

(19)



(11)

EP 2 530 138 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

05.12.2012 Patentblatt 2012/49

(51) Int Cl.:

C10M 161/00 (2006.01) **C10M 171/00** (2006.01)
C10M 173/00 (2006.01) **C10N 30/02** (2006.01)
C10N 30/08 (2006.01) **C10N 30/10** (2006.01)
C10N 30/12 (2006.01) **C10N 40/08** (2006.01)
C10N 40/04 (2006.01) **C10N 40/22** (2006.01)
C10N 40/24 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11004524.2**

(22) Anmeldetag: **03.06.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL 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 RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(72) Erfinder: **Dwuletzki, Heinz**
40723 Hilden (DE)

(74) Vertreter: **von Renesse, Dorothea et al**
König-Szynka-Tilmann-von Renesse
Patentanwälte Partnerschaft
Postfach 11 09 46
40509 Düsseldorf (DE)

(71) Anmelder: **Carl Bechem GmbH**
58089 Hagen (DE)

(54) **Schmierstoff mit verringerter Rückstandsviskosität**

(57) Schmierstoff, der ein Polymer-IL-Gemisch oder eine polymere ionische Flüssigkeit enthält.

EP 2 530 138 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Schmiermittel, welche ein Gemisch aus einer ionischen Flüssigkeit und einem Polymer oder eine polymere ionische Flüssigkeit (sog. PIL "polymeric ionic liquid") enthalten.

[0002] Bei allen Vorrichtungen, bei denen mechanische Teile relativ zueinander bewegen, kommt es zu Reibung und Verschleiß. Schmierstoffen fällt die Aufgabe zu, in solchen Fällen die Reibung zu vermindern und Verschleißerscheinungen zu minimieren.

[0003] Im Bereich der Schmierstoffe sind die flüssigen Schmierstoffe am weitesten verbreitet und besonderen Anforderungen ausgesetzt. Ihre Eigenschaften müssen dem Verwendungszweck und den jeweiligen Betriebsbedingungen angepasst sein. So sollten sie möglichst ein für die jeweilige Anwendung passendes Viskositäts-Temperatur- und Viskositäts-Druck-Verhalten aufweisen, einen tiefen Stockpunkt (Pourpoint) besitzen und möglichst nicht flüchtig sein, ferner eine hohe Temperatur-, Scher-, und Oxidationsstabilität aufweisen und hydrolyse- und in Sonderfällen strahlungsfest sein. Darüber hinaus sollte ein flüssiger Schmierstoff umweltverträglich sein.

[0004] Im Bereich der flüssigen Schmiermittel stellen die Kühlschmiermittel oder Kühlschmierstoffe (Abkürzung: KSS, siehe DIN-Norm DIN 51385) eine eigene Klasse dar. Sie dienen in der Fertigungstechnik beim Trennen und Umformen auf Werkzeugmaschinen der Wärmeabfuhr und Verminderung der Reibung zwischen Werkzeug und Werkstück durch Schmierung. Zusätzlich dienen sie bei einigen Zerspanungsprozessen zur Entfernung der Späne durch Abspülen aus dem Arbeitsumfeld.

[0005] Viskose, wässrige Fluide können nur dann für technische Schmierzwecke verwendet werden, wenn weitere Anforderungen ebenfalls erfüllt werden, wie Korrosionsschutz gegenüber Eisen-, Aluminium- und Buntmetallen und ihren Legierungen, tribologische Wirksamkeit im Kontakt zwischen Werkzeug und Werkstück, Stabilität gegenüber mikrobieller Besiedlung, hohe Spül- und Netz Wirkung zur Entfernung von Abrieb und Spänen aus der Zerspanungszone und Erfüllung aller Auflagen gemäß Europäischem Chemikalienrecht.

[0006] Die sowohl für hydrodynamische als auch hydrostatische Schmierung entscheidende Eigenschaft eines Schmierstoffs ist seine dynamische Viskosität η . Sie ist von Druck und Temperatur abhängig. Flüssigkeiten weisen eine substanzspezifische Viskosität auf, die durch Zugabe von speziellen Additiven anwendungsgerecht verändert werden kann; hierzu gehören vorwiegend Polymere. Bekanntermaßen wirken diese auch als sog. Viskositäts-Index-(VI)-Verbesserer bezeichneten Polymere sehr effektiv in nichtwassermischbaren Flüssigkeiten, wie z.B. Mineralölen und Esterölen.

[0007] Bei Verwendung von Wasser als polare Flüssigkeit werden wasserlösliche Polymere, wie z.B. Zellosederivate, Zucker, Zuckerderivate, Polyvinylpyrrolidon-Verbindungen erfolgreich eingesetzt.

[0008] So offenbart die WO 2009/106359 eine niedrig- bis hochviskose wasserbasierte Schmierstoffzusammensetzung, die mineralölfrei ist und polymere Schmierstoffe enthält. Hierbei erweisen sich die Carboxymethylcellulose-Derivate als sehr gut geeignet.

[0009] Die Verwendung von Polymeren in Schmierstoffen bringt allerdings auch Nachteile mit sich. So ergeben bisher bekannte polymere Schmierstoffsysteme nach Abdunsten des Wasseranteils zähviskose, teilweise feste Rückstände, die in der betrieblichen Praxis zu Störungen und technischem Mehraufwand (insbesondere durch die Reinigung) führen. So beeinträchtigen Rückstände die Schmierfähigkeit und können zu einem erhöhten Verschleiß führen. Ihre Entfernung kann sehr zeit- und kostenaufwändig sein.

[0010] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe, einen polymer-basierten Schmierstoff bereitzustellen, der bezüglich der oben genannten Nachteile zumindest verbessert ist. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Schmierstoffes gelöst, der ein Gemisch aus einem Polymer und einer ionischen Flüssigkeit (Polymer-IL-Gemisch) oder eine polymere ionische Flüssigkeit (PIL) enthält.

[0011] Es wurde gefunden, dass die Verwendung einer polymeren ionischen Flüssigkeit oder eines Polymer-IL-Gemisches in einem Schmierstoff die Ausbildung eines zähviskosen oder festen Rückstandes verhindert. Damit bleibt die Schmierfähigkeit auch bei starker Beanspruchung erhalten und der Verschleiß des Werkstoffs wird minimiert. Eine kosten- und zeitaufwändige Entfernung des Rückstandes ist nicht mehr notwendig.

[0012] Besondere Bedeutung hat hierbei, dass ein Schmierstoff durch den Zusatz einer polymeren ionischen Flüssigkeit oder eines Polymer-IL-Gemisches die tribologischen Anforderungen erfüllt, indem er ein geeignetes Viskositäts-Temperatur- und Viskositäts-Druck-Verhalten aufweist, einen tiefen Stockpunkt (Pourpoint) besitzt und ferner eine hohe Temperatur- und Oxidationsstabilität aufweist.

[0013] Zudem ist ein solcher Schmierstoff verträglich mit den verwendeten Konstruktionsmaterialien.

[0014] Die für die Schmierstoffe verwendeten ionischen Flüssigkeiten stellen neue Möglichkeit dar, die Schmierstoffe auf die spezifischen Anforderungen anzupassen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten lassen sich durch die geeignete Auswahl der verwendeten Kationen und Anionen in einem weiten Bereich gezielt variieren.

[0015] Ein besonderer Vorzug der Erfindung liegt in der Ausbildung eines filmartigen Rückstands, der einen Oxidationsschutz und damit Korrosionsschutz bewirkt.

[0016] Da dieser Rückstandsfilm zudem wasserlöslich ist, kann er schnell und unkompliziert entfernt werden und erlaubt so eine einfache Weiterverwendung des rückstandsfreien Werkstücks.

[0017] Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Schmierstoffe hohe Scherstabilität und Stabilität in Wasser auf und können unabhängig von der Temperatur hergestellt werden. Die erfindungsgemäße Zugabe von Korrosionsschutz-, Schmierungs-Verschleißschutzadditiven sowie Netzmitteln und Lösungsvermittlern sichert hierbei der viskosen Wasserlösung alle Eigenschaften zu, die zum Einsatz in der Metallbearbeitung nötig sind.

[0018] Vorzugsweise ist der erfindungsgemäße Schmierstoff ein wasserbasierter Schmierstoff, d.h. das er als Ausgangsbasis Wasser enthält. Der fertige Schmierstoff liegt dementsprechend als einphasige wässrige Lösung vor oder als Emulsion/Dispersion oder Kolloid mit Wasser als äußerer Phase.

[0019] Bevorzugt handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Schmierstoff um einen wasserbasierten Kühlschmierstoff.

[0020] Vorzugsweise besitzt die erfindungsgemäße Schmierstoffzusammensetzung einen Anteil des Polymer-IL-Gemisches oder der polymeren ionischen Flüssigkeit im Bereich bis zu 10,0 Gew.% der wässrigen Phase, besonders bevorzugt im Bereich bis zu 5 Gew.% und speziell von 0,3 bis 2,0 Gew.% bezogen auf den fertigen Schmierstoff oder auf die eventuell vorhandene wässrige Phase.

[0021] In einer Ausführungsform der Erfindung ist der Schmierstoff dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer-IL-Gemisch oder die polymere ionische Flüssigkeit ein Kation enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ammonium-Kationen, Guanidinium-Kation, Imidazolium-Kationen, Morphinium-Kationen, Phosphonium-Kationen, Piperidinium-Kationen, Pyridinium-Kationen, Pyrrolidinium-Kationen sowie Sulfonium-Kationen.

[0022] Bei einer polymeren ionischen Flüssigkeit, die ein kationisches Polymer aufweist, können die aufgelisteten Kationen auch funktionelle Gruppen des Polymers darstellen, wobei das Polymer auch verschiedene kationische Gruppen tragen kann.

[0023] Bei einer polymeren ionischen Flüssigkeit, die ein anionisches Polymer aufweist, können die aufgelisteten Kationen, oder Mischungen hieraus als kationische Gegenionen fungieren.

[0024] Für die bevorzugten Kationen seien im Einzelnen beispielsweise genannt:

Ammonium-Kation:

[0025] Ethyldimethyl-(2-methoxyethyl)ammonium, Ethyl-dimethyl-propylammonium, Ethyldimethylpropylammonium, (2-Hydroxyethyl)trimethylammonium, Methyltrioctylammonium, Tetrabutylammonium und Tetramethylammonium.

Imidazolium-Kation:

[0026]

a) Disubstituiertes Imidazolium-Kation: 1-Cyanomethyl-3-methylimidazolium, 1-Decyl-3-methylimidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Hexyl-3-methylimidazolium, 1-Benzyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 3-Methyl-1-octylimidazolium, 1-Propyl-3-methylimidazolium, 3-Propyl-1-methylimidazolium.

b) Trisubstituiertes Imidazolium-Kation: 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium, 2,3-Dimethyl-1-propylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium.

Morpholinium-Kation:

[0027] N-Methoxyethyl-N-methylmorpholinium, 4-(2-Methoxyethyl)-4-methylmorpholinium.

Phosphonium-Kation:

[0028] Trihexyl(tetradecyl)phosphonium

Piperidinium-Kation:

[0029] 1-(2-Methoxyethyl)-1-methylpiperidinium

Pyridinium-Kation:

[0030] N-Butyl-3-methylpyridinium, N-Butyl-4-methylpyridinium, N-Butylpyridinium, 1-Ethyl-3-hydroxymethylpyridinium, 1-Ethyl-3-methylpyridinium, N-Hexyl-4-(dimethylamino)pyridinium, N-Hexylpyridinium und N-(3-Hydroxypropyl)pyridinium

Pyrrolidinium-Kation:

[0031] 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium, 1,1-Dimethylpyrrolidinium und 1-(2-Methoxyethyl)-1-methylpyrrolidinium

Sulfonium-Kation:

[0032] Triethylsulfonium

[0033] In einer Ausführungsform der Erfindung ist der Schmierstoff dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer-IL-Gemisch oder die polymere ionische Flüssigkeit ein Anion enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Carboxylaten, Nitrat, Boraten, Cyanaten, Amiden, Imiden, Phosphaten, Sulfaten, Sulfonaten, Tricyanomethan sowie Nonaflat.

[0034] Bei einer polymeren ionischen Flüssigkeit, die ein anionisches Polymer aufweist, können die aufgelisteten Anionen auch funktionelle Gruppen des Polymers darstellen, wobei das Polymer auch verschiedene anionische Gruppen tragen kann.

[0035] Bei einer polymeren ionischen Flüssigkeit, die ein kationisches Polymer aufweist, können die aufgelisteten Anionen, oder Mischungen hieraus als anionische Gegenionen fungieren.

[0036] Für die bevorzugten Anionen seien im Einzelnen beispielsweise genannt:

Borat-Anion:

[0037] Cyanoboraten, insbesondere Tetracyanoborat, Fluorboraten, insbesondere Tetrafluorborat, und Oxalatoboraten, insbesondere Bis[oxalato(2-)]-borat und Bis[oxalato(2-)-O, O⁺]-borat

Halogenid-Anion:

[0038] Bromide, Iodide und Fluoride, insbesondere Cetylaminhydrofluorid, Triflat oder Tetrafluoroborat

Imid-Anion:

[0039] Bis(trifluormethylsulfonyl)imid

Phosphat-Anion:

[0040] Alkylphosphate, insbesondere Dimethylphosphat und/oder Diethylphosphat, Fluoralkylphosphate, insbesondere Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, und Fluorophosphate, insbesondere Hexafluorphosphat

Sulfat-Anion:

[0041] Hydrogensulfat, Methylsulfat, Octylsulfat, Ethylsulfat, n-Butylsulfat, n-Hexylsulfat, 2-(2-Methoxyethoxy)ethylsulfat

Sulfonat-Anion:

[0042] Trifluormethansulfonat, Methansulfonat und Tosylat (p-Toluolsulfonat).

[0043] Die Menge der möglichen ILs, die geeignet sind um die Wasserlöslichkeit des filmartigen Rückstands sowie hohe tribologische Leistungsdaten zu gewährleisten, ist sehr groß.

[0044] Bevorzugt sollen ILs mit einer relativ kleinen Viskosität im Bereich von 50 cSt, gemessen im Bereich von 40 bis 50°C verwendet werden.

[0045] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung enthält zudem ein IL, welche ein di- oder trisubstituiertes Imidazolium-Kation, bevorzugter ein disubstituiertes Imidazolium-Kation, besonders bevorzugt ein Ethylmethylimidazolium-Kation enthält.

[0046] Konkrete Ausführungsbeispiele für die zu verwendenden ILs sind: 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluorborat, 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium-tetrafluorborat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bromid, 1-Ethyl-3-methylimidazolium-hexafluorphosphat, 1,3-Dimethylimidazolium-methylsulfat, 1-Ethylpyridinium-tetrafluorborat, 1-Isobutenyl-3-methylimidazolium-tetrafluorborat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat und 1-Methyl-3-propylimidazolium-hexafluorphosphat.

[0047] In einer weiteren Ausführungsform ist das Polymer des Polymer-IL-Gemischs oder der polymeren ionischen Flüssigkeit ein natürliches, synthetisches oder chemisch modifiziertes Polymer, bevorzugt Polysaccharid, besonders

bevorzugt ein CelluloseDerivat und speziell Carboxymethylcellulose oder ein Derivat davon.

[0048] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Mischung von Carboxymethylcellulose-Salzen mit IL verwendet. Die resultierenden völlig wasserlöslichen, polymeren Flüssigkeiten führen als Additiv zu Schmiermitteln mit überraschenden, erfindungsgemäßen Eigenschaften:

- völlige Wasserlöslichkeit des Gemisches
- keine Zersetzung bei Temperaturen > 100°C
- Bildung eines niedrig viskosen Rückstandes mit $V_{40} < 200 \text{ mm}^2/\text{s}$
- Verbesserte Schmierungseigenschaften

[0049] Vorzugsweise ist der erfindungsgemäße Schmierstoff dadurch gekennzeichnet, dass er genau eine ionische Flüssigkeit, bevorzugt eine ein Imidazolium-Kation enthaltende ionische Flüssigkeit und genau ein Polymer, bevorzugt Carboxymethylcellulose oder ein Derivat davon, enthält oder dass er als PIL ein Imidazolium-Salz der Carboxymethylcellulose enthält.

[0050] In einer Ausführungsform der Erfindung enthält die Schmierstoffzusammensetzung zusätzlich mindestens einen der folgenden Bestandteile in den angegebenen Anteilen:

- bis zu 5 Gew.% Netzmittel und/oder Emulgatoren und/oder Lösungsvermittler,
- bis zu 1 Gew.% Entschäumer,
- bis zu 1 Gew.% Schwermetallinhibitoren,
- bis zu 15 Gew.% Korrosionsschutzverbindungen,
- je bis zu 10 Gew.% wasserlösliche Hochdruckadditive, Schmierfähigkeits- und Verschleißschutzverbesserer, sowie
- bis zu 0,5 Gew.% Biozide.

[0051] Als Stoffgruppen für die aufgezählten Additive seien im Einzelnen beispielsweise genannt:

Netzmittel, Emulgatoren und Lösungsvermittler:

[0052] ein- oder mehrwertige Alkohole und Alkoholethoxylate mit mindestens 5 Mol EO (Ethylenoxid) und Ethanoether

Entschäumer:

[0053] Modifizierte Siloxane oder Kieselsäurederivate

Schwermetallinhibitoren:

[0054] Substanzen auf Basis wasserlöslicher Triazol- und Thiadiazol-Derivate

Korrosionsschutz-Additive:

[0055] Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit mindestens C8-Kettenlänge mit Alkanolaminen wie Monoethanolamin, Triethanolamin, Diglykolin, Isobutanolamin oder Hydroxiden wie Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid

Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity Improver):

[0056] Wasserlösliche Esterverbindungen und polymere Ethylenoxid (EO)- bzw. Ethylenoxid/Polypropylenoxid (EO/PO)-basierte Glykolverbindungen

Hochdruck-Additive:

[0057] Hierbei handelt es sich um wasserlösliche Phosphorsäurepartialester, neutralisierte geschwefelte Fettsäuren und -ester sowie neutralisierte Thiolderivate.

Verschleißschutzadditive:

[0058] Wasserlösliche Phosphorsäurederivate insbesondere neutralisierte Phosphorsäurepartialesterderivate

Additive zur Verbesserung der biologischen Stabilität/Biozide:

[0059] Formaldehydabspaltende Verbindungen, insbesondere Hexahydrotriazinverbindungen, Methylbisoxazolidinverbindungen; Heterocyclus, insbesondere Benzisothiazolidinverbindungen, Natriumpyrithion und Isothiazolonverbindungen

[0060] Besonders bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Schmierstoffzusammensetzung, deren kinematische Viskosität einen Bereich von etwa 2 bis 50 mm²/s bei 40°C abdeckt sowie deren Schmierfähigkeit in Brugger-Verschleißschutzprüfungen spezifische Flächenpressungen ≥ 30 N/mm² und in Reichert- Verschleißschutzprüfungen Werte von 2000 N/cm² beträgt.

[0061] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist der erfindungsgemäße Schmierstoff eine oder mehrere der folgenden typischen Daten auf:

- Leitfähigkeit im Bereich von 1.000 bis 20.000 μ S/cm
- pH-Wert im Bereich von 7,0 bis 10,0
- Pourpoint im Bereich von -5 bis -30 °C
- Viskosität im Bereich von 2 bis 100mm²/s

[0062] Der erfindungsgemäße Schmierstoff ist bevorzugt dadurch gekennzeichnet, dass der wasserfreie Rückstand eine maximale Filmviskosität von $V_{40} < 200$ mm²/s besitzt und das zur Herstellung der Schmierstoffzusammensetzung verwendete Poly-IL-Gemisch oder die polymere ionische Flüssigkeit eine oder mehrere der folgenden typischen Daten auf:

- Leitfähigkeit im Bereich von 2.000 - 10.000 μ S/cm
- pH-Wert im Bereich von 5,0 - 10,0
- Pourpoint im Bereich von < -15 °C
- Viskosität im Bereich von 10 - 150 mm²/s bei 40 °C

[0063] In einem zusätzlichen Aspekt der Erfindung, betrifft diese ein Polymer-IL-Gemisch oder eine polymere ionische Flüssigkeit, die dadurch gekennzeichnet ist, dass als Kation ein quartäres Ammoniumion und als Anion ein Polysaccharid, bevorzugt ein Cellulosederivat, besonders bevorzugt Carboxymethylcellulose enthalten ist.

[0064] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung eines Polymer-IL-Gemischs oder einer polymeren ionischen Flüssigkeit als Schmier-, Antikorrosions- und/oder Verdickungsmittel in Schmierstoffen.

[0065] In einer Ausführungsform der Erfindung kann der erfindungsgemäße Schmierstoff als wasserbasierter Kühlschmierstoff für die spanende Metallverarbeitung, mechanische Umformung oder das Hochleistungsschleifen von Hartmetallwerkzeugen und Zahnrädern sowie als Hydraulik-, Getriebe- und/oder Bohrflüssigkeit verwendet werden.

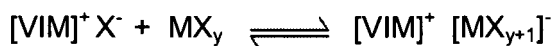
HerstellungsverfahrenPolymere ionische Flüssigkeit- PIL

[0066] Das PIL kann durch Polymerisierung eines reaktiven monomeren Salzes hergestellt werden. Als Monomer kommen olefinische Verbindungen wie Allylverbindungen und insbesondere Acryl- und Vinylverbindungen in Frage. Die Polymerisation kann durch dem Fachmann geläufige Reaktionen durchgeführt werden. Dies kann beispielsweise als radikalische, als kationische, als anionische oder als Koordinations-Polymerisation durchgeführt werden. Die Polymerisation kann unter Reaktion nur einer Monomerart zu einem Homopolymer führen, es können aber auch mehrere Monomerarten polymerisiert werden, die dann ein Copolymer ergeben. Dies führt je nach der Verteilung der verschiedenen Monomerarten im Polymer zu statistischen, alternierenden, Block- oder Pfropf-Copolymeren.

[0067] Falls das reaktive monomere Salz nicht das für die ionische Flüssigkeit geeignete Gegenion trägt, kann es durch eine der folgenden Verfahren vor oder nach der Polymerisation ausgetauscht oder umgewandelt werden. Dies soll im Folgenden anhand des kationischen Monomers 1-Vinylimidazolium [VIM]⁺ mit einem Halogenidanion X⁻ beschrieben werden:

[0068] Zum einen kann das Halogenid [VIM]⁺X⁻ mit einer Lewissäure MX_y umgesetzt werden. Dabei wird eine Vorstufe für eine ionische Flüssigkeit vom Typ [VIM]⁺[MX_{y+1}]⁻ gebildet.

[0069] In diesem Fall liegen oft mehrere Anionen in einem Gleichgewicht vor, das vom eingesetzten Verhältnis der beiden Komponenten [VIM]⁺X⁻ und MX_y abhängt, wie in der folgenden Gleichung veranschaulicht:

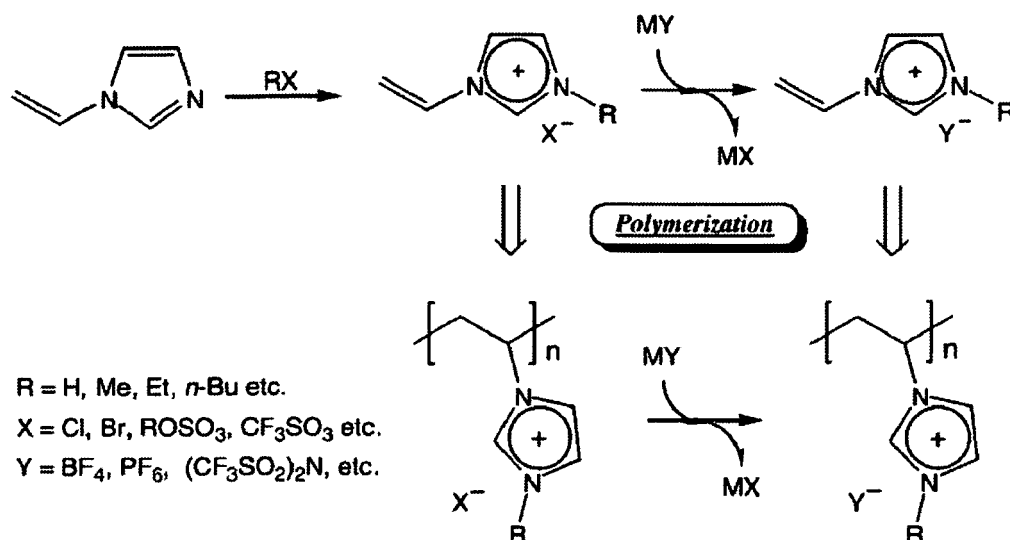


[0070] Alternativ dazu ist ein Austausch des Halogenidanions X^- gegen das gewünschte Anion möglich. Dies kann durch Zugabe eines als Lewis-Säure fungierenden Metallsalzes $\text{M}^+[\text{A}^-]$ geschehen (unter Ausfällung von M^+X^-), über einen Ionenaustauscher oder durch Verdrängung des Halogenidions durch die Brønsted-Säure $\text{H}^+[\text{A}^-]$ (unter Freisetzung von H^+X^-) so dass im Ergebnis das Salz $[\text{VIM}]^+[\text{A}^-]$ entsteht.

[0071] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden die bei der Herstellung des Polymer-IL-Gemisches oder der polymeren ionischen Flüssigkeit möglicherweise anfallenden Salze durch Filtration entfernt. Zu diesem Zweck kann ein Filter mit einem Porendurchmesser zwischen von 1 bis 20 μm , besonders bevorzugt 5 μm , abgetrennt werden.

[0072] Diese anhand eines Monomers beschriebenen Reaktionen gelten entsprechend für ein kationisches Polymer. Weiterhin gilt dies auch für ein anionisches Monomer/Polymer, wobei hier anstelle der Lewis-Säure eine Lewis-Base und anstelle der Brønsted-Säure eine Brønstedt-Base verwendet werden.

[0073] In einer Ausführungsform der Erfindung kann das PIL durch Quarternisierung von 1-Vinylimidazol und anschließender Polymerisation hergestellt werden (siehe folgende Abb.). Die gewünschten Anionen können dabei vor oder nach der Polymerisation durch Anionenaustausch eingebracht werden.

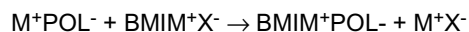


Poly-IL-Gemisch

[0074] Im einfachsten Fall erfolgt die Herstellung des Poly-IL-Gemischs durch die Mischung einer bevorzugt wässrigen Lösung des Polymers mit einem oder mehreren ionischen Flüssigkeiten. Alternativ kann das bevorzugt als Feststoff vorliegende Polymer auch direkt in der ionischen Flüssigkeit gelöst werden.

[0075] Das Polymer kann als neutrales Polymer oder als Polymersalz eingesetzt werden. In einem bevorzugten Aspekt der Erfindung wird ein Salz der Carboxymethylcellulose und besonders bevorzugt das Natrium-Salz der CMC verwendet.

[0076] Für den Fall, dass das Salz eines Polymers eingesetzt wird (so beispielsweise ein polymeres Anion POL^- mit einem Kation M^+), kann durch die Mischung mit der ionischen Flüssigkeit (beispielsweise bestehend aus Kation BMIM^+ mit Anion X^-) das Gegenion des Polymers M^+ durch das entsprechende Gegenion der ionischen Flüssigkeit BMIM^+ gemäß der folgenden Gleichung ausgetauscht werden:



[0077] In einem bevorzugten Aspekt der Erfindung wird das durch diese Reaktion entstandene Salz M^+X^- von dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Dies geschieht in bevorzugter Weise durch Ausfällung.

[0078] In einem weiteren Aspekt der Erfindung kann das Gegenion des Polymers analog zu den für die PILs dargelegten Reaktionen auch durch Umsetzung mit einer Lewis-Säure oder einer Lewis-Base modifiziert werden. Auch eine entsprechende Umsetzung mit einer Brønstedt-Base oder Bronstedt-Säure oder auch eine Ionenaustausch über einen Ionenaustauscher ist möglich.

DEFINITIONEN

[0079] Ein Schmierstoff im Sinne der Erfindung ist ein flüssiges Stoffgemisch, dass eine Reibungsverminderung der Basisflüssigkeit (insbesondere Wasser) bewirkt, die zu einer Verbesserung der tribologischen Belastbarkeit führt. Dies setzt gemäß DIN 51502 die folgenden Eigenschaften voraus: Eine Erhöhung des Flächendrucks um mindestens 10 N/mm², eine Erhöhung der spezifischen Flächenpressung um mindestens 1.000 N/cm² und/oder eine Erhöhung der Traglast um mindestens 1.000 N Gutlast. Diese Eigenschaften lassen sich mit dem Fachmann bekannten Verfahren bestimmen, so zum Beispiel mit Brugger-Verschleißprüfstand, Reichert-Reibverschleiß-Waage und Shell-Vier-Kugel-Apparat (VKA).

[0080] Eine ionische Flüssigkeit ("engl. "ionic liquid "IL") im Sinne der Erfindung ist ein Salz, dessen Schmelzpunkt unter 100°C liegt.

[0081] In der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff der "polymeren ionischen Flüssigkeit" (PIL), eine ionische Flüssigkeit bezeichnet, bei der mindestens ein polymeres Ion vorliegt. Ein Polymer hierbei eine chemische Verbindung aus Ketten- oder verzweigten Molekülen (Makromolekülen), die wiederum aus gleichen oder gleichartigen Einheiten (den so genannten Monomeren) besteht. Das polymere Ion kann als polymeres Kation oder als polymeres Anion vorliegen. Unter einem polymeren Kation und Anion werden dabei auch Zwitterionen verstanden, d.h. Ionen mit sowohl positiver als auch negativer Ladung, wobei unter Berücksichtigung aller Ladungen das polymere Kation eine positive Nettoladung und das polymere Anion eine negative Nettoladung trägt. Die PIL kann auch polymere Kationen und polymere Anionen enthalten und im Extremfall gänzlich aus polymeren Kationen und polymeren Anionen bestehen.

[0082] Ein Polymer im Sinne der Erfindung ist eine chemische Verbindung aus Ketten- oder verzweigten Molekülen (Makromolekülen), die wiederum aus gleichen oder gleichartigen Einheiten (den so genannten Monomeren) besteht.

[0083] Gemäß der Erfindung ist ein Polymer-IL Gemisch als ein Gemisch definiert, welches durch die Umsetzung von mindestens einem Polymer mit mindestens einer ionischen Flüssigkeit erhalten wird.

[0084] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein wasserfreier Rückstand eines Schmierstoffes als derjenige Rückstand definiert, der sich nach Anwendung der im Beispiel 4 beschriebenen Testmethode ergibt. Diese Methode ist die vom VKIS veröffentlichte Standardmethode zur Analyse von Schmierstoffrückständen und beinhaltet das Einengen einer Schmierstoffprobe für 24 Stunden bei 70°C ± 2°C (siehe Beispiel 4, Punkt 8.1).

[0085] Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein fester Rückstand als ein "nicht-fließfähiger" Rückstand definiert, wie er sich gemäß der in Beispiel 4 beschriebenen Testmethode ergibt. Diese Methode ist die vom VKIS veröffentlichte Standardmethode zur Analyse von Schmierstoffrückständen und beinhaltet das Bestimmung des Fließverhaltens an einem senkrecht angeordneten Uhrglas (siehe Beispiel 4, Punkt 8.2.1).

[0086] Die Filmviskosität V40 gibt die Viskosität des oben definierten wasserfreien Rückstandes wieder. Sie beschreibt die Viskosität bei T=40°C und wird nach DIN51562 bestimmt.

Beispiele

Beispiel 1: Schmiermittel enthaltend 10 % Polymer-IL-Gemisch

[0087] In 85 % Wasser werden bis zu 1,2 % Alkalisierungsmittel (Alkanolamin oder Alkalihydroxid) mit 0,7 % Korrosionsschutzsäuren versetzt und bis zur klaren Umsetzung gerührt (ca. 1 Stunde). Danach werden Netzmittel, Lösungsvermittler, Schwermetallinhibitoren zugesetzt und das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 10 % Polymer-IL-Gemisch (Mischung aus 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Carboxymethylcellulose (EMIM-CMC) und 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Diethyl Phosphat (EMIM-DEP) 1:10) auf die gewünschte Viskosität eingestellt. Es resultiert eine klare, viskose Lösung mit einer mittleren Viskosität von 4,0 mm²/s bei 20°C und einem pH-Wert von 9,0-9,3.

Beispiel 2: Schmiermittel enthaltend 15 % Polymer-IL-Gemisch

[0088] In 80 % Wasser werden bis zu 1,2% Alkalisierungsmittel (Alkanolamin oder Alkalihydroxid) mit 0,7% Korrosionsschutzsäure versetzt und bis zur klaren Umsetzung gerührt (ca. 1 Stunde). Danach werden Netzmittel, Lösungsvermittler, Schwermetallinhibitoren zugesetzt und das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 15 % Polymer-IL-Gemisch (nach Beispiel 1) auf die gewünschte Viskosität eingestellt. Es resultiert eine klare, viskose Lösung mit einer mittleren Viskosität von 10,0 mm²/s bei 40°C und einem pH-Wert von 9,0-9,3.

Beispiel 3: Schmiermittel enthaltend 35 % Polymer-IL-Gemisch

[0089] In 60 % Wasser werden bis zu 2,4% Alkalisierungsmittel (Alkanolamin oder Alkalihydroxid) mit 1,4% Korrosionsschutzsäure versetzt und bis zur klaren Umsetzung gerührt (ca. 1 Stunde). Danach werden Ester, Hochleistungs- und Verschleißschutzadditive sowie Netzmittel, Lösungsvermittler und Schwermetallinhibitoren zugesetzt und das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 35 % Polymer-IL-Gemisch (nach Beispiel 1) auf die gewünschte Viskosität eingestellt. Es resultiert eine klare, viskose Lösung mit einer mittleren Viskosität von 46,0 mm²/s bei 40°C und einem pH-Wert von 9,0-9,3.

Beispiel 4: Analysemethode zur Beurteilung von Kühlschmierstoff-Rückständen und Prüfung der Rücklöslichkeit

1. Anwendungsbereich

[0090] Wassermischbare und wassermischbare Kühlschmierstoffe mit einem Mineralölgehalt von max. 50 % und mineralölfreie organische Lösungen.

Anmerkung:

[0091] Für Kühlschmierstoffe mit Mineralöl- Volumen- Anteil > 50 %, die in der Regel nicht zur Verklebung neigen, ist diese Prüfmethode nur bedingt anwendbar.

2. Zweck der Bestimmung

[0092] Die Prüfmethode soll darüber Auskunft geben, ob die Rückstände von wassergemischten Kühlschmierstoffen im Anwendungszustand zu Verharzungen oder Verklebungen auf Messwerkzeugen, Werkzeugmaschinen und Werkstücken neigen. Ferner soll geprüft werden, ob eine Rücklöslichkeit der Rückstände gegeben ist.

3. Begriff

[0093] Unter Rückstand nach dieser Prüfung versteht man das Stoffgemisch, das nach Verdunsten der wässrigen Phase aus dem wassergemischten Kühlschmierstoff zurückbleibt. Dieses Stoffgemisch kann unterschiedliche Konsistenz haben. Unter Rücklöslichkeit versteht man den löslichen Anteil des Rückstandes nach Einwirkung von demineralisiertem Wasser, kurz dem. Wasser genannt.

4. Kurzbeschreibung des Verfahrens

[0094] Dem wassergemischten Kühlschmierstoff wird bei einer Prüftemperatur von 70°C ± 2°C die wässrige Phase entzogen. Der Rückstand wird visuell beurteilt und gewogen. Anschließend wird die Rücklöslichkeit in dem. Wasser bei 25°C ± 1 °C ermittelt.

5. Geräte und Chemikalien

[0095]

- Vollpipette 20 A DIN 20690
- 2 Uhrgläser, Außen-ø 100 mm, DIN 12341, gewölbt
- 2 Bechergläser 1000 cm³, niedrige Form, DIN 12332
- Scheidetrichter, nach Bedarf mit Haltevorrichtung 250 cm³, DIN 12451
- Temperiereinrichtung, die eine Einstellung der Prüftemperatur auf 70°C ± 2°C gestattet (z. B. Wärmeschrank).
- Temperiereinrichtung, die eine Einstellung der Prüftemperatur auf 25°C ± 1 °C gestattet.
- Rührwerk, Drehzahl regelbar auf 600 min.⁻¹ und 750 min.⁻¹, zu dem ein Rührblatt aus nichtrostendem Stahl mit einer Länge von 120 mm, Breite von 19 mm und Dicke von 1,5 mm gehört.
- Deckel mit Haltevorrichtung für Uhrglas (siehe Abbildung XX).
- Exsikkator, z. B. nach DIN 12491

EP 2 530 138 A1

- Analysenwaage, Ablesegenauigkeit 1 mg, Wägebereich bis 150 g max.
- Trichter 80 DIN 12445
- Faltenfilter aus Filterpapier 595 1/2 ø 185 mm
- Normwasser nach DIN 51367 Abs. 6.1
- Lösungsmittelgemisch, z. B. 50 cm³ Toluol + 5 cm³ Wasser zu 495 cm³ wasserfreiem
- Isopropylalkohol gemäß DIN 51558/7.3
- Demineralisiertes Wasser max 15 Js/cm-1

6. Probenahme

[0096] Die Probenentnahme erfolgt nach DIN 51750 Blatt 1 und Blatt 2

7. Vorbehandlung der Probe

7.1 Prüfung im Lieferzustand

[0097] Nach DIN 51367 Punkt 8.1 wird ein 5% Gemisch des zu prüfenden Kühlschmierstoffes mit Normwasser hergestellt. Anmerkung: Nach Vereinbarung kann auch das jeweils zum Einsatz kommende Betriebswasser als Ansatzwasser verwendet werden.

7.2 Prüfung im Gebrauchszustand

[0098] Zur Abtrennung des Fremdöles wird die Probe 4 Stunden im Scheidetrichter stehen gelassen. Die wässrige Phase wird durch ein Faltenfilter filtriert.

8. Durchführung

8.1 Rückstandsbildung

[0099] Je 20 cm³ des wassergemischten Kühlschmierstoffes werden auf zwei rückstandsfreie, getrocknete und auf 1 mg genau gewogene Uhrgläser pipettiert. Die Proben werden im Trockenschrank bei 70°C ± 2°C 24 Stunden eingeeengt. Danach werden die Uhrgläser 1 Stunde im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen.

8.1.1 Ergebnis A

[0100] Auswaage in g - Leergewicht Uhrglas in g = Trockenrückstand in g (A)

8.2 Bestimmung des Fließverhaltens und der Konsistenz des Rückstandes

8.2.1 Fließverhalten

[0101] Zur Bestimmung des Fließverhaltens wird eines der beiden getrockneten und gewogenen Uhrgläser so zwischen Daumen und Zeigefinger 30 sek. gehalten, dass der Uhrglasrand eine Senkrechte bildet. Die Zeit bis zum Erscheinen des ersten Tropfens am Uhrglasrand wird gemessen:

- Liegt die Zeit < 30 sec ist der Rückstand fließfähig.
- Liegt die Zeit > 30 sec ist der Rückstand nicht fließfähig

8.2.2 Konsistenz

[0102] Enthält der Rückstand sichtbare Veränderungen so ist dies anzugeben z. B. kristalline Ausscheidungen. Zieht der Rückstand Fäden, so ist er als klebend einzustufen.

8.3 Bestimmung der Rücklöslichkeit des Rückstandes

[0103] Die Rücklöslichkeit wird mit der in Abbildung 1 wiedergegebenen Prüfapparatur durchgeführt. In ein 1000 cm³ Becherglas niedrige Form wird der Rührer mit Rührblatt 10 mm vom Becherglasboden eingestellt. Becherglas mit dem Wasser bis 35 mm vom oberen Becherglasrand füllen. Unter ständigem Rühren wird das Wasser mit geeigneter Tem-

periereinrichtung auf $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur Uhrglas in die in Abbildung 2 abgebildete Haltevorrichtung mit Wölbung (konkav) zum Rührer einklemmen. Deckel mit Haltevorrichtung auf das Becherglas aufsetzen, Drehzahl des Rührers auf 600 min.⁻¹ einstellen und 15 min. rühren. Danach Uhrglas 3 mal für 2 sec. in ein Becherglas mit dem. Wasser tauchen. 15 sec abtropfen lassen. Wenn sich auf der Uhrglas-Rückseite Rückstände gebildet haben, so sind diese mit dem in Lösungsmittelgemisch getränkten Zellstofftuch oder Wattebausch zu entfernen. Anschließend wird das Uhrglas 2 Stunden bei $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ im Wärmeschrank getrocknet. Danach im Exsikkator 1 Stunde auf Raumtemperatur abkühlen und Wiegen.

8.3.1 Ergebnis B

[0104] Auswaage in g - Leergewicht Uhrglas in g 0 Rückstand in g (B)

9. Auswertung

[0105] Die Rücklöslichkeit wird in Massenanteil in % auf 0,01 % gerundet, nach folgender Zahlenwertgleichung berechnet.

$$A - B = C$$

$$\frac{C \times 100}{A} = \% \text{ Rücklöslichkeit}$$

Hierin bedeuten:

A = g Gesamttrockenrückstand aus 8.1.1

B = g Rückstand auf Uhrglas aus 8.3.1

[0106] Bezüglich des Rundens auf die Letzte anzugebende Stelle ist DIN 1333 zu berücksichtigen.

10. Angabe der Prüfergebnisse

[0107] Die Beurteilung des Kühlschmierstoff- Rückstandes und die Rücklöslichkeit in Massenanteil in % wird mit Hinweis auf dieses Beiblatt angegeben.

11. Wiederholbarkeit

[0108] Massenanteil in % = 10

Patentansprüche

1. Schmierstoff, **dadurch gekennzeichnet, dass** er ein Polymer-IL-Gemisch oder eine polymere ionische Flüssigkeit enthält.
2. Schmierstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** er ein wasserbasierter Schmierstoff, und bevorzugt ein wasserbasierter Kühlschmierstoff ist.
3. Schmierstoff nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Polymer-IL-Gemischs oder der polymeren ionischen Flüssigkeit im Bereich bis zu 35 Gew.% der wässrigen Phase, bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 2,0 Gew.% der wässrigen Phase liegt.
4. Schmierstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer-IL-Gemisch oder die polymere ionische Flüssigkeit ein Kation enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ammonium-Kationen, Guanidinium-Kation, Imidazolium-Kationen, Morpholinium-Kationen, Phosphonium-Kationen, Piperidini-

um-Kationen, Pyridinium-Kationen, Pyrrolidinium-Kationen sowie Sulfonium-Kationen.

5. Schmierstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer-IL-Gemisch oder die polymere ionische Flüssigkeit ein Anion enthält ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Carboxylaten, Nitrat, Boraten, Cyanaten, Amiden, Imiden, Phosphaten, Sulfaten, Sulfonaten, Tricyanomethan sowie Nonaflat.
6. Schmierstoff nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer ein natürliches, synthetisches oder chemisch modifiziertes Polymer ist und bevorzugt Carboxymethylcellulose oder ein Derivat davon ist.
7. Schmierstoff nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer Kationen aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Ammonium-Kationen, Guanidinium-Kation, Imidazolium-Kationen, Morpholinium-Kationen, Phosphonium-Kationen, Piperidinium-Kationen, Pyridinium-Kationen, Pyrrolidinium-Kationen sowie Sulfonium-Kationen. oder Mischungen dieser Kationen aufweist.
8. Schmierstoff nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer Anionen aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Carboxylaten, Nitrat, Boraten, Cyanaten, Amiden, Imiden, Phosphaten, Sulfaten, Sulfonaten, Tricyanomethan sowie Nonaflat, oder Mischungen dieser Anionen aufweist.
9. Schmierstoff nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer-IL-Gemisch oder die ionische polymere Flüssigkeit ein Imidazolium-Kation, bevorzugt ein Ethylmethylimidazolium-Kation enthält.
10. Schmierstoff nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** er Imidazolium-Kationen und genau ein Polymer, bevorzugt Carboxymethylcellulose, oder ein Derivat davon enthält oder dass er als polymere ionische Flüssigkeit ein Imidazolium-Salz der Carboxymethylcellulose enthält.
11. Schmierstoff nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als weitere Bestandteile bis zu 5 Gew.% Netzmittel und/oder Emulgatoren, bis zu 1 Gew.% Entschäumer, bis zu 1 Gew.% Schwermetallinhibitoren, bis zu 15 Gew.% Korrosionsschutzverbindungen, je bis zu 10 Gew.% wasserlösliche Hochdruckadditive, Schmierfähigkeits- und Verschleißschutzverbesserer, bis zu 1 Gew.% Schwermetallinhibitoren sowie bis zu 0,5 Gew.% Biozide enthalten sind.
12. Schmierstoff nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** dessen kinematische Viskosität einen Bereich von etwa 2 bis 50 mm²/s bei 40°C abdeckt sowie dessen Schmierfähigkeit in Brugger-Verschleißschutzprüfungen spezifische Flächenpressungen ≥ 30 N/mm² und in Reichert-Verschleißschutzprüfungen Werte von 2000 N/cm² beträgt.
13. Schmierstoff nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** er die folgenden typischen Daten aufweist:
 - Leitfähigkeit im Bereich von 0,5 - 20 mS/cm
 - pH-Wert im Bereich von 7-10
 - Pourpoint im Bereich von mindestens -10 °C
 - Viskosität im Bereich von 2- 150 mm²S bei 40 °C
14. Schmierstoff nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der wasserfreie Rückstand eine maximale Filmviskosität von $V_{40} < 200$ mm²/s besitzt.
15. Ein Polymer-IL-Gemisch oder eine polymere ionische Flüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die folgenden typischen Daten aufweisen:
 - Leitfähigkeit im Bereich von 2.000 - 10.000 μ S/cm;
 - pH-Wert im Bereich von 5,0-10,0;
 - Pourpoint im Bereich von < -15 °C, und
 - Viskosität im Bereich von 10-150 mm²/s bei 40 °C
16. Ein Polymer-IL-Gemisch oder eine polymere ionische Flüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Kation ein quartäres Ammoniumion und als Anion ein Polysaccharid, bevorzugt ein Cellulosederivat, besonders bevorzugt Carboxymethylcellulose enthalten ist.

EP 2 530 138 A1

17. Verwendung eines Polymer-IL-Gemischs oder einer polymeren ionischen Flüssigkeit als Schmier-, Antikorrosions- und/oder Verdickungsmittel in Schmierstoffen.
- 5 18. Verwendung eines Schmierstoffs gemäß einer der vorherigen Ansprüche als wasserbasierter Kühlschmierstoff für die spanende Metallverarbeitung, mechanische Umformung oder das Hochleistungsschleifen von Hartmetallwerkzeugen und Zahnrädern sowie als Hydraulik-, Getriebe- und/oder Bohrflüssigkeit.
- 10 19. Verfahren zur Herstellung des Polymer-IL-Gemischs gemäß einer der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** möglicherweise anfallende Salze abgetrennt werden.
20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die möglicherweise anfallenden Salze durch einen Filter mit einem Porendurchmesser aus dem Bereich von 1 bis 10 μm , bevorzugt 5 μm , abgetrennt werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Abbildung 1

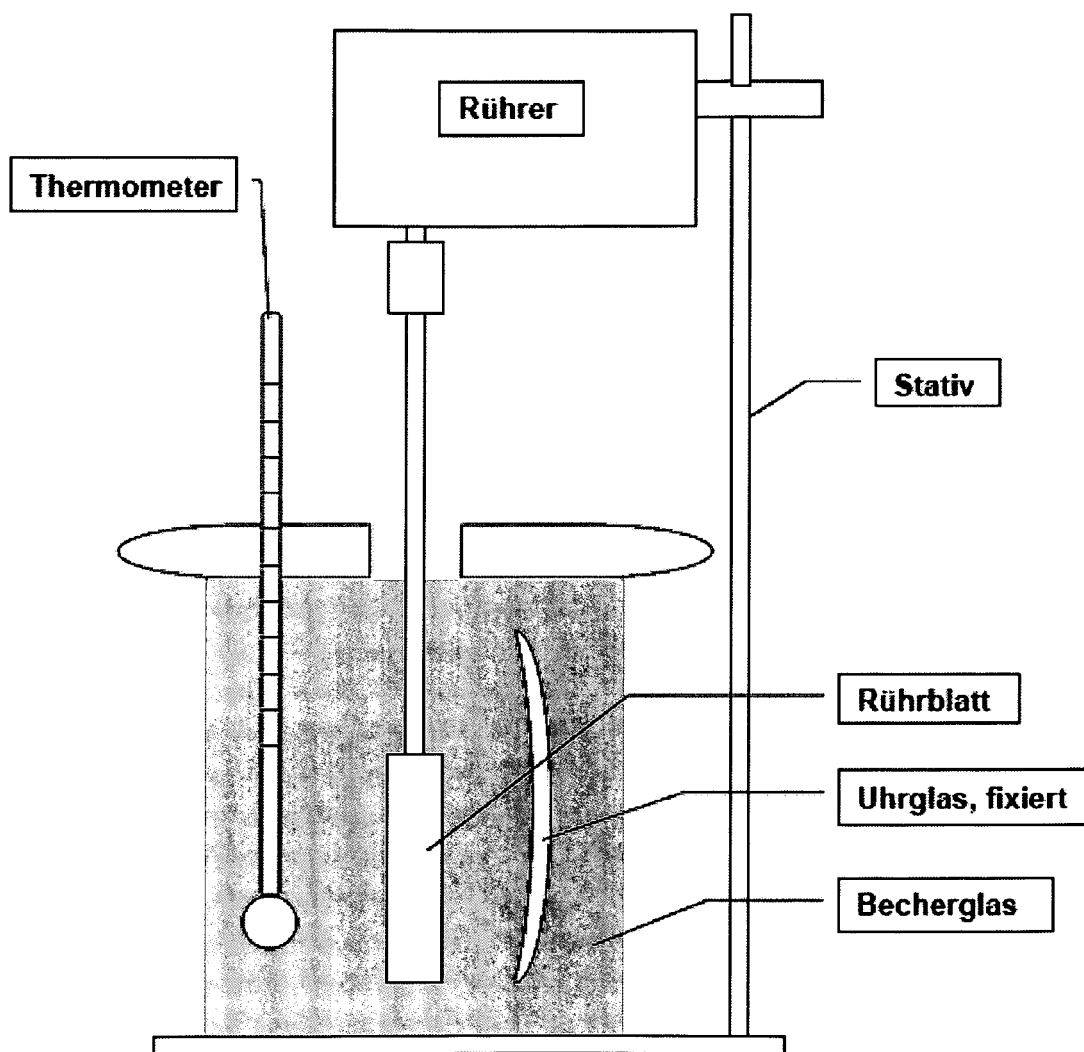
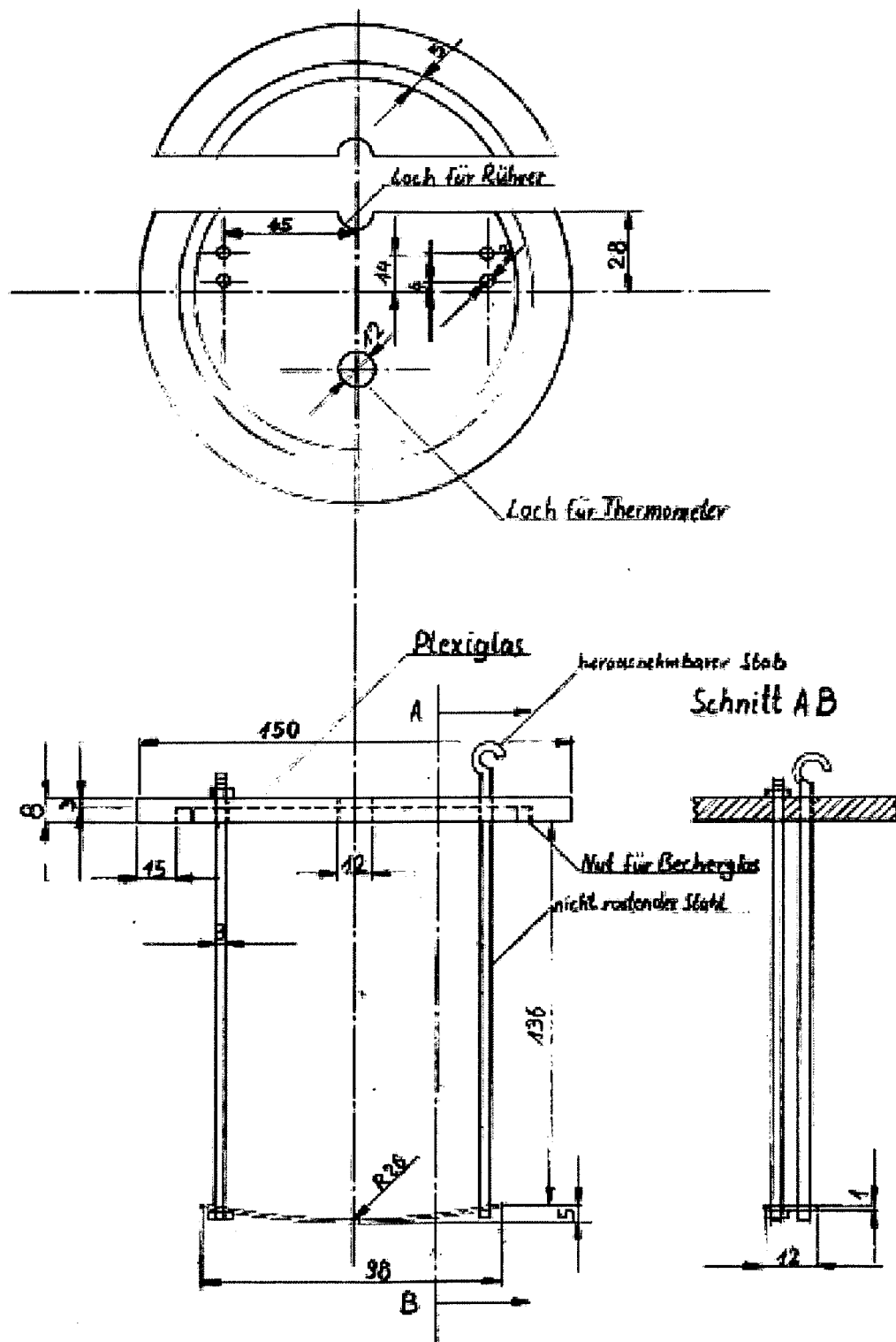


Abbildung 2





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 11 00 4524

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 2 087 931 A2 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 12. August 2009 (2009-08-12) * Absätze [0003], [0007] - [0054], [0059], [0063] - [0069]; Ansprüche 1,3,7-11,13; Tabellen 2,3 *	1,2,4-6, 9,10,17, 18	INV. C10M161/00 C10M171/00 C10M173/00 ADD. C10N30/02 C10N30/08 C10N30/10 C10N30/12 C10N40/08 C10N40/04 C10N40/22 C10N40/24
X	DE 10 2006 000651 A1 (DEGUSSA [DE]) 12. Juli 2007 (2007-07-12) * Absätze [0001], [0006] - [0009], [0015] - [0026], [0030], [0031]; Ansprüche; Beispiele *	1,4-6,9, 10	
Y	EP 2 022 574 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 11. Februar 2009 (2009-02-11) * Absätze [0001], [0010], [0011], [0014], [0016] - [0056]; Ansprüche 1-4; Tabellen 1,2 *	1,4-9, 11,17,18	
Y	EP 2 022 840 A2 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 11. Februar 2009 (2009-02-11) * Absätze [0001], [0021], [0022], [0034] - [0078]; Ansprüche 1-5,7,11,12; Tabelle 1 *	1,4-9, 11,17,18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C10M
A	DE 10 2008 011781 A1 (CARL BECHEM GMBH [DE]) 3. September 2009 (2009-09-03) * Absätze [0005], [0018], [0019], [0033], [0034], [0039]; Ansprüche 1,3,5,15-17 *	1-20	
A	GB 1 272 100 A (R W MOLL & CO; LIESELOTTE MARX MOLL [DE]; CHARLOTTE MOLL [DE]) 26. April 1972 (1972-04-26) * das ganze Dokument *	1-20	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 19. Oktober 2011	Prüfer Renoth, Heinz
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			

 1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 11 00 4524

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

19-10-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2087931 A2	12-08-2009	CA 2652320 A1	05-08-2009
		CN 101502728 A	12-08-2009
		JP 2009185286 A	20-08-2009
		US 2010084597 A1	08-04-2010
DE 102006000651 A1	12-07-2007	CN 101003662 A	25-07-2007
		WO 2007077048 A1	12-07-2007
EP 2022574 A1	11-02-2009	CN 101353609 A	28-01-2009
		DE 102007034353 A1	29-01-2009
		JP 2009030056 A	12-02-2009
		US 2009029887 A1	29-01-2009
EP 2022840 A2	11-02-2009	CA 2638146 A1	03-02-2009
		CN 101358156 A	04-02-2009
		US 2009036334 A1	05-02-2009
DE 102008011781 A1	03-09-2009	EP 2250244 A1	17-11-2010
		WO 2009106359 A1	03-09-2009
GB 1272100 A	26-04-1972	DE 1769182 A1	26-08-1971
		JP 49008666 B	27-02-1974

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

- WO 2009106359 A [0008]