(11) EP 1 967 574 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:10.09.2008 Patentblatt 2008/37

(21) Anmeldenummer: 07103164.5

(22) Anmeldetag: 27.02.2007

(51) Int Cl.:

C10M 169/04 (2006.01) C10M 141/10 (2006.01) C10N 10/04 (2006.01) C10N 10/08 (2006.01) C10N 10/16 (2006.01)

C10M 141/08 (2006.01) C10N 10/02 (2006.01) C10N 10/06 (2006.01) C10N 10/12 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR MK RS

(71) Anmelder: Setral Chemie GMBH 82402 Seeshaupt (DE)

(72) Erfinder:

 Hensel, Karl-Heinz 82402 Seeshaupt (DE) Von Drach, Volker 83703 Gmund (DE)

 Kling, Rachel 67310 Dahlenheim (FR)

(74) Vertreter: Reitstötter - Kinzebach Patentanwälte Sternwartstrasse 4 81679 München (DE)

(54) Schmiermittelzusammensetzung

- (57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Schmiermittelzusammensetzung, umfassend
- a) Graphit;
- b) eine oder mehrere Metallverbindungen, die ausgewählt sind unter Calciumfluorid, Lithiumfluorid, Natriumaluminiumfluorid (Kryolith), Kaliumaluminiumfluorid, Kaliumtetrafluoroborat (KBF₄), Calciumsulfat, Strontiumsulfat, Bariumsulfat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Magnesium-Calciumcarbonat (Dolomit), Lithi-

umcarbonat, Lithiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid und Eisen-(II)-Eisen-(III)-Oxid (Magnetit) und

c) eine oder mehrere organische Molybdänverbindungen.

Die Schmiermittelzusammensetzung besitzt ausgezeichnete Schmierwirkung.

EP 1 967 574 A1

Beschreibung

10

15

20

25

30

35

40

50

55

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Schmiermittelzusammensetzung, die insbesondere als Festschmierstoff-Additiv für verschiedene Anwendungen, wie Reibbeläge, technische Kunststoffe, Suspensionen, Schmierstoffe geeignet ist und eine Verbesserung der technischen Eigenschaften der additivierten Produkte, verbunden mit einer Optimierung ihrer Wirtschaftlichkeit bewirkt.

[0002] Schmierölen wird üblicherweise ein Festschmierstoff-Additiv zugesetzt, um die tribologischen und Verschleiß mindernden Eigenschaften des Schmiermittels, insbesondere unter Belastung (Druck und/oder Temperatur), zu verbessern. Zu diesem Zweck werden häufig Metallsulfide, wie Molybdändisulfid, Wolframdisulfid, Zinnsulfide, Bismuttrisulfid, Antimontrisulfid, Zinksulfid etc. verwendet. Es gibt umfangreichen Stand der Technik, welcher die Verwendung derartiger Metallsulfide beschreibt. So offenbart die CH 644890 einen Schmierstoff für die Anwendung bei Temperaturen von über 200° C, der einen Festschmierstoff aus einem Gemisch von 60 bis 90 Gew.-% Graphit und 10 bis 40 Gew.-% eines Metallsulfids, insbesondere Molybdändisulfid, enthält. Die US 5,641,731 beschreibt ein Konzentrat, das als Additiv für Motoröl geeignet ist und 0,35 bis 15.0 Gew.-% einer Öl löslichen Molybdänverbindung, 0,25 bis 25,0 Gew.-% an nicht wässrigen Polytetrafluorethylen-Suspensionen und bis zu 90 Vol.-% eines synthetischen Öls enthält (siehe beispielsweise Anspruch 38). Die WO 00/52116 beschreibt eine Schmierstoffzusammensetzung, die einen Festschmierstoff mit Schichtgitterstruktur, wie Zinndisulfid, und gegebenenfalls weitere Festschmierstoffe enthält. Die EP 244 099 A beschreibt Festschmierstoff-Additive für Getriebeöle, die Molybdändisulfid, Graphit, Wolframdisulfid, Zinnsulfid, Polytetrafluorethylen etc. enthalten. Die EP 606 970 beschreibt eine Festschmierstoffzusammensetzung, die 30 bis 70 Gewichtsteile Graphit und 70 bis 30 Gewichtsteile eines Gemisches aus wenigstens zwei Komponenten umfasst, die ausgewählt sind unter (a) Alkalimolybdat, (b) einem Alkali- und/oder Erdalkalisulfat und (c) einem Alkaliphosphat, wobei das Verhältnis der beiden Komponenten im Bereich von 0,05/1 bis 20/1 liegt. Die Zusammensetzung besitzt gute filmbildende Eigenschaften und gute Schmierwirkung, wobei der Reibungskoeffizient von äußeren Bedingungen im Wesentlichen nicht beeinflusst wird. Außerdem wirkt sie auf die damit geschmierten Substrate nicht korrosiv.

[0003] Die Schmierwirkung der bekannten Schmierstoffzusammensetzungen ist nicht zufriedenstellend. Es wurde nun eine Schmiermittelzusammensetzung gefunden, die ausgezeichnete Schmierwirkung besitzt.

[0004] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Schmiermittelzusammensetzung, umfassend:

a) Graphit,

b) eine oder mehrere Metallverbindungen, die ausgewählt sind unter Calciumfluorid, Lithiumfluorid, Natriumaluminiumfluorid (Kryolith), Kaliumaluminiumfluorid, Kaliumtetrafluoroborat (KBF₄), Calciumsulfat, Strontiumsulfat, Bariumsulfat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Magnesium-Calciumcarbonat (Dolomit), Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid und Eisen-(II)-Eisen-(III)-Oxid (Magnetit) und

c) eine oder mehrere organische Molybdänverbindungen.

[0005] Die Komponente (a) verwendet man vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0006] Die Komponente (b) verwendet man im Allgemeinen in einer Menge von 20 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0007] Die Komponente (c) verwendet man im Allgemeinen in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0008] Bei der Komponente (c) handelt es sich insbesondere um organische Molybdänverbindungen. Dazu zählen Molybdändithiocarbamate und Molybdändithiophosphate und die sulfurisierten Derivate davon. Die Molybdändithiocarbamate sind vorzugsweise solche der Formel (1)

$$\begin{bmatrix} R^{1} & X \\ N - C - S - \begin{pmatrix} Mo_{b}O_{c}S_{d} \end{pmatrix}_{a}$$

$$(1)$$

worin R¹ und R² unabhängig voneinander für H oder einen Kohlenwasserstoffrest stehen, wobei wenigstens einer der

Reste einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, X für O oder S steht, b wenigstens 2 bedeutet und a in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Molybdäns wenigstens 1 bedeutet, c in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Molybdäns wenigstens 1 bedeutet und d in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Molybdäns für 0 oder wenigstens 1 steht.

[0009] Im Allgemeinen liegen a und b im Bereich von 1 bis 5, c im Bereich von 1 bis 6 und d beträgt im Allgemeinen 0 oder liegt im Bereich von 2 bis 10. Besonders bevorzugt stehen a für 1 oder 2, b für 1 oder 2, c für 1 oder 2 und d für 0 oder 2.

[0010] Die Kohlenwasserstoffreste umfassen insbesondere 3 bis 26 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatome. Es kann sich um aliphatische Reste, wie Alkyl- oder Alkenylgruppen, alicyclische Reste, wie Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppen, aromatische Reste, wie Phenyl- oder Naphthylgruppen, die gegebenenfalls substituert sein können, handeln. Geeignete Substituenten für die aliphatischen Reste sind Halogen, insbesondere Chlor oder Fluor, Amino, C₁-C₁₂-Alkoxy, Mercapto, C₁-C₁₂-Alkylmercapto etc. Geeignete Substituenten für alicyclische Reste sind die eben genannten Substituenten sowie Phenyl. Geeignete Substituenten für aromatische Reste sind insbesondere Alkylreste mit vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0011] Vorzugsweise verwendet man Molybdändithiocarbamate der Formeln:

$$\begin{bmatrix} R^1 & X \\ R^2 & N - C - S \end{bmatrix}_2 MoO_2$$
 (2)

$$\begin{bmatrix} R^1 & X & O & O & X & R^1 \\ R^2 & N - C - S & Mo & S & Mo & S - C - N & R^2 \end{bmatrix}$$
(4)

worin a für wenigstens 2 steht und R1, R2 und X die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0012] Vorzugsweise stehen R² für Wasserstoff und X für S.

[0013] Das Molybdän liegt vorzugsweise mit der Oxidationsstufe +5 oder +6 vor. Beispiele für Molybdändithiocarbamate sind Molybdändi-n-butyldithiocarbamat, das im Handel unter der Bezeichnung Molyvan A von Vanderbilt erhältlich ist, und Molybdänditridecyldithiocarbamat, das im Handel unter der Bezeichnung Molyvan 807 von Vanderbilt erhältlich ist.

[0014] Molybdändithiocarbamate und ihre Herstellung sind beispielsweise in der US 4,846,983 beschrieben, auf die in vollem Umfang Bezug genommen wird.

[0015] Bevorzugte Molybdändithiophosphate entsprechen den Formeln

a)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

$$Mo\begin{pmatrix} S \\ S-P-OR^2 \\ OR^1 \end{pmatrix}_n$$
 (5)

worin n für 3, 4, 5 oder R¹und R² unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H, C1-C20-Alkyl und Cycloalkyl oder Alkylcycloalkyl mit jeweils 3 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie Aryl, Alkylaryl oder Cycloalkylaryl mit jeweils 6 bis 25 Kohlenstoffatomen.

b)

 $MoO_{p}S_{q}\begin{pmatrix} S\\ S-P-OR^{2}\\ OR^{1} \end{pmatrix}_{r}$ (6)

worin p für 0, 1 oder 2 steht; für 0,1 oder 2 steht; (p+q) = 1 oder 2; r für 1, 2, 3 oder 4 steht, wenn (p+q) = 1 und r für 1 oder 2 steht, wenn (p+q) = 2; und

R¹ und R² die oben unter a) genannten Bedeutungen besitzen;

c)

5

15

$$Mo_{2}O_{t}S_{u}\begin{pmatrix} S\\ S-P-OR^{2}\\ OR^{1} \end{pmatrix}$$
40 (7)

worin t = 0, 1, 2, 3, 4; u = 0, 1, 2, 3, 4; (t+u) = 1, 2, 3, 4; v = 4, 6, 8, 10, wenn (t+u) = 1; v = 2, 4, 6, 8 wenn (t+u) = 2; v = 2, 4, 6, wenn (t+u) = 2; v = 2, 4, wenn (t+u) = 4; und v = 2, 4, wenn v = 4; und v = 2, 4, wenn v = 4; und v = 2, 4, wenn v = 4; und

[0016] Molybdändi(2-ethylhexyl)phosphorothioat und das sulfurisierte Derivat davon der Formel

$$Mo_2S_2O_2\left[S_2P\left(OC_8H_{17}\right)_2\right]$$
(8)

(Molyvan L von Vanderbilt oder Additin RC 3580 von Rheinchemie) sind besonders bevorzugt.

[0017] Molybdändithiophosphate und ihre Herstellung sind beispielsweise in der US 5,055,174 beschrieben, auf die in vollem Umfang Bezug genommen wird.

[0018] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzungen erfolgt durch Vermischen und Homogenisieren der Komponenten. Zweckmäßigerweise geht man so vor, dass zunächst die Komponenten (a) und (b) vermischt und homogenisiert werden. Zur Homogenisierung werden übliche Vorrichtungen verwendet, beispielsweise langsam drehende Flügelmischer oder Pflugscharmischer. Alternativ kann man die Komponenten (a) und (b) zusammen vermahlen, zweckmäßigerweise bis zu einer Teilchengröße im Bereich von 100 nm bis 25 µm. Das durch Homogenisierung oder Vermahlen der Komponenten (a) und (b) erhaltene Gemisch kann auch als aktivierter Graphit bezeichnet werden.

[0019] Die Komponente (c) kann vor oder während des Homogenisierens oder Vermahlens oder danach zugemischt werden. Das Vermahlen der Komponenten (a) oder (b) erfolgt mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, insbesondere mit einer Kugelmühle oder Kolloidmühle.

[0020] Die erfindungsgemäßen Schmiermittelzusammensetzungen können zusätzlich einen oder mehrere weitere Schmierstoffe enthalten. Dabei kann es sich um Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Bornitrid oder um Metallsulfide handeln, die ausgewählt sind unter Zinnmonosulfid (SnS), Zinndisulfid (SnS2), Zinntrisulfid (Sn2S3) oder Mischsulfide davon, Zinksulfid, Bismut-III-sulfid (Bi2S3), Molybdändisulfid, Antimontrisulfid (Sb2S3), Wolframdisulfid, Kupfersulfiden (CuS, Cu2S) oder Mischsulfide davon, Eisensulfiden (FeS, Fe2S3 oder Mischsulfide davon) und Gemischen davon.

[0021] Wenn die Schmierstoffzusammensetzung einen zusätzlichen Schmierstoff enthält, ist dieser im Allgemeinen in einem Anteil von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthalten.

[0022] Die erfindungsgemäßen Schmiermittelzusammensetzungen können gegebenenfalls weitere übliche Komponenten enthalten. Beispiele für derartige Komponenten sind Bindemittel bzw. Verdickungsmittel, wie sie unten im Zusammenhang mit den halbfesten Schmiermitteln, denen die Schmiermittelzusammensetzungen zugesetzt werden können, angegeben sind. Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Schmiermittelzusammensetzungen auch organische Füllstoffe enthalten, insbesondere Polymere, wie PTFE-, Polyethylen- oder Aramidpulver (z. B. Twaron® 5011 von Teijin Twaron) sowie Cellulosefasern (z.B. Arbocel ® von Rettenmaier oder Setralit ® NfU/346/1 von ECCO).

[0023] Die erfindungsgemäßen Schmiermittelzusammensetzungen können flüssigen bis pastösen Schmiermitteln als Additiv zugesetzt werden, um die tribologischen und Verschleiß mindernden Eigenschaften des Schmiermittels, insbesondere unter Belastung (Druck und/oder Temperatur) zu verbessern. Derartige Schmiermittel sind dem Fachmann bekannt und z. B. beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Band A 15, 429-443, 1990. Beispiele für derartige Flüssigkeiten sind:

Mineralöle

5

10

20

30

35

40

45

- synthetische Öle, z. B. synthetische Kohlenwasserstoffe, wie Polyolefinöle, chlorierte Kohlenwasserstoffe oder durch Hydrocracking erhaltene Kohlenwasserstofföle (Isoparaffine), Polyetheröle, Esteröle, Phosphorsäureester, Silikonöle etc...
- alkylierte cyclische Kohlenwasserstoffe, wie polyalkyliertes Cyclopentan oder Alkylbenzole,
- Pflanzenöle, wie Rapsöl, Leinöl oder HOS ("High-Oleic-Sunflower", ein veredeltes Sonnenblumenöl),
- Polyglycole.
- 50 [0024] Brauchbare Polyolefinöle sind insbesondere Polymerisate von C_8 - C_{12} - α -Olefinen.

[0025] Zu Polyetherölen zählen aliphatische Polyetheröle, wie Poly(alkylenglykole), z. B. Polyethylenglykol, Poly(propylen-glykol) und Copolymere davon sowie die Mono- und Diether, Mono- oder Diester und gewünschte Ether-Ester davon. Es kommen wasserlösliche und wasserunlösliche Typen in Betracht. Zu aliphatischen Polyetherölen zählen auch Perfluoropolyalkylether. Bevorzugte Polyetheröle sind Polyphenylether und alkylierte Polyphenylether.

- 55 **[0026]** Bei den Esterölen handelt es sich insbesondere um die folgenden Estertypen:
 - a) Ester geradkettiger oder verzweigter Dicarbonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten primären Alkoholen;
 - b) Ester geradkettiger oder verzweigter Monocarbonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Diolen, Triolen oder

allgemein Polyolen wie Poly(alkylenglykolen);

- c) Ester aromatischer Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten primären Alkoholen (z.B. TOPM = Tetraoctylpyromelliat).
- [0027] Von besonderer Bedeutung sind die obigen Ester a) und die sogenannten komplexen Ester aus Dicarbonsäuren und Glykolen oder Polyglykolen, die Endgruppen aus Monocarbonsäuren oder Monoalkoholen aufweisen. Verzweigte primäre Alkohole sind insbesondere die durch Oxosynthese oder Aldolkondensation erhaltenen Alkohole, wie 2-Ethylhexanol und die C₇-, C₈- und C₉-Oxoalkohole. Als Dicarbonsäure sind insbesondere Sebacin-, Azelain- und Adipinsäure bevorzugt. Als Poly(alkylenglykol) ist Poly(ethylenglykol) mit einem Molekulargewicht von 100 bis 600 bevorzugt.
- [0028] Bei den Estern der Neopentylpolyole handelt es sich insbesondere um Ester von Neopentylglykol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythritol und den ethoxylierten und/oder propoxylierten Produkten davon.
 - [0029] Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Mineralöle, Esteröle und die Polyetheröle.
 - **[0030]** Beispiele für flüssige Schmiermittel sind Motoröle, Getriebeöle, Turbinenöle, Hydraulikflüssigkeiten, Pumpenöle, Wärmeübertragungsmittel, Isolieröle, Bohröle, Schneidöle, Kompressorenöle, Kettenöle, Glasmaschinenöle, Trennöle, Waffenöle, Zylinderöle, Gleitlacke auf Lösemittel- oder Wasserbasis (vor der Verdampfung der Trägerflüssigkeit), Kühlschmierstoffe etc.
 - **[0031]** Halbfeste Schmiermittel basieren im Allgemeinen auf mineralischen oder synthetischen Ölen (wie oben angegeben) in Verbindung mit geeigneten Verdickungsmitteln.
 - [0032] Beispiele für halbfeste Schmiermittel sind Fette, Pasten, Wagenfette, Wälz- und Gleitlagerfette etc.
 - [0033] Beispiele für geeignete Verdickungsmittel sind

20

30

35

40

45

50

- rein organische Verdicker, wie Polyharnstoffe und Polyurethane,
- organische Polymere, die oben bereits unter Füllstoffe genannt wurden, wie PTFE oder Polyethylen oder Aramidpulver (z.B. Twaron® von Tejin Twaron),
- Cellulosefasern aus nachwachsenden Rohstoffen (ebenfalls oben bereits unter Füllstoffe genannt: z.B. Arbocel ® von Rettenmaier oder Setralit ® NfU346/1 von ECCO),
 - amorphes oder hydrophobiertes Siliciumdioxid,
 - Schichtsilikate, wie Bentonite, Attapulgit u.s., die hydrophobiert sein können,
 - Metallsalze, -oxide, -hydroxide, -sulfide und verwandte Verbindungen, insbesondere Metallsalze von Fettsäuren, wie Stearinsäure oder 12-Hydroxystearinsäure. Die Metallsalze der Fettsäuren können im Gemisch mit Salzen von Carbonsäuren, wie Essigsäure, Benzoesäure oder Azelainsäure, verwendet werden. Brauchbare Kationen sind z. B. Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Al³⁺, [Al (OH)]²⁺, TiO²⁺,
 - organische Füllstoffe, insbesondere Polymere, wie PTFE oder Polyethylen oder Aramidpulver (z.B. Twaron ® 5011 von Teijin Twaron) sowie Cellulosefasern (z.B. Arbocel ® von Rettenmaier oder Setralit ® NfU346/1 von ECCO).
 - [0034] Die erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzungen können mit anderen Festschmierstoffen in jedem Verhältnis kombiniert werden.
 - **[0035]** Die erfindungsgemäßen Schmiermittelzusammensetzungen werden flüssigen bis halbfesten Schmierstoffen, wie z.B. Ölen und Fetten, im Allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmierstoffs, zugesetzt. Die Zugabe des Schmiermittel-Additivs kann auch so erfolgen, dass die homogenisierte oder vermahlene Mischung der Komponenten a) und b) sowie die Komponente c) getrennt zu dem Schmiermittel gegeben werden.
 - [0036] Eine besondere Form der halbfesten Schmierstoffe stellen Pasten dar. Bei diesen beträgt die Zugabe der erfindungsgemäßen Schmiermittelzusammensetzungen im Allgemeinen 10 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere 25 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Paste. Die Zugabe des Schmiermittel-Additivs erfolgt wie bei den oben genannten flüssigen bis halbfesten Schmierstoffen.
 - [0037] Beim Einsatz in Gleitlacken werden die erfindungsgemäßen Schmiermittelzusammensetzungen im Allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, mit anorganischen oder organischen Bindern (z.B. Phenolharze) in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%, kombiniert, beide Bestandteile bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmiermittels. Den Rest zu 100 Gew.-% machen wässrige oder organische Löse- oder Aufschlämmmittel, wie Benzine, Ethylacetat oder aromatische Verbindungen wie Xylol, aus.
 - [0038] Schließlich können die erfindungsgemäßen Schmiermittelzusammensetzungen auch als Festschmierstoff in Verbindung mit Feststoffen eingesetzt werden, beispielsweise in Reibbelägen (Brems- und Kupplungsbeläge), technischen Kunststoffen (z.B. selbstschmierende Kunststoffe) etc.. Beim Einsatz in solchen Feststoffen wie technischen Kunststoffen oder in Feststoffmischungen wie Reibbelagmischungen beträgt die eingesetzte Menge der erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzungen im Allgemeinen 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoff.

[0039] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu begrenzen.

BEISPIELE

5 [0040] Die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Schmiermittelzusammensetzungen wurden hergestellt durch 2-stündiges Vermischen der Komponenten in einem langsam drehenden Flügelmischer bei Raumtemperatur (Beispiele 1 und 2). Für Beispiel 3 wurden die Komponenten 24 h bei Raumtemperatur in einer Porzellan-Kugelmühle (Laboranlage, Firma Retsch) vermahlen.

Beispiel	1	2	3	
Graphit 1)	51 %	49 %	49 %	
Bariumsulfat	48 %	46 %	46 %	
Molvan A ²)	1 %	5 %	5%	

 $^{^{1)}}$ Naturgraphit, Reinheit 99,5 %; d50 = 4-6 μm ; Typ UF2 Kropfmühl oder LS66, Timrex

20

30

10

15

Patentansprüche

- 1. Schmiermittelzusammensetzung, umfassend
- ²⁵ a) Graphit;
 - b) eine oder mehrere Metallverbindungen, die ausgewählt sind unter Calciumfluorid, Lithiumfluorid, Natriumaluminiumfluorid (Kryolith), Kaliumaluminiumfluorid, Kaliumtetrafluoroborat (KBF₄), Calciumsulfat, Strontiumsulfat, Bariumsulfat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Magnesium-Calciumcarbonat (Dolomit), Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid und Eisen-(11)-Eisen-(111)-Oxid (Magnetit) und
 - c) eine oder mehrere organische Molybdänverbindungen.
 - 2. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend 10 bis 80 Gew.-% Graphit.
- 35 3. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, umfassend 20 bis 75 Gew.-% der Metallverbindung (b).
 - **4.** Schmiermittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 0,1 bis 10 Gew.-% der organischen Molybdänverbindung.
- Schmiermittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die als Komponente (c) ein Molybdändithiophosphat oder Molybdändithiocarbamat enthält.
 - **6.** Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 5, die als Komponente (c) Molybdändi(2-ethylhexyl)phosphorodithioat, Molybdändi-n-butyldithiocarbamat oder Molybdänditridecyltithiocarbamat enthält.
 - 7. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man als Komponente (b) Calciumsulfat oder Bariumsulfat verwendet.
- Verwendung einer Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Schmiermittel oder als
 Additiv für Schmiermittel.

55

²⁾ Molybdänbutyldithiocarbamat (Vanderbilt)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 07 10 3164

	EINSCHLÄGIGE D	OKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokumen der maßgeblichen 1	ts mit Angabe, soweit erforderlich, eile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Υ	JP 09 078078 A (SHOWA 25. März 1997 (1997-6 * das ganze Dokument	3-25)	1,2,4,5, 7,8 1-8	INV. C10M169/04 C10M141/08 C10M141/10
Υ	EP 1 013 749 A2 (ASAH [JP]) 28. Juni 2000 (* Absatz [0070]; Ansp	2000-06-28)	1-8	ADD. C10N10/02
LTD	EP 0 332 172 A1 (DAI LTD [JP]) 13. Septemb * Seite 5, Zeilen 1-7	er 1989 (1989-09-13)	1-8	C10N10/04 C10N10/06 C10N10/08 C10N10/12 C10N10/16 C10N30/06
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
 Der vo	rliegende Recherchenbericht wurde	für alle Patentansprüche erstellt		
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	147.	Prüfer
	München	20. Juli 2007	KII	er, Erich
X : von Y : von ande A : tech O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKUME besonderer Bedeutung allein betrachtet besonderer Bedeutung in Verbindung mit eren Veröffentlichung derselben Kategorie inologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung schenliteratur	E : älteres Patentdok nach dem Anmeld einer D : in der Anmeldung L : aus anderen Grün	ument, das jedoo edatum veröffent angeführtes Dok den angeführtes	tlicht worden ist kument Dokument

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 07 10 3164

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-07-2007

	cherchenbericht es Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
JP 9	078078	Α	25-03-1997	KEIN	IE		
EP 1	013749	A2	28-06-2000	AT CA DE DE JP US	260964 2292988 69915232 69915232 2000192068 6245725	D1 T2 A	15-03-2004 24-06-2000 08-04-2004 14-04-2005 11-07-2000 12-06-2001
EP 0	332172	A1	13-09-1989	DE DE US	68906809 68906809 5037564	T2	08-07-1993 20-01-1994 06-08-1991

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- CH 644890 [0002]
- US 5641731 A [0002]
- WO 0052116 A **[0002]**
- EP 244099 A **[0002]**

- EP 606970 A [0002]
- US 4846983 A [0014]
- US 5055174 A [0017]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1990, vol. A 15, 429-443 [0023]