgemäß Schmierfettzusammensetzungen übliche Additive gegen Korrosion, Oxidation und zum Schutz gegen Metalleinflüsse enthalten, die als Radikalfänger, Chelatverbindungen, UV-Umwandler, Reaktionsschichtbildner und dergleichen wirken.

Die erfindungsgemäß Schmierfettzusammensetzungen werden dadurch erhalten, daß die Komponenten des verschleißschützenden Zusatzes mit einem Teil des Öls oder des Ölgemisches unterhalb 80°C gemischt, dann zu einem Gemisch des Verdickungsmittels mit dem restlichen Öl oder Ölgemisch zugegeben und anschließend mit einem Hochdruckhomogenisator und/oder einer Dreistuhlwalze homogenisiert werden. Der Teil des Öls oder des Ölgemisches, der zum verschleißschützenden Zusatz zugegeben wird, beträgt vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Schmierfettzusammensetzung. Das restliche Öl oder Ölgemisch der Schmierfettzusammensetzung ist um diese Menge vermindert.

Durch die Anwesenheit des vorstehenden verschleißschützenden Zusatzes wird durch die Schmierfettzusammensetzung ein unerwartet hoher Verschleißschutz erreicht. Dies äußert sich dadurch, daß bei der Ermittlung der oberen Gebrauchstemperatur mittels einer FAG FE-9 Prüfmaschine nach DIN 51821 extrem lange Laufzeiten von F₁₀ > 300 Stunden

und $F_{50} > 400$ Stunden erreicht werden. Der geforderte Wert für F_{50} von größer als 100 Stunden wird somit deutlich übertroffen.

Daher eignet sich die erfindungsgemäße Schmierfettzusammensetzung bestens als Schmierstoff in der Fahrzeugtechnik, der Fördertechnik, dem Maschinenbau, der Bürotechnik, industriellen Anlagen und Maschinen, Haushaltmaschinen, und der Unterhaltungstechnik.

Kurze Beschreibung der Figur:

Fig. 1: Schmierfettgebrauchsduauer einer erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzung gemäß Beispiel 1

Fig. 2: Schmierfettgebrauchsduauer einer handelsüblichen Schmierfettzusammensetzung

Fig. 3: zeigt einen 12-fach Prüfstand zur AL-Lebensdauererprobung (Dauerlauf) mit einem Tellerfederpaket 1, einem Prüfling 2, einer Umlufttemperatur 3, einer Temperatur am Außenring 4, einem Elektromotor 5 und einer Heizung 6.

Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele erläutert:

Beispiele

Beispiel 1 (B1)

In 700 g eines Trimellitsäureesters (Trimellitsäure-tri(tridecyl)ester) wurden 108,7 g eines Gemisches aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat mit 116,2 g Phenitidin umgesetzt. Die Mischung wurde auf 180°C erhitzt und anschließend abgekühlt. Bei einer Sudtemperatur von weniger als 80°C wurde dann 128 g eines Gemisches aus 11,2 g Tri-4-methylphenyl-phosphorothionat, 8,4 g prim-Dodecylammoniumdihexylphosphat, 8,4 g prim-Hexylammonium-diisobutyl-phosphat und 100 g Trimellitsäureester (Trimellitsäure-tri(tridecyl)ester) zugesetzt. Nach der Homogenisierung mittels einer Dreistuhlwalze wurde ein Schmierfett der NLGI Klasse 2 mit besonders langer Laufzeit auf der FAG FE-9 Prüfmaschine bei einer Temperatur von 180°C erhalten. Die Schmierfettgebrauchsduauer der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und die Versuchsparameter lassen sich Figur 1 entnehmen. Zum Vergleich wurde auch eine handelsübliche Schmierfettzusammensetzung unter den gleichen Versuchsbedingungen getestet. Diese Ergebnisse sind in Fig. 2 gezeigt. Es läßt sich deutlich entnehmen, daß die erfindungsgemäße Zusammensetzung bzgl. der Schmierfettgebrauchsduauer um ein Vielfaches besser ist.

Beispiel 2 (B2)

In 600 g eines Pyromellithsäureesters (Pyromellithsäure-tetra (2-ethyl-hexyl)ester) wurde 90,5 g eines Gemisches aus 2,4- und 2,6- Toluylendiisocyanat mit 102,4 g Cyclohexylamin umgesetzt. Die Mischung wurde auf 180°C erhitzt und anschließend abgekühlt. Bei einer Sudtemperatur von weniger als 80°C wurden dann 135 g eines Gemisches aus 3,5 g Tri-4-methylphenyl-phosphorothionat, 10,5 g prim-Dodecylammoniumdihexylphosphat, 21 g prim-Hexylammonium-diisobutylphosphat und 100 g Pyromellithsäureester (Pyromellithsäure-tetra (2-ethyl-hexyl)ester) zugesetzt. Nach der Homogenisierung mittels eines Hochdruckhomogenisators wurde ein Schmierfett der NLGI Klasse 2 mit besonders langer Laufzeit auf der FAG FE-9 Prüfmaschine bei einer Temperatur von 180°C erhalten.

Ein Kupplungsausrücklager wurde unter Einsatz der erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzungen in einem Prüfstand, dessen Aufbau in Fig. 3 dargestellt ist, einem Dauerbelastungstest unterzogen. Dabei galten folgende Bedingungen:

$$F_{ax} = 2000 \text{ N}$$

$$n = 6000 \text{ U/min}$$

$$T = 120^\circ\text{C}.$$

Kriterium für die Beurteilung des Schmiermittels war dabei der vollständige Ausfall des Prüflagers. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzung wurde bei einem Spezifikationslauf die Laufzeit des Kupplungsausrücklagers von 1200 auf 2000 Stunden erhöht. Dies bedeutet, daß insbesondere im Hochtemperaturbereich von 140 bis 180°C im Grenz- bzw. Mischreibungsgebiet eine bedeutende Leistungssteigerung erreicht werden konnte.

Patentansprüche

1. Schmierfettzusammensetzung, umfassend:

- (a) ein Öl oder ein Ölgemisch eines oder mehrere der Ester(s) aromatischer Tri- oder Tetra-carbonsäuren mit einem Alkohol oder einem Gemisch von Alkoholen der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}OH$ mit $n = 7$ bis 22 und/oder eines oder mehrere der Ester(s) von Trimethylolpropan, Pentaerytritol oder Dipentaerytritol mit aliphatischen Carbonsäuren der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}COOH$ mit $n = 6$ bis 21,
- (b) ein Verdickungsmittel umfassend einen Di- und/oder Polyharnstoff und
- (c) einen verschleißschützenden Zusatz, umfassend ein Gemisch der Komponenten Tri-arylphosphorothionat, Alkyl(C 8-20)amino (mono, di)-hexylphosphat und Alkyl(C 1-8)amino-iso-butyl-phosphat.

2. Schmierfettzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 70 bis 90 Gew.-% des Öls oder Ölgemisches (a), 5 bis 29 Gew.-% des Verdickungsmittels (b) und 1 bis 5 Gew.-% des Zusatzes (c) aufweist, jeweils bezogen auf die 5 Schmierfettzusammensetzung.

3. Schmierfettzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz (c) 10 bis 40 Gew.-% Triarylphosphorothionat, 5 bis 30 Gew.-% Alkyl(C 8-20)amino (mono, di)-hexylphosphat und 20 bis 60 Gew.-% Alkyl(C 1-8)amino-iso-butyl-phosphat umfaßt, jeweils bezogen auf den Zusatz (c). 10

4. Schmierfettzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Ermittlung der oberen Gebrauchstemperatur von 180°C nach DIN 51821 mittels einer FAG FE-9 Prüfmaschine, Laufzeiten L₁₀ > 300 Stunden 20 und L₅₀ > 400 Stunden erreicht werden.

5. Schmierfettzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gebrauchstemperaturbereich von -50 bis 25 200°C aufweist.

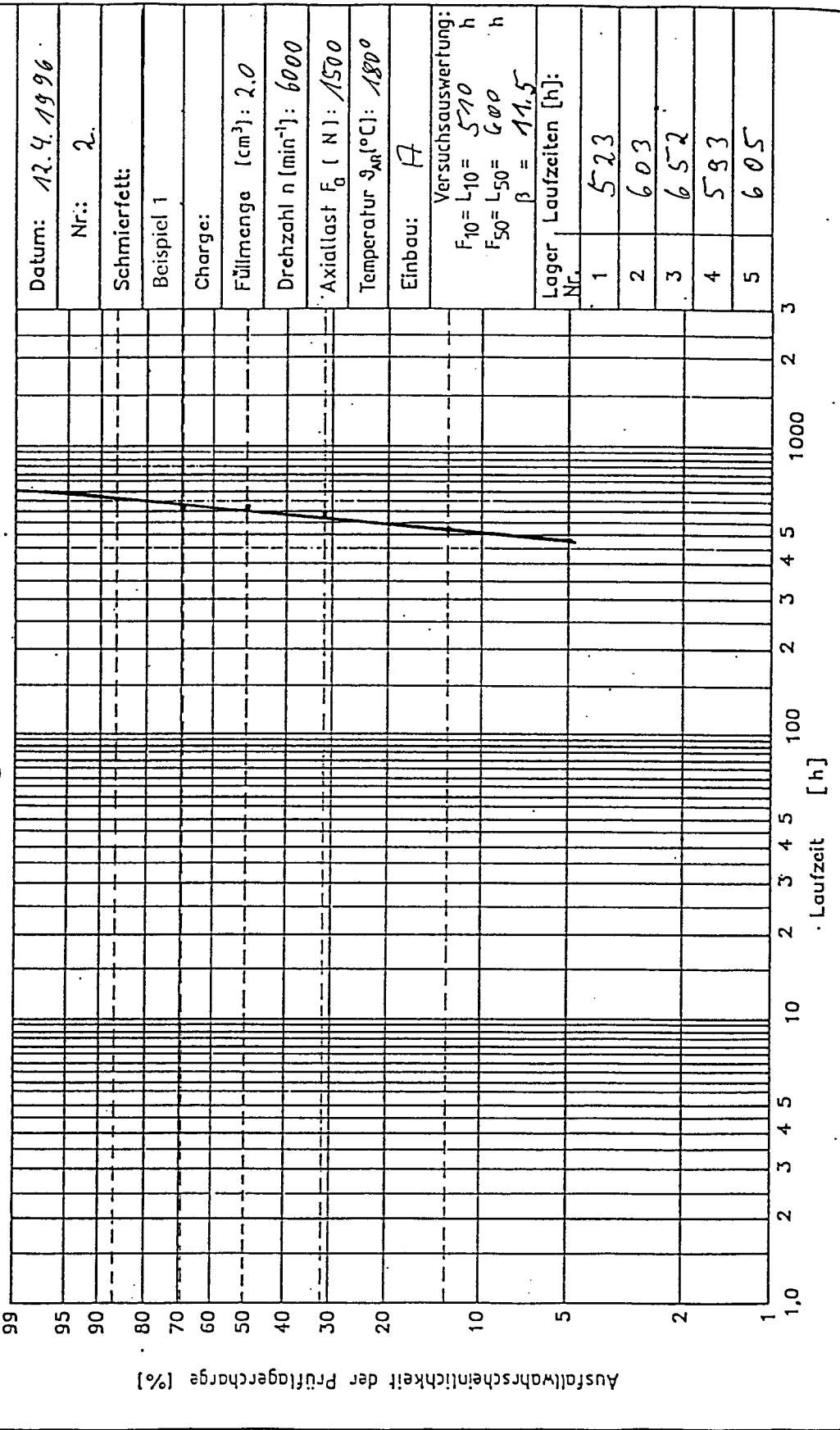
6. Verfahren zur Herstellung einer Schmierfettzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten des Zusatzes (c) mit einem Teil des Öls oder des Ölgemisches (a) unterhalb 80°C gemischt, dann zu einem Gemisch des Verdickungsmittels (b) mit dem restlichen Öl oder Ölmischung (a) zugegeben und anschließend homogenisiert werden. 30 35

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der mit dem Zusatz (c) zu vermischende Teil des Öls oder des Ölgemisches (a) 3 bis 10 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Schmierfettzusammensetzung. 40

8. Verwendung der Schmierfettzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Schmierstoff in der Fahrzeugtechnik, der Fördertechnik, dem Maschinenbau, der Bürotechnik, industriellen Anlagen und Maschinen, Haushaltsmaschinen und der Unterhaltungstechnik. 45

FAE - FE 9 Schmierfettgebrauchs dauer

FIG. 1



FAG - FE9 Schmierfettgebrauchs dauer

FIG. 2

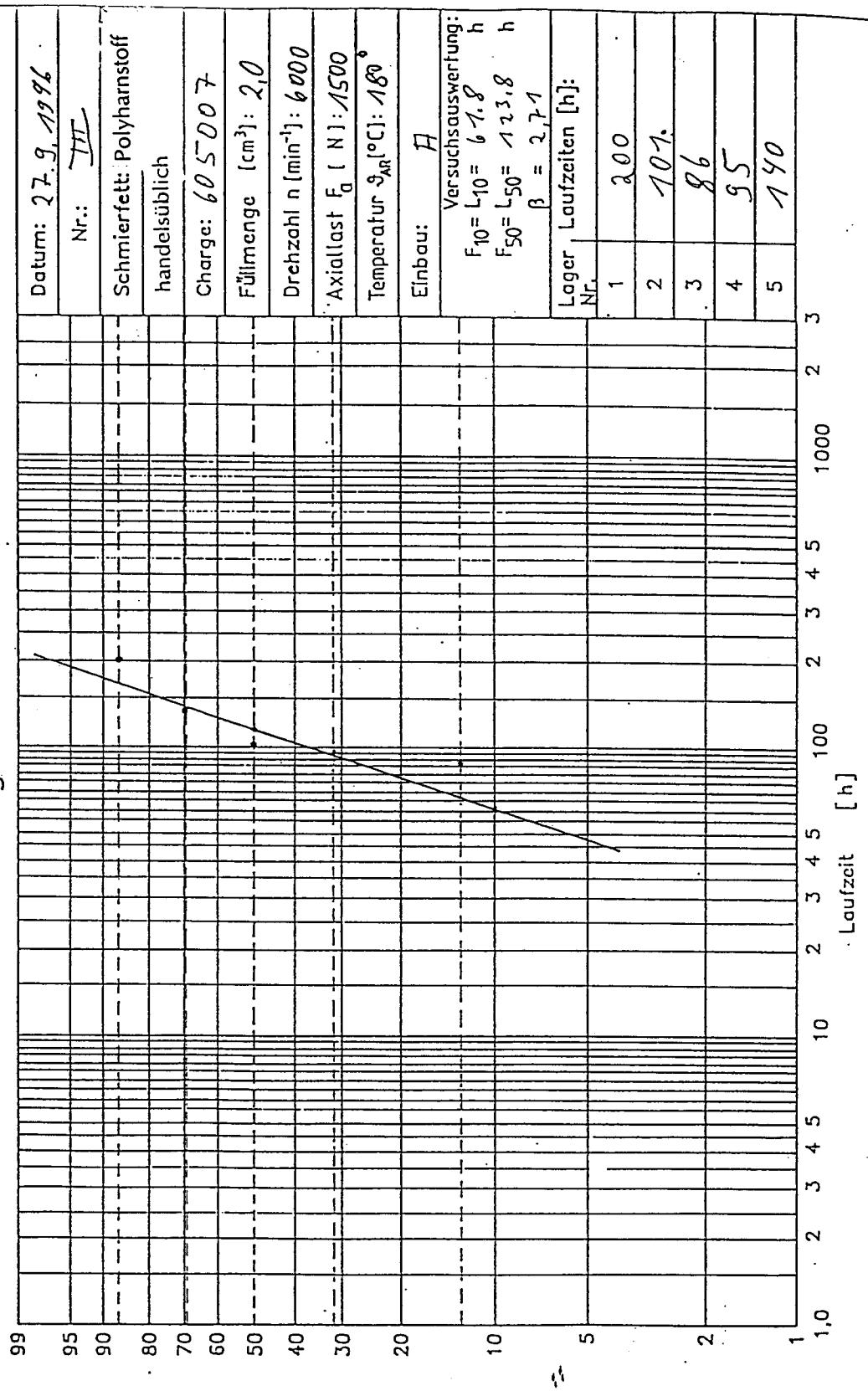
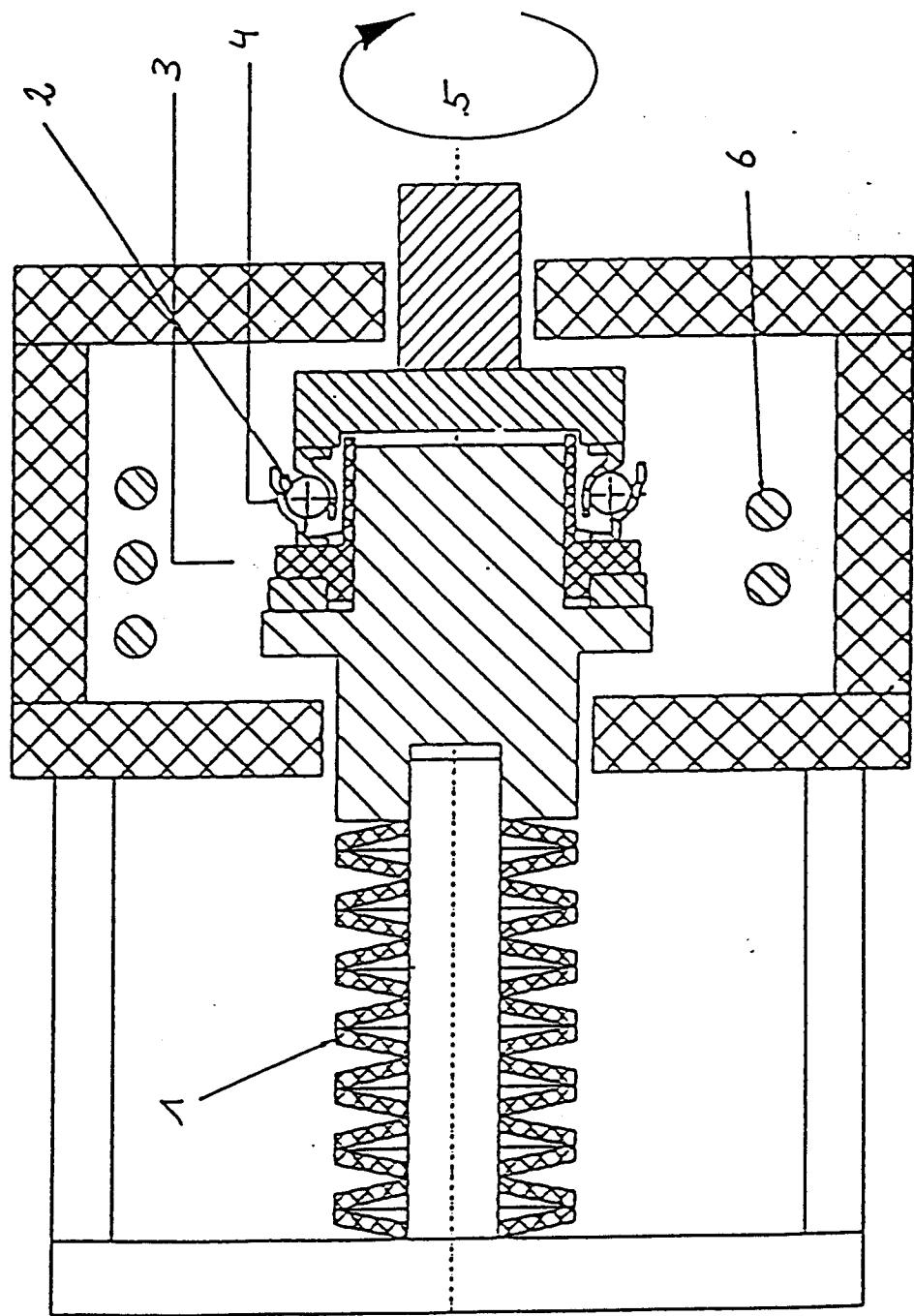


FIG. 3





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	WO 90 15125 A (KLUEBER LUBRICATION) 13. Dezember 1990 * Seite 2, Absatz 2 – Seite 3, Absatz 2 * ---	1-8	C10M169/00 //(C10M169/00, 105:36,105:38, 115:08,119:24, 137:08, 137:10), C10N30:06, C10N50:10, C10N70:00
A	DE 23 57 199 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 1. August 1974 * Seite 2, Absatz 2 – Seite 4, Absatz 1 * * Seite 11, Absatz 3 * ---	1-8	
A	EP 0 633 304 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ;SHOWA SHELL SEKIYU (JP)) 11. Januar 1995 * Seite 4, Zeile 9 – Zeile 35 * -----	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)			
C10M			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	21. Oktober 1998		Rotsaert, L
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			