



(11) **EP 2 311 926 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
20.04.2011 Patentblatt 2011/16

(51) Int Cl.:
C10M 103/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09172634.9**

(22) Anmeldetag: **09.10.2009**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

(71) Anmelder: **Rhein Chemie Rheinau GmbH
68219 Mannheim (DE)**

(72) Erfinder:
• **Larem, David
64859 Eppertshausen (DE)**
• **Rühle, Thomas
68259 Mannheim (DE)**
• **König, Michael
68239 Mannheim (DE)**

- **Rossrucker, Thomas
76684 Östringen (DE)**
- **Pazdzior, Detlef
68753 Waghäusel (DE)**
- **Hering, Georg
68782 Brühl (DE)**

(74) Vertreter: **Siegers, Britta
Lanxess Deutschland GmbH
LIP Intellectual Property Rights
Gebäude Q 18
51369 Leverkusen (DE)**

Bemerkungen:

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2)
EPÜ.

(54) **Additive für Schmiermittel zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neue Additive für Schmiermittel zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

EP 2 311 926 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Additive für Schmiermittel zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

[0002] Bei Schmiermitteln handelt es sich um native Öle, wie Rizinusöl oder Rapsöl, mineralische Öle, wie z.B. naphthenische Mineralöle, und/oder synthetische Öle, wie z.B. Polyalphaolefine oder Esteröle. Diese dienen der Verringerung von Reibung, die Geräuschentwicklung und besonders Materialverschleiß verursacht. Darüber hinaus ermöglicht die Verwendung von Schmiermitteln auch die Wärmeabfuhr. Je nach beabsichtigter Verwendung werden die Schmiermittel mit verschiedensten Additiven beaufschlagt.

[0003] Bei Schmiermitteln sind neben dem Korrosionsschutz, der thermischen Stabilität, dem Viskositätsindex, dem Pour-Point, auch die tribologischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Dabei ist in erster Linie umfasst, die Reduzierung der Reibung, des Verschleißes, eine Verbesserung der Schmierwirkung, inklusive einer wärmeabführenden Funktion sowie das Lasttragevermögen. Das Lasttragevermögen ist ein Maß für die Fähigkeit, das Verschweißen von Materialien zu verhindern.

[0004] Dabei kommen als synthetische Schmierstoffadditive zum Verschleißschutz Zinkdithiophosphat (ZnDTP), Zink-4-methylpentyl-2-dithiophosphat und Zinkdialkyldithiophosphat zum Einsatz. Deren tribologische Wirkung kommt dabei durch intensive chemische Reaktion mit Metallen an der Gleitoberfläche zustande. Dadurch werden Reaktionsschichten gebildet, die die Oberfläche unter extremem Druck vor Verschleiß und Verschweißen schützen. Nachteilig bei diesen Schmiermittelzusammensetzungen ist, dass sie erst bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur wirksam werden können. Des Weiteren weisen die Schmiermittelzusammensetzungen, welche aus dem Stand der Technik bekannt sind, keine ausreichende Hochtemperaturstabilität auf und der "Depot-Effekt" ist aufgrund der hohen Zersetzungsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen sehr schnell aufgebraucht. Zudem werden diese Additive bei zu niedrigen Temperaturen wegen der zu geringen Zersetzungsgeschwindigkeiten nicht hinreichend wirksam.

[0005] Des Weiteren ist aus Teng, Jin-li et al in "Characterization and tribological properties of surface modified SiO₂ nanoparticles", Gongcheng Xuebao (2006), 24(6), 874-876; der Einsatz von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln bekannt. Diese Modifizierung ist kostspielig und aufwendig.

[0006] Tao, Xu et al. beschreiben in Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2932-2937 "The ball-bearing effect of diamond nanoparticles as an oil additive" den Kugellager-Effekt von Nanopartikeln. Jedoch sind Nanopartikel, die deutlich kleiner als 100 nm sind, zu klein, um auf üblichen Stahloberflächen, d.h. auf polierten und geläpften Stahloberflächen, diesen Effekt wirkungsvoll ausüben zu können; tatsächlich verschwinden diese Partikel in den Tälern des "µ-Gebirges" der Stahloberfläche. Somit muss dieser Effekt ernsthaft in Frage gestellt werden und es muss vielmehr angenommen werden, dass diese Nanopartikel die Oberfläche polieren und damit einebnen und dadurch die Reibung minimieren. Ein echter und dauerhafter AW-Effekt ("Anti-Wear"="Verschleißschutz") kann hier nicht gewährleistet werden.

[0007] Ausgehend von diesem Stand der Technik war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Additive für Schmiermittel zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften aufzufinden, welche eine tribologische Funktionsweise über einen großen Temperaturbereich, insbesondere auch bei niedrigen Temperaturen, aufweisen und kostengünstig bereitgestellt werden können. Dabei sollte eine Zusammensetzung gefunden werden, die insbesondere für sehr niedrige Temperaturen, wie sie z.B. bei Startvorgängen im Automobil vorherrschen, aber auch bei hohen Temperaturen, wo Standard-Additive thermisch völlig zersetzt und damit unwirksam werden, eine Wirkung zeigen.

[0008] Darüber hinaus ist es bevorzugt, wenn die Additive für Schmiermittel eine ausgeprägte mechanische und thermische Beständigkeit zeigen und damit bei hohen Temperaturen von vorzugsweise bis zu 1000 °C eingesetzt werden können, wo herkömmliche bisher bekannte Schmiermittel-Additive üblicherweise versagen.

[0009] Ferner sollte die tribologische Wirkung der Additive vorzugsweise auf rein mechanische Weise und ohne chemische Reaktionen erfolgen.

[0010] Des Weiteren besteht ein Bedarf an einem Schmiermittel mit tribologischen Eigenschaften, welches chemisch inert ist und nicht mit anderen Komponenten, welche üblicherweise in Additivpaketen zur Verbesserung der Schmierleistung enthalten sind, reagiert. Dadurch wird ein nachteiliger Effekt auf die Leistung anderer Additive verhindert.

[0011] Des Weiteren sollten diese Alternativen zu Zusammensetzungen herkömmlicher Schmiermittel-Additive auf Basis von Zinkdithiophosphat und von aschefreien Schmiermittel-Additiven in Bezug auf Performance zumindest ebenbürtig sein und Wirkungslücken, die mit herkömmlichen AW-Additiven und/oder EP (extreme pressure)-Additiven nicht abgedeckt werden, schließen.

[0012] Schließlich ist es bevorzugt, wenn die Schmiermittel-Additive eine relativ hohe thermische Leitfähigkeit aufweisen und somit sehr gut Wärme aus dem Schmierpalt, in welchem sie angewendet werden, ableiten können. Zudem sollten die daraus hergestellten Schmiermittel ein verbessertes Lasttragevermögen aufweisen.

[0013] Gelöst wird diese Aufgabe durch die neue Additive für Schmiermittel, die Nanoteilchen enthalten, die im wesentlichen sphärisch sind.

[0014] Bei den Schmiermitteln handelt es sich um native Öle, wie z.B. Rizinusöl oder Rapsöl, mineralische, wie z.B.

naphtenische Mineralöle, und/oder synthetische Öle, wie z.B. Polyalphaolefin oder Esteröle. Dabei umfasst der Begriff Schmiermittel alle gängigen und handelsüblichen Schmieröle.

[0015] Dabei handelt es sich beispielsweise um Sojabohnen-Öl, Palmöl, Palmkernöl, Sonnenblumenöl, Maiskeimöl, Leinsamenöl, Rapsöl, Distelöl, Weizenkeimöl, Reisöl, Kokosöl, Mandelöl, Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Jojobaöl, Haselnussöl, Walnussöl, Erdnussöl, Pistazienöl, Triglyceride mittelkettiger pflanzlicher Fettsäuren (sog. MCT-Öle) und PUFA-Ölen (PUFA = mehrfach ungesättigte Fettsäuren (polyunsaturated fatty acids), wie Eikosapentaensäure (EPA), Docosahexaensäure (DHA) und α -Linolensäure; semisynthetische Triglyceride, wie Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceriden, wie die Miglyol-Typen; Oleostearin, Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäureacetylstearylester, flüssige hydrierte Polyisobutene, Squalan, Squalen; tierischen Öle und Fette, wie Fischölen, wie Makrelen-, Sprotten-, Thunfisch-, Heilbutt-, Kabeljau- und Lachsöl, Lanolin Mohnöl, Tungöl, Tallöl, Holzöl, Harze und Wachse, flüssige Terpene und Terpenöle, geblasene native Öle aus nativen Ölen, Komplexester, alkoxylierte Produkte, Lardöl, Unschlitt, Schaffett, pflanzliche und tierische Wachse, Spermacet, Silikonöle und/oder Carnauba.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Additive für Schmiermittel enthaltend Nanoteilchen, die im wesentlichen sphärisch sind.

[0017] Die erfindungsgemäßen Additive für Schmiermittel weisen dabei eine tribologische Wirkung bei Temperaturen von 20 bis 1000 °C, vorzugsweise Raumtemperatur bis 400°C, besonders bevorzugt bis 250°C auf.

[0018] Nanoteilchen im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise keramische Nanoteilchen. Besonders bevorzugt werden diese ausgewählt aus der Gruppe Al_2O_3 , AlN, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , WO_3 , Ta_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , CeO_2 , Borcarbid, Aluminiumtitanat, BN, $MoSi_2$, SiC, Si_3N_4 , TiC, TiN, ZrB_2 , Tonminerale (z.B. Montmorillonit) und/oder deren Gemische sowie thermisch stabile Carbonate und/oder Sulfate, wie z.B. Zinkcarbonat und/oder Zinksulfat.

[0019] Im wesentlichen sphärisch im Sinne der Erfindung bedeutet, dass die Teilchen einen Ellipsoid mit drei Halbachsen a, b und c darstellen, für den gilt $a \neq b \neq c$ oder $a = b = c$. Die Verhältnisse der Halbachsen betragen dabei vorzugsweise $a:b=1-100$, $a:c=1-1000$, $b:c=1:100$ (siehe Fig. 1).

[0020] Die erfindungsgemäßen sphärischen Nanoteilchen weisen vorzugsweise eine Teilchengröße von 1 bis 5000 nm, vorzugsweise 10 bis 500 nm, ganz besonders bevorzugt 50 bis 300 nm auf, gemessen als Primärteilchen.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Nanoteilchen keine Oberflächenmodifikation, z.B. durch chemische angebundene Siloxane und/oder Silane auf.

[0022] Des Weiteren ist bevorzugt, dass die Nanoteilchen eine thermische Leitfähigkeit von 1 bis 100 W/mK, weiter bevorzugt von 20 bis 80 W/mK, besonders bevorzugt 40 bis 60 W/mK, aufweisen.

[0023] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Nanoteilchen eine thermische Beständigkeit von Raumtemperatur bis 1000 °C, weiter bevorzugt RT bis 400, besonders bevorzugt RT bis 250, auf.

[0024] Der der Gehalt an Nanoteilchen in dem Schmiermittel liegt vorzugsweise bei 0,05 bis 95 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Schmiermittel.

[0025] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind die Nanoteilchen in einem Basisfluid dispergiert. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das Basisfluid dem später beabsichtigten Schmiermittel (Öle) entsprechen. Ebenfalls möglich ist aber auch der Einsatz von Wasser zur Dispergierung.

[0026] Das Basisfluid wird dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Sojabohnen-Öl, Palmöl, Palmkernöl, Sonnenblumenöl, Maiskeimöl, Leinsamenöl, Rapsöl, Distelöl, Weizenkeimöl, Reisöl, Kokosöl, Mandelöl, Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Jojobaöl, Haselnussöl, Walnussöl, Erdnussöl, Pistazienöl, Triglyceriden mittelkettiger pflanzlicher Fettsäuren (sog. MCT-Öle) und PUFA-Ölen (PUFA = mehrfach ungesättigte Fettsäuren (polyunsaturated fatty acids), wie Eikosapentaensäure (EPA), Docosahexaensäure (DHA) und α -Linolensäure; semisynthetischen Triglyceriden, wie Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceriden, wie die Miglyol-Typen; Oleostearin, Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäureacetylstearylester, flüssigen hydrierten Polyisobutenen, Squalan, Squalen; tierischen Ölen und Fetten, wie Fischölen, wie Makrelen-, Sprotten-, Thunfisch-, Heilbutt-, Kabeljau- und Lachsöl, Lanolin Mohnöl, Tungöl, Tallöl, Holzöl, Harze und Wachse, flüssige Terpene und Terpenöle, geblasene native Öle aus nativen Ölen, Komplexester, Alkoxylierte Produkte. Lardöl, Unschlitt, Schaffett, pflanzliche und tierische Wachse, Spermacet, Silikonölen, Carnauba und/oder Wasser.

[0027] Es hat sich weiterhin als vorteilhaft erweisen, dass die Nanoteilchen chemisch inert, nicht mikrobiologisch abbaubar und nicht oxidierbar sind.

[0028] Neben den erfindungsgemäßen Additiven können zusätzlich weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Viskositätsindex-Verbesserern, Detergentien, Dispersanten, Entschäumern, EP-Additiven, Pour-Point-Depressanten, Korrosionsschutz-Additiven, Buntmetall-Inhibitoren, Reibwertmodifizierern (Frictionmodifiern), die Schmierwirkung verbessernden Zusätzen (Lubricityimprovern), Antioxidantien, Haftmitteln (Tackiness-agents), Demulgatoren, Emulgatoren, Entlüftern, Netzmitteln, Wasser in Form von Emulsionen, Festschmierstoffen, Verdickern, wie Seifenverdickern; Polyharnstoffen, Bentoniten, polymorphen Kieselsäuren, Lösungsvermittlern, Flammenschutzmitteln, Thixotropiermitteln, Dilatiermitteln, Verschleißschutzadditiven (AW)-Anti-wear Additiven), Farbstoffen, Pigmenten, Markiersubstanzen (Tracer) und/oder Duftstoffen, im Schmiermittel eingesetzt werden.

[0029] Der Gehalt an weiteren Bestandteilen im Schmiermittel beträgt dabei vorzugsweise 0,001 bis 50,00 Gew.-%,

weiter bevorzugt 0,50 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,00 bis 5,00 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Schmiermittel.

[0030] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der Additive für ein Schmiermittel gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:

- (a) Mischen der im wesentlichen sphärischen Nanoteilchen in einem Basisfluid mit gegebenenfalls weiteren Additiven; und
- (b) Dispergieren durch mechanische Einwirkung auf die aus Verfahrensschritt (a) resultierende Mischung und gegebenenfalls
- (c) die Zudosierung weiterer Additive.

[0031] Es ist dabei bevorzugt, dass die unter (b) vorgenannte mechanische Einwirkung mittels Walzen, Ultraturrax, Ultraschall, Sprühtrocknung, elektrostatischer Verfahren, pH-Änderung, Einsatz von Dispergierhilfsstoffen, Rührwerken und Mühlen, insbesondere Kugelmühlen, zur (Nass-)Vermahlung durchgeführt wird.

[0032] Dabei handelt es sich um handelsübliche Geräte und handelsübliche Einsatzstoffe

[0033] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die nach diesem vorgenannten Verfahren erhältlichen Additive für Schmiermittel.

[0034] Ein weiteren Gegenstand der Erfindung sind Schmiermittel, die Nanoteilchen enthalten, die im wesentlichen sphärisch sind. Dabei gilt für die Nanoteilchen, die weiter oben aufgeführten Definitionen und Ausführungsformen und die Fig.1.

[0035] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die Schmiermittel zusätzlich weitere Bestandteile ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Viskositätsindex-Verbesserern, Detergentien, Dispersanten, Entschäumern, E P-Additiven, Pour-Point-Depressanten, Korrosionsschutz-Additiven, Buntmetall-Inhibitoren, Friction-modifiern, Lubricity-improvern, Antioxidantien, Tackiness-agents, Demulgatoren, Emulgatoren, Entlüfter, Netzmittel, Wasser in Form von Emulsionen, Festschmierstoffe, Verdicker, wie Seifenverdicker; Polyharnstoffen, Bentoniten, polymorphen Kieselsäuren, Lösungsvermittler, Flammschutzmittel, Thixotropiermittel, Dilatiermittel, Anti-wear additive, Farbstoffe, Pigmente, Tracer und/oder Duftstoffe.

[0036] Dabei ist bevorzugt, dass der Gehalt an weiteren Bestandteilen 0,001 bis 50,00 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,50 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,00 bis 5,00 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Schmiermittel, beträgt.

[0037] Gegenstand der Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Additive für Schmiermittel zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften und dem Lasttragevermögen. Dabei ist in erster Linie umfasst, die Reduzierung der Reibung, des Verschleißes, eine Verbesserung der Schmierwirkung, inklusive eine wärmeabführenden Funktion. Das Lasttragevermögen ist ein Maß für die Fähigkeit, das Verschweißen von Materialien zu verhindern.

[0038] Die erfindungsgemäßen Schmiermittel können durch die erfindungsgemäßen Additiv vielfältig eingesetzt werden. Besonders zu erwähnende Anwendungsgebiete sind Hochtemperatur-Anwendungen in Schmierpasten, z.B. zum Einpressen von Gleitlagerbuchsen und Wälzlagererringe, zum Aufpressen von Zahn- und Kettenrädern, zur Schmierung von Führungen, Gelenken und Gewinden und als Montagehilfe; zum Einsatz in Motorölen und in Getriebeölen, in Fetten und Trennmitteln und in Wärmeübertragungsflüssigkeiten sowie in Hydraulikflüssigkeiten (Kraftübertragungsflüssigkeiten) zum Flammschutz.

[0039] Zudem sind diese einsetzbar als Metal-Working Fluids zur Reduzierung der hohen Kräfte, die bei der Metallbearbeitung und Metallumformung auftreten können sowie als Kühlschmierstoff.

[0040] Des Weiteren sind diese einsetzbar für FDA-Anwendungen, d.h. lebensmittelechte Anwendungen, da für einen Großteil erfindungsgemäßen Nanoteilchen angenommen werden kann, dass diese gesundheitlich unbedenklich sind und somit als Inhaltsstoffe für Lebensmittel verwendet werden dürfen.

[0041] Schmierstoffe, die die erfindungsgemäßen Additive enthalten können zudem das Ökolabel erhalten, da die Additive weder eine Aquatotoxizität noch eine Warmblütertoxizität aufweisen.

[0042] Die vorliegende Erfindung wird anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert, ohne dabei limitierend zu wirken:

Ausführungsbeispiele:

Es werden 90 % sphärische Nanopartikel aus SiO₂, mit einem Teilchendurchmesser von 100 nm, mit 10% DITA (Di-Isotridecyladipat) pur bzw. 10 % Rapsöl pur als Grundöle zu einer Paste angerührt. In dieser Paste sind die Nanopartikel noch nicht vereinzelt, was daran zu erkennen ist, dass die Paste undurchsichtig ist. Nachdem die Paste einmal über einen Walzenstuhl mit der engsten Spaltweite gefahren wurden, erhält man ein transparentes oder zumindest transluzentes Gel, was ein deutlicher Hinweis darauf ist, dass die Nanopartikel vollständig dispergiert sind.

[0043] Diese Konzentrate mit DITA bzw. Rapsöl pur werden anschließend verwendet, um daraus ein Schmieröl oder

Schmierfett herzustellen.

[0044] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich werden dabei 1 % Nanopartikel-Konzentrationen in den jeweiligen Basisölen realisiert. Die Verschleißschutz (AW)-Eigenschaften wurden gegenüber den nicht mit Additiven versetzten Schmierölen mittels Prüfläufen auf dem Vierkugel Apparat nach DIN 51350 und auf einem Schwing-Reib-Verschleiß (SRV)-Prüfstand getestet. Diese Ergebnisse sind nachstehend aufgeführt.

TABELLE 1

Muster	VKA-Kalotte nach DIN 51350-3(1hx300N)
DITA pur	0,92 mm
DITA mit 1% Nanopartikel	0,50 mm
Rapsöl pur	0,75 mm
Rapsöl mit 1 % Nanopartikel	0,45 mm

[0045] Bei den erfindungsgemäßen Schmiermittel ist ein deutlicher AW-Effekt zu erkennen, da sich der Wert für die Verschleißkalotte sich nahezu halbiert.

TABELLE 2 Schwing -Reib-Verschleiß (SRV)-Stufentest in Rapsöl

Konzentration der Nanopartikel aus SiO ₂ in Rapsöl [%]	Ergebnisse [Gutlast / Versagenslast] Bei Raumtemperatur	Ergebnisse [Gutlast / Versagenslast] Bei 80°C
0	600 / 700 N	600 / 700 N
0,1	600 / 600 N	700 / 900 N
1	800 / 900 N	1100/ 1200N
3	1200 N	1100/1200N

[0046] In Rapsöl (siehe Tabelle 2) ist für den Schwing-Reibverschleiß-(SRV-)Test ein signifikanter Effekt zu beobachten, da die SRV-Gutlast (ein Maß für Lasttragevermögen und Verschleiß des Öls) nahezu verdoppelt werden kann.

Patentansprüche

- Additive für Schmiermittel enthaltend Nanoteilchen, die im wesentlichen sphärisch sind.
- Additive für Schmiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, diese eine tribologische Wirkung und ein verbessertes Lasttragevermögen bei Temperaturen von 20 bis 1000 °C aufweisen.
- Additive für Schmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Nanoteilchen um ein keramisches Nanoteilchen handelt.
- Additive für Schmiermittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** keramische Nanoteilchen ausgewählt sind aus der Gruppe Al₂O₃, AlN, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Y₂O₃, WO₃, Ta₂O₅, V₂O₅, Nb₂O₅, CeO₂, Borcarbid, Aluminiumtitanat, BN, MoSi₂, SiC, Si₃N₄, TiC, TiN, ZrB₂, Tonminerale (z.B. Montmorillonit) und/oder deren Gemische sowie thermisch stabile Carbonate und/oder Sulfate.
- Additive für Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanoteilchen eine Teilchengröße von 1 bis 5000 nm aufweisen.
- Additive für Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanoteilchen einen Ellipsoid mit drei Halbachsen a, b und c darstellen, für den gilt $a \neq b \neq c$ oder $a = b = c$, wobei die Verhältnisse der Halbachsen dabei $a:b=1-100$, $a:c=1-1000$, $b:c=1-100$ betragen.
- Additive für Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanoteilchen

eine thermische Leitfähigkeit von 1 bis 100 W/mK , aufweisen.

8. Additive für Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanoteilchen in einem Basisfluid dispergiert sind.

9. Additive für Schmiermittel nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Basisfluid um Wasser und/oder mindestens ein Öl handelt, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Sojabohnen-Öl, Palmöl, Palmkernöl, Sonnenblumenöl, Maiskeimöl, Leinsamenöl, Rapsöl, Distelöl, Weizenkeimöl, Reisöl, Kokosöl, Mandelöl, Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Jojobaöl, Haselnussöl, Walnussöl, Erdnussöl, Pistazienöl, Triglyceriden mittelkettiger pflanzlicher Fettsäuren und PUFA-Ölen (PUFA = mehrfach ungesättigte Fettsäuren), Eikosapentaensäure (EPA), Docosahexaensäure (DHA) und α -Linolensäure; semisynthetischen Triglyceriden, wie Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceriden, Miglyol-Typen; Oleostearin, Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäureacetylstearylester, flüssigen hydrierten Polyisobutenen, Squalan, Squalen; tierischen Ölen und Fetten, wie Fischölen, wie Makrelen-, Sprotten-, Thunfisch-, Heilbutt-, Kabeljau- und Lachsöl, Lanolin Mohnöl, Tungöl, Tallöl, Holzöl, Harze und Wachse, flüssige Terpene und Terpenole, geblasene native Öle aus nativen Ölen, Komplexester, Alkoxylierte Produkte, Lardöl, Unschlitt, Schaffett, pflanzliche und tierische Wachse, Spermacet, Silikonöle und/oder Carnauba.

10. Additive für Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Nanoteilchen 0,05 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Schmiermittel, beträgt.

11. Verfahren zur Herstellung der Additive für ein Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **gekennzeichnet durch** die folgenden Verfahrensschritte:

- (a) Mischen der Nanoteilchen in einem Basisfluid mit gegebenenfalls weiteren Additiven; und
- (b) Dispergieren **durch** mechanische Einwirkung auf die aus Verfahrensschritt (a) resultierende Mischung und gegebenenfalls
- (c) die Zudosierung weiterer Additive.

12. Schmiermittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese Nanoteilchen enthalten, die im wesentlichen sphärisch sind.

13. Schmiermittel nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese zusätzlich weitere Bestandteile ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Viskositätsindex-Verbesserern, Detergentien, Dispersanten, Entschäumern, EP-Additiven, Pour-Point-Depressanten, Korrosionsschutz-Additiven, Buntmetall-Inhibitoren, Reibwertmodifizierern (Friction-modifiern), die Schmierwirkung verbessernden Zusätzen (Lubricityimprovern), Antioxidantien, Haftmitteln (Tackiness-Agents), Demulgatoren, Emulgatoren, Entlüftern, Netzmitteln, Wasser in Form von Emulsionen, Festschmierstoffen, Verdickern, Seifenverdickern; Polyharnstoffen, Bentoniten, polymorphen Kieselsäuren, Lösungsvermittlern, Flammenschutzmitteln, Thixotropiermitteln, Dilatiermitteln, Verschleißschutzadditiven (AW,-Anti-wear additive), Farbstoffen, Pigmenten, Markiersubstanzen (Tracer) und/oder Duftstoffen, enthalten.

14. Verwendung der Additive für Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften und dem Lasttragevermögen.

Geänderte Patentansprüche gemäß Regel 137(2) EPÜ.

1. Schmiermittel enthaltend keramische Nanoteilchen als Additive, die ausgewählt sind aus der Gruppe Al_2O_3 , AlN, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , WO_3 , Ta_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , CeO_2 , Borcarbid, Aluminiumtitanat, BN, $MoSi_2$, SiC, Si_3N_4 , TiC, TiN, ZrB_2 , Tonminerale und/oder deren Gemische sowie thermisch stabile Carbonate und/oder Sulfate, wobei die Nanoteilchen einen Ellipsoid mit drei Halbachsen a, b und c darstellen, für den gilt $a \neq b \neq c$ oder $a = b = c$, und wobei die Verhältnisse der Halbachsen dabei $a:b=1-100$, $a:c=1-1000$, $b:c=1:100$ betragen.

2. Schmiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanoteilchen eine Teilchengröße von 1 bis 5000 nm aufweisen.

3. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanoteilchen eine thermische Leitfähigkeit von 1 bis 100 W/mK , aufweisen.

4. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanoteilchen in einem Basisfluid dispergiert sind.

5. Schmiermittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Basisfluid um Wasser und/oder mindestens ein Öl handelt, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Sojabohnen-Öl, Palmöl, Palmkernöl, Sonnenblumenöl, Maiskeimöl, Leinsamenöl, Rapsöl, Distelöl, Weizenkeimöl, Reisöl, Kokosöl, Mandelöl, Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Jojobaöl, Haselnussöl, Walnussöl, Erdnussöl, Pistazienöl, Triglyceriden mittelkettiger pflanzlicher Fettsäuren und PUFA-Ölen (PUFA = mehrfach ungesättigte Fettsäuren), Eikosapentaensäure (EPA), Docosahexaensäure (DHA) und α -Linolensäure; semisynthetischen Triglyceriden, wie Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceriden, Miglyol-Typen; Oleostearin, Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäureacetylstearylester, flüssigen hydrierten Polyisobutenen, Squalan, Squalen; tierischen Ölen und Fetten, wie Fischölen, wie Makrelen-, Sprotten-, Thunfisch-, Heilbutt-, Kabeljau- und Lachsöl, Lanolin Mohnöl, Tungöl, Tallöl, Holzöl, Harze und Wachse, flüssige Terpene und Terpenole, geblasene native Öle aus nativen Ölen, Komplexester, Alkoxylierte Produkte, Lardöl, Unschlitt, Schaffett, pflanzliche und tierische Wachse, Spermacet, Silikonöle und/oder Carnauba.

6. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Nanoteilchen 0,05 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Schmiermittel, beträgt.

7. Verfahren zur Herstellung der Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **gekennzeichnet durch** die folgenden Verfahrensschritte:

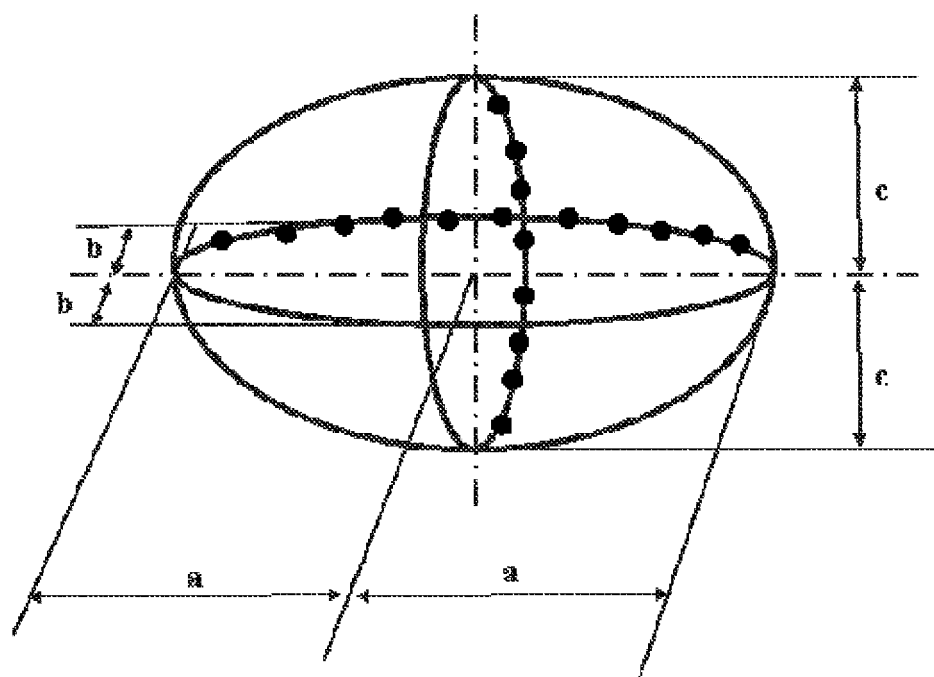
- (a) Mischen der Nanoteilchen in einem Basisfluid mit gegebenenfalls weiteren Additiven; und
- (b) Dispergieren **durch** mechanische Einwirkung auf die aus Verfahrensschritt (a) resultierende Mischung und gegebenenfalls
- c) die Zudosierung weiterer Additive.

8. Schmiermittel, **dadurch gekennzeichnet**, es sich dabei um native Öle, mineralische und/oder synthetische Öle oder Esteröle handelt.

9. Schmiermittel nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese zusätzlich weitere Bestandteile ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Viskositätsindex-Verbesserern, Detergentien, Dispersanten, Entschäumern, EP-Additiven, Pour-Point-Depressanten, Korrosionsschutz-Additiven, Buntmetall-Inhibitoren, Reibwertmodifizierern (Friction-modifiern), die Schmierwirkung verbessernden Zusätzen (Lubricity-improvern), Antioxidantien, Haftmitteln (Tackiness-Agents), Demulgatoren, Emulgatoren, Entlüftern, Netzmitteln, Wasser in Form von Emulsionen, Festschmierstoffen, Verdickern, Seifenverdickern; Polyharnstoffen, Bentoniten, polymorphen Kieselsäuren, Lösungsvermittlern, Flammschutzmitteln, Thixotropiermitteln, Dilatiermitteln, Verschleißschutzadditiven (AW,-Anti-wear additive), Farbstoffen, Pigmenten, Markiersubstanzen (Tracer) und/oder Duftstoffen, enthalten.

10. Verwendung der Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in Hochtemperatur-Anwendungen in Schmierpasten, zum Aufpressen von Zahn- und Kettenrädern, zur Schmierung von Führungen, Gelenken und Gewinden und als Montagehilfe; zum Einsatz in Motorölen und in Getriebeölen, in Fetten und Trennmitteln und in Wärmeübertragungsflüssigkeiten sowie in Hydraulikflüssigkeiten (Kraftübertragungsflüssigkeiten) zum Flamm-schutz.

Fig. 1





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 09 17 2634

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 2 028 255 A1 (PETROLEO BRASILEIRO SA [BR]) 25. Februar 2009 (2009-02-25) * Absatz [0003]; Ansprüche 1,13; Beispiel 2 *	1-3,6-14	INV. C10M103/06
X	US 2008/132433 A1 (SEKINE SHIGENOBU [JP] ET AL) 5. Juni 2008 (2008-06-05) * Ansprüche 1,3,4; Beispiel 1 *	1-10, 12-14	
X	US 2008/234149 A1 (MALSHE AJAY P [US] ET AL) 25. September 2008 (2008-09-25) * Absätze [0016], [0018], [0027], [0031]; Ansprüche 1, 11 *	1,2,5-14	
X	US 2006/001002 A1 (IWANAMI SHIGEKI [JP] ET AL) 5. Januar 2006 (2006-01-05) * Absatz [0065]; Ansprüche 1,5,8,9 *	1,2, 5-10,12, 13	
X	US 7 217 683 B1 (BLANSKI RUSTY L [US] ET AL) 15. Mai 2007 (2007-05-15) * Spalte 7, Zeile 65 - Zeile 66; Anspruch 1 * * Spalte 8, Zeile 48 - Zeile 53 * * Spalte 8, Zeile 63 - Zeile 65 *	1-3,5-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C10M
X	US 2007/087943 A1 (ZUCKERMAN MATTHEW M [US]) 19. April 2007 (2007-04-19) * Absatz [0022]; Ansprüche 1,2 *	1,2,5-14	
X	US 2008/127395 A1 (BLAUER STEPHEN J [US] ET AL) 5. Juni 2008 (2008-06-05) * Ansprüche 1,9,14; Abbildung 5 *	1-10, 12-14	
		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 4. Mai 2010	Prüfer Klaes, Daphne
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 : mündliche 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	

2

EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 09 17 2634

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
E	EP 2 135 925 A1 (AFTON CHEMICAL CORP [US]) 23. Dezember 2009 (2009-12-23) * Absatz [0009] * * Absatz [0015] * * Absatz [0057] - Absatz [0059] * -----	1-3, 5-10, 12-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 4. Mai 2010	Prüfer Klaes, Daphne
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 Patentedokument, 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	

2

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 09 17 2634

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.

04-05-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2028255 A1	25-02-2009	AR 068312 A1	11-11-2009
		BR PI0703141 A2	17-03-2009
		CO 6120164 A1	29-01-2010
		US 2009036335 A1	05-02-2009
US 2008132433 A1	05-06-2008	KEINE	
US 2008234149 A1	25-09-2008	KEINE	
US 2006001002 A1	05-01-2006	DE 102005030342 A1	23-02-2006
		JP 2006017339 A	19-01-2006
US 7217683 B1	15-05-2007	KEINE	
US 2007087943 A1	19-04-2007	KEINE	
US 2008127395 A1	05-06-2008	CA 2593994 A1	01-06-2008
EP 2135925 A1	23-12-2009	US 2009318318 A1	24-12-2009

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 Nicht-Patentliteratur

- **TENG, JIN-LI et al.** Characterization and triboological properties of surface modified SiO₂ nanoparticles. *Gongcheng Xuebao*, 2006, vol. 24 (6), 874-876
[0005]
- **TAO, XU et al.** The ball-bearing effect of diamond nanoparticles as an oil additive. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1996, vol. 29 (11), 2932-2937
[0006]