



(19)

(11)

EP 3 559 176 B9

(12)

KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(15) Korrekturinformation:

Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 B1)
Korrekturen, siehe
Beschreibung Abschnitt(e) 16

(48) Corrigendum ausgegeben am:

31.08.2022 Patentblatt 2022/35

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

08.06.2022 Patentblatt 2022/23(21) Anmeldenummer: **17842380.2**(22) Anmeldetag: **21.12.2017**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C10M 169/02 (2006.01) **C10N 10/04** (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01) **C10N 30/00** (2006.01)
C10N 40/32 (2006.01) **C10N 30/10** (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

C10M 169/02; C10M 2201/02; C10M 2201/062;
C10M 2201/085; C10M 2201/087; C10M 2205/16;
C10M 2205/18; C10M 2207/02; C10M 2207/122;
C10M 2207/123; C10M 2207/128; C10M 2207/129;
C10M 2207/40; C10M 2217/0456; C10M 2219/044;

(Forts.)

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/DE2017/101100

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 2018/113850 (28.06.2018 Gazette 2018/26)

(54) VERWENDUNG VON CALCIUM-KOMPLEX- UND CALCIUM-SULFONAT-KOMPLEX-SCHMIERFETTEN ZUR SCHMIERUNG VON DRAHTSEILEN

USE OF CALCIUM COMPLEX LUBRICATING GREASES AND CALCIUM SULFONATE COMPLEX LUBRICATING GREASES FOR THE LUBRICATION OF WIRE ROPES

UTILISATION DE GRAISSES LUBRIFIANTES AYANT UN COMPLEXE DE CALCIUM ET DE GRAISSES LUBRIFIANTES AYANT UN COMPLEXE DE SULFONATE DE CALCIUM, POUR LA LUBRIFICATION DE CÂBLES MÉTALLIQUES

(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**

(30) Priorität: **21.12.2016 DE 102016125289**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.10.2019 Patentblatt 2019/44(73) Patentinhaber: **Fuchs Petrolub SE
68169 Mannheim (DE)**

(72) Erfinder:

- **MÜLLER, Stephan
67259 Heuchelheim (DE)**

- **MÜLLER, Stephan**

- 67259 Heuchelheim (DE)**

(74) Vertreter: **Müller Schupfner & Partner
Patent- und Rechtsanwaltspartnerschaft mbB
Schellerdamm 19
21079 Hamburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

CN-A- 102 827 678	CN-A- 104 327 906
CN-B- 103 484 218	US-A1- 2016 115 416

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): (Forts.)
C10M 2219/0466; C10N 2010/04; C10N 2030/06;
C10N 2030/10; C10N 2030/68; C10N 2040/32

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von Calcium-Komplex-Schmierfettzusammensetzungen enthaltend Wachse (Calcium-Komplex-Hybrid-Schmierfette) und/oder Calciumsulfonatkomplex-Schmierfettzusammensetzungen enthaltend Wachse (Calciumsulfonat-Komplex-Hybrid-Schmierfette) als Schmiermittel für Drahtseile. Desweiteren bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung der Drahtseile und Drahtseile versehen mit der Schmierfettzusammensetzung.

Einleitung, Stand der Technik und Aufgabe

[0002] Kennzeichen eines Schmierfettes bzw. einer Schmierfettzusammensetzung ist, dass eine flüssige Öl-Komponente von einer Verdickerkomponente aufgenommen und festgehalten wird. Die pastöse Beschaffenheit eines Schmierfettes und seine Eigenschaft, streichfähig und plastisch leicht verformbar zu sein, sorgt zusammen mit der Eigenschaft haftfähig zu sein dafür, dass das Schmierfett die Schmierstelle benetzt und sich die Schmierwirkung an den tribologisch beanspruchten Oberflächen dauerhaft entfaltet.

[0003] Zu den wichtigsten rheologischen Eigenschaften eines Schmierfettes zählen die Konsistenz bzw. seine Fließgrenze, die Vermeidung von Nachhärtung und übermäßiger Ölabscheidung unter thermischer und mechanischer Belastung sowie ein stabiles Viskositäts-Temperaturverhalten. Häufig ist ein thixotropes (scherverdünzendes) und scherinstabiles Verhalten des Schmierfettes von Vorteil. Um in Abhängigkeit von den Schmier- und Geräteanforderungen ein Schmierfett von hohem Gebrauchswert zu schaffen, bedarf es eines hohen Maßes an praktischen Erfahrungen.

[0004] Schmierfette bestehen generell aus einem Verdickungsmittel, das in einem Basisöl homogen verteilt wird. Verschiedenste Stoffe sind als Basisöle bekannt. Als Verdickungsmittel werden organische und anorganische Verbindungen eingesetzt. Es sind eine Vielzahl von Schmierfettzusammensetzungen bekannt. Zu diesen gehören auch Calciumsulfonat-Komplex-Schmierfette und Calcium-Komplex-Schmierfette.

[0005] Die Calciumsulfonat-Komplex-Schmierfette enthalten ein Basisöl und einen Calciumsulfonat-Verdicker, welcher aus einem partikulären amorphen Calciumcarbonat enthaltenden überbasischen Calciumsulfonat erhalten wird, wobei das Calciumcarbonat im Verlauf der Reaktion zumindest teilweise, vorzugsweise hinsichtlich des Gewichtsanteils überwiegend, in eine calcitische Struktur übergeht. Derartige Calcit-enthaltende überbasische Calciumsulfonatschmierfette sind z.B. ausführlich in der EP 0613940 B1 beschrieben.

[0006] Calcium-Komplex-Schmierfette enthalten ein Basisöl und einen Verdicker, der aus Calciumhydroxid, Fettsäure und einem Komplexbildner gebildet ist.

[0007] Drahtseile, teils auch Stahlseile genannt, stellen insbesondere in der Fördertechnik, in der Fischereiindustrie, im Bergbau und im Bauwesen unabdingbare mechanische Komponenten dar, welche die Übertragung von Zugkräften ermöglichen.

[0008] Drahtseile können statische Aufgaben erfüllen, insbesondere in Form von Abspannseilen oder werden zur Kraftübertragung bei dynamischen Anwendungen eingesetzt, beispielsweise in Kränen, Aufzügen, Seilbahnen oder Skiliften. Insbesondere Drahtseile für dynamische Anwendungen sind einer ständigen Wechselbelastung ausgesetzt, verschleißt nach einer gewissen Einsatzdauer und müssen daher periodisch ersetzt werden. Der Verschleiß der Drahtseile ist unter anderem auf die gegeneinander reibenden Einzelemente zurückzuführen. Im Besonderen vom Reibverschleiß betroffen sind Drahtseile, welche für dynamische Anwendungen eingesetzt werden, da diese beim Umlenken und/oder Auf- und Abrollen einer ständigen Walkarbeit unterliegen.

[0009] Eine weitere Optimierung der Lebensdauer von Drahtseilen durch neue Seilschlagtechniken scheint nur noch bedingt möglich, ebenso wie die Verbesserung der verwendeten Stahlqualität der Drähte. Der Auswahl bzw. der Schaffung neuer Schmierstoffe und der damit einhergehenden Lebensdauerverlängerung der Zugorgane wurde in den letzten Jahrzehnten nur untergeordnet Aufmerksamkeit geschenkt. Dem Schmierstoff unterliegt die Aufgabe, Reibkräfte zwischen den Einzelementen und/oder Litzen eines Zugorgans zu reduzieren sowie Korrosion und Reibkorrosion zu verhindern.

[0010] Derzeit werden für Drahtseile neben bitumenbasierenden Schmierstoffen mittels Wachsen thixotropierte Schmierstoffe auf Basis von Solventraffinaten, seltener jedoch Seifenfette, hier vorwiegend Lithiumseifenfette, verwendet. Ein Beispiel für einen Drahtseilschmierstoff enthaltend Paraffinwachse und Alkaliphthalinsulfonat als Korrosionsschutz ist in der DE1130103 B (= US 3125522 A) offenbart.

[0011] In der US 2014/0182261 A2 sind eine Vielzahl sehr unterschiedlicher Schmierfette für Drahtseile vorgeschlagen worden u.a. Calcium-Komplex-Schmierfette aber keine Calcium-Komplex-Hybrid-Schmierfette, Calciumsulfonatkomplex-Schmierfette oder Calciumsulfonat-Komplex-Hybrid-Schmierfette. Aus dem Prüfungsverfahren der parallelen EP 2432859 ist ersichtlich, dass dieses Schutzrecht im Kern auf anorganische Feststoffe als Schmierstoff gerichtet ist, die weicher als das Metallseil sind.

[0012] CN102827678 offenbart eine Seil-Schmierstoffzusammensetzung zur Reduktion von Rost und Verbesserung der Schmierung.

[0013] CN103484218 offenbart eine Drahtseilschmierstoff.

[0014] Aufgabe des erfindungsgemäß einzusetzenden Schmierfettes ist es, folgendes Eigenschaftsprofil so weit als möglich zur Verfügung zu stellen: ein exzellentes Viskositäts-Temperatur-Verhalten, eine gute Förderbarkeit, einen niedrigen Brechpunkt nach Fraaß, einen exzellenten Korrosionsschutz auch bei Wasseraufnahme, eine gute Elastomerverträglichkeit, einen hohen Tropfpunkt, ein exzellentes Verschleißschutzverhalten, ein gutes EP-Verhalten (extreme pressure), eine niedrige Ölabscheidung, eine gute Oxidationsstabilität, eine gute Haftfähigkeit, ein gutes pH-Puffervermögen, einen geringen Konsistenzverlust durch Wasseraufnahme und eine exzellente Scherstabilität (im Vergleich zu thixotropen Schmierstoffen). Auch sollte das Schmierfett nicht-bitumenhaltig sein und auch in Ausgestaltungen mit einem niedrigen Gehalt an aromatisch gebundenen Kohlenwasserstoffen oder ohne diese verfügbar sein.

Zusammenfassung der Erfindung

[0015] Die Aufgabe wird durch den Gegenstand der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche oder nachfolgend beschrieben. Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Schmierfettzusammensetzung als Schmiermittel für Drahtseile, wobei die Schmierfettzusammensetzung

- (i) eine Calciumsulfonat-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung ist enthaltend ein Basisöl, mindestens ein überbasisches Calciumsalz einer organischen Sulfonsäure, mindestens ein Komplexierungsmitittel und Calciumcarbonat in calcitischer Struktur oder
- (ii) eine Calcium-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung ist enthaltend ein Basisöl, mindestens eine Calciumseife zumindest einer Fettsäure einschließlich einer Hydroxyfettsäure und mindestens ein Komplexierungsmittel, oder
- (iii) eine Mischung aus (i) und (ii) ist, wobei in der Schmierfettzusammensetzung nach (i), (ii) und (iii) -jeweils 10 bis 50 Gew.% Wachs enthalten ist und das Wachs jeweils einen Erstarrungspunkt größer 70 °C aufweist, wobei als Komplexierungsmittel zumindest Essigsäure, Dicarbonsäuren oder Phosphorsäure eingesetzt sind. und ein Herstellungsverfahren für die Drahtseile enthaltend obige Schmierfette sowie Drahtseile versehen mit der obigen Schmierstoffzusammensetzung. Die Drahtseile werden vorzugsweise für Aufzüge, Seilbahnen oder Skilifte eingesetzt.

[0016] Die erfindungsgemäß in den Drahtseilen eingesetzte Schmierfettzusammensetzung weist zumindest folgende Komponenten auf:

Für Schmierfett-Typ I: Calcium Sulphonat-Komplex-Hybrid-Schmierfett:

- (A) ein Basisöl, z.B. zu 5-80 Gew.-%, insbesondere zu 20-55 Gew.-%;
- (B) mindestens ein überbasisches Calciumsalz einer organischen Sulfonsäure, nachfolgend kurz Calciumsulfonat genannt, z.B. 10 bis 80 Gew.-%; in dem Calciumcarbonat zumindest teilweise, ggf. vollständig, in calcitischer Struktur vorliegt;
- (C) ggf. eine weitere Sulfonsäure, vorzugsweise eine C12-Alkyl-Sulfonsäure, jeweils insbesondere für den Gießungsprozess bzw. die Aktivierung,
- (D) ggf. ein oder mehrere Aktivatoren. Dies sind z.B.:
 - i) 1-20 Gew.-% Wasser mit anderen Alkoholen wie z.B. C1- bis C4-Alkoholen;
 - ii) 1-20 Gew.-% C1- bis C4-Alkohole, Alkoxyalkanole und/oder Polyalkohole wie Glykole
 - iii) 1-20 Gew.-% Wasser mit Hydroxycarbonsäuren;
 - iv) 1-20 Gew.-% Gemische aus i) und ii) oder ii) und iii) oder i), ii) und iii), wobei die Aktivatoren während der Herstellung in der Schmierfettzusammensetzung anwesend sind und ggf. durch Hitzebehandlung zumindest teilweise ausgetrieben werden können und

(E) 10-50 Gew.-% Wachs mit einem Erstarrungspunkt größer 70°C

(F) mindestens ein Komplexierungsmittel, wobei als Komplexierungsmittel zumindest Essigsäure, Dicarbonsäure oder Phosphorsäure eingesetzt sind

Für Schmierfett-Typ II: Calcium-Komplex-Hybrid-Schmierfett weist zumindest folgende Komponenten auf:

- (a) ein Basisöl, z.B. 40-90 Gew.-%, insbesondere 60-80 Gew.-%;
- (b) mindestens eine Calciumseife zumindest einer Fettsäure einschließlich einer Hydroxy-Fettsäure,
- (c) mindestens ein Komplexierungsmittel, wobei als Komplexierungsmittel zumindest Essigsäure, Dicarbonsäure oder Phosphorsäure eingesetzt sind und

(d) 10-50 Gew. % Wachs mit einem Erstarrungspunkt größer 70°C.

[0017] Beide Schmierfett-Typen können folgende fakultative Komponenten enthalten:

- 5 - Schmierfett-Additive;
 - weitere Verdicker, wie z.B.

10 andere Metallseifen von C10- bis C36-Carbonsäuren sowie deren Hydroxycarbonsäuren,
 Salze der Phosphorsäure, Essigsäure, Borsäure und/oder eine Dicarbonsäure; und/oder
 Polyharnstoff-Verdicker.

[0018] Die Erfindung betrifft auch Drahtseile versehen mit der Schmierfettzusammensetzung und die Herstellung von Drahtseilen unter Einbringung der Schmierfettzusammensetzung.

15 [0019] Wachse sind Stoffe, die bei 20 °C und höher fest und knetbar sind, durchscheinend bis opak sind, aber nicht glasartig sind und oberhalb von 40 °C ohne Zersetzung schmelzen und oberhalb des Schmelzpunktes relativ niedrig viskos sind.

[0020] Die Schmierfettzusammensetzung wird nachfolgend auch als Seilschmierstoff bezeichnet.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

20 [0021] Die erfindungsgemäß eingesetzten Drahtseile können sehr unterschiedliche Ausgestaltungen haben. Sie bestehen stets aus mehreren Drähten, welche nach einer bevorzugten Ausgestaltung zu Litzen verseilt und/oder verdrillt sind, so dass mehrere Litzen ein Drahtseil bilden.

25 [0022] Beispielsweise kann das Drahtseil eine Seele aus Stahl oder Kunststoff umfassen, um die Litzen aus jeweils 6 Drähten geschlagen sind, wobei um diese Drahtlage eine weitere Drahtlage mit 12 Litzen auch jeweils aus 6 Drähten gelegt ist. Die Einzelemente können mit einer gemeinsamen Ummantelung, beispielsweise aus einem Kunststoff, versehen werden. Neben den Drähten und Litzen können ebenso Einlagen und Trensen eingesetzt sein.

30 [0023] Drahtseile können z.B. sowohl einen Kerndraht oder Kernlitze als auch eine Einlage (auch Seele genannt) haben. Trensen sind Fasern oder feste Polymere, die so angeordnet sind, dass sie benachbarte Litzen oder Drähte in den gleichen oder übereinanderliegenden Lagen trennen oder die Zwischenräume des Seils ausfüllen. Hinsichtlich der Einlagenmaterialien werden im Wesentlichen drei Arten unterschieden: Fasereinlage aus Naturfasern oder Synthetikfasern und Stahleinlagen. Stahleinlagen können aus einer oder mehreren Drahtlitzen oder als unabhängig verseiltes Drahtseil ausgebildet sein. Polymereinlagen können u.a. ein Massiv-Polymer in zylindrischer Form mit und ohne Rillen sein. Drahtseile im Sinne der vorliegenden Erfindung bestehen somit nicht notwendig ausschließlich aus Stahl, sondern 35 können zusätzlich auch synthetische oder natürliche Materialien umfassen.

Schmierfett-Typ I: Calcium-Sulphonat-Komplex-Schmierfett (Vergleichsschmierfett) und Calcium-Sulphonat-Komplex-Hybrid-Schmierfett

40 [0024] Zur Herstellung der Calcium-Sulphonat-Komplex-Schmierfette wird überbasisches Calcium-Sulphonat in einem Basisöl vorgelegt. Calciumcarbonat kann, muss aber nicht zugegeben werden. Nach guter Durchmischung wird der/die Aktivator(en) insbesondere bei 40 bis 100 °C zugegeben. Durch Zugabe der Sulfonsäure tritt je nach Temperatur zeitverzögert eine Gelierung ein. Dies kann ebenso unter leichtem Überdruck erfolgen, was die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Nach ausreichender Gelierung wird über den Siedepunkt des Aktivators / der Aktivatoren aufgeheizt, um das 45 Aktivatorgemisch zu entfernen. Wenn gewünscht, kann die Konsistenz des Schmierfettes dadurch weiter verdickt werden, dass oben genannte weitere Verdicker (siehe oben unter "fakultative Komponenten") zusätzlich zugesetzt wird.

[0025] Zur Optimierung der Seifenstruktur wird nun auf ca. 170-190 °C erhitzt und die Temperatur für 30 bis 60 min. gehalten. Nach Abkühlen auf ca. 60 bis 100 °C können Additive zur Minderung des Verschleißes, Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit, Verbesserung des Korrosionsschutzes etc. zugegeben werden.

50 [0026] Das Basisöl (A) dient vorwiegend als Dispergiermedium, d.h. als flüssiger Träger, in dem die festen Teilchen dispergiert sind. Das Basisöl besteht normalerweise aus organischen Flüssigkeiten, die chemisch während der Herstellung oder des bestimmungsgemäßen Einsatzes im Wesentlichen inaktiv sind. Das Basisöl weist vorzugsweise eine kinematische Viskosität von 20 bis 1000 mm²/s, vorzugsweise 100 bis 500 mm²/s (jeweils bei 40°C) auf.

55 [0027] Das Basisöl ist i.d.R. eine bei Raumtemperatur nicht-flüchtige organische Flüssigkeit, welche aber auch flüchtige Bestandteile enthalten kann, welche i.d.R. nach der Synthese bzw. Raffination im Wesentlichen abgetrennt werden. Flüchtige Komponenten werden vorliegend definiert als solche Komponenten, die bei bis etwa 100°C bei Normaldruck sieden, wie Wasser oder C1- bis C4- Alkohole. Vorzugsweise hat das Basisöl einen Flammpunkt größer 180°C, insbesondere größer 200°C.

[0028] Beispiele für entsprechende organische Flüssigkeiten sind Alkane und Cycloalkane, Aromaten und Cycloaromaten, die entsprechend auch alkyl- und/oder alkenyl- substituiert sein können; Ether, wie Dialkylether; Alkyarylather; Cycloalkylether; Alkylcycloalkylether; Alkanole, Alkylenglykole, Polyalkylenglykole und Ester dieser Glykole; Alkylether von Alkylenglykolen und Polyalkylenglykolen; Silikatester, Glyceride, epoxidierte Glyceride, aliphatische und aromatische Ester; und/oder Paraffingatsch (nicht-raffinierte Petroleumfraktionen auf Paraffinbasis).

[0029] Als Basisöle sind auch niedermolekulare flüssige Polymerisate, die im Allgemeinen als Oligomere bezeichnet werden, geeignet. Dazu gehören Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere und dergleichen. Spezielle Beispiele für diese große Gruppe von Materialien sind Poly-alpha-Olefine als Oligomere von im Mittel 2 bis 6 oder mehr Einheiten von C8- bis C13- alpha-Olefinen oder unabhängig davon definiert über eine Viskosität von 2 bis 100 mm²/s (bei 100°C). Eine andere wichtige Gruppe sind Polyisobutylene von 200 bis 4000 g/mol (Zahlenmittel).

[0030] Unter dem Gesichtspunkt der leichten Zugänglichkeit, der Kosten und ihrer Eigenschaften stellen Alkyl-, Cycloalkyl- und Aryl- und Alkyaryl-Kohlenwasserstoffe die bevorzugte Klasse von Basisölen dar. Flüssige Petroleumfraktionen stellen eine weitere bevorzugte Klasse von Basisölen dar. Zu diesen bevorzugten Klassen gehören Benzole und alkylierte Benzole, Naphthaline und Alkylnaphthaline, Cycloalkane und alkylierte Cycloalkane, Cycloalkene und alkylierte Cycloalkene, die in Petroleumfraktionen auf Naphthenbasis vorkommen, sowie Alkane, die in Petroleumfraktionen auf Paraffinbasis vorkommen.

[0031] Besonders bevorzugt als disperse Systeme sind solche, die mindestens einen gewissen Anteil an Mineralöl als Komponente des dispersen Mediums enthalten.

[0032] Der Begriff "Calciumsulfonat" (B), wie hier verwendet im Zusammenhang mit dem Calcium-Sulphonat-Komplex-Schmierfett bezieht sich im Allgemeinen auf solche Sulfonate, bei denen die Sulfonsäure (ohne das Metallgegenion) ein Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 1400 g/mol aufweist, insbesondere 300 bis 700 g/mol. Die Calciumsulfonate werden i.d.R. in situ gebildet, aus einem Gemisch von Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid, besonders bevorzugt Calciumhydroxid, und der Sulfonsäure, bevorzugt in Lösung in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel, wie obigen Aktivatoren, und einem Mineralöl.

[0033] Das Calciumsulfonat wird als überbasisch bezeichnet, weil es einen Überschuss an Calciumcarbonat und/oder Calciumhydroxid enthält. Das Calciumhydroxid kann auch als Calciumoxid zur Verfügung gestellt werden. Der tatsächliche stöchiometrische Metallüberschuß kann beträchtlich variieren, beispielsweise von 0,1 bis etwa 30 oder mehr molaren Äquivalenten, insbesondere größer 0,5, so dass sich nachgenannte TBN (Total Base Number) einstellt.

[0034] Das überbasische Calciumsulfonat weist vorzugsweise eine TBN von 40 bis 600, insbesondere 200 bis 600 gemessen nach ISO 3771 auf.

[0035] Im Dispergiermedium liegt das Calciumcarbonat als kolloidales Teilchen vor. Vorzugsweise beträgt die maximale Teilchengröße unter 5000 Å. Besonders bevorzugt sind mittlere Teilchengrößen von kleiner 400 Å, wie z.B. im Bereich von 20 bis 300 Å.

[0036] Die weiteren Sulfonsäuren (C) können öllöslich und darüber hinaus ggf. auch gleichzeitig wasserlöslich sein. Bevorzugte Sulfonsäuren haben folgende Struktur: Die Sulfonatgruppe ist an einem cyclischen oder aromatischen Rest gebunden, wobei der cyclische oder aromatische Rest weiterhin eine oder mehrere lineare oder verzweigte C1- bis C30-Hydrocarbyl-Reste, vorzugsweise ein oder zwei C8-bis C18- Hydrocarbyl-Reste, aufweist. Beispiele sind Alkylbenzolsulfonsäuren wie Dobansäure (Dodecylbenzolsulfonsäure).

[0037] Diese Sulfonsäuren oder Sulfonate können synthetische oder natürliche Sulfonate, die sogenannten "Mahogany-Sulfonate", sein. Der Begriff "synthetische Sulfonate" bezieht sich auf solche Sulfonate, die aus der Sulfonierung von Einsatzmaterialien stammen, die synthetisch hergestellt sind. Die synthetischen Sulfonate schließen Alkylsulfonate und Alkyl- oder Di-Alkyaryl sulfonate ein. Der Arylrest kann aus Benzol, Toluol, Phenylbenzol, Diphenylbenzol, Diphenylmethan, Ethylbenzol, Xyloisomeren oder Naphthalin abgeleitet sein. Der cyclische Rest kann z.B. Cyclohexan oder Hexahydronaphthalin sein.

[0038] Ein Beispiel für Di-Alkyaryl sulfonate sind solche mit Alkylgruppen mit jeweils 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Sie sind hauptsächlich dadurch von den vorhergehenden Sulfonierungseinsatzmaterialien abgegrenzt, dass sie geradkettig sind und eine große Menge an disubstituiertem Material enthalten.

[0039] Weitere Sulfonate, die verwendet werden können, schließen beispielsweise Ligninsulfonate, mono- und polywachssubstituierte Naphthalinsulfonate, Dinonylnaphthalinsulfonate, Naphthalindisulfidsulfonate, Dicetylthianthrensulfonate, Dilauryl-beta-naphtholsulfonate, ungesättigte Paraffinwachssulfonate, hydroxysubstituierte Paraffinwachssulfonate, cycloaliphatische Sulfonate wie Laurylcyclohexylsulfonate und mono- oder polywachssubstituierte Cyclohexylsulfonate ein.

[0040] Die Verwendung eines Gemisches aus Wasser und einem oder mehreren Alkoholen (einschließlich Glykolen), kurzketige (C1- bis C4-) Carbonsäuren oder entsprechende Hydroxycarbonsäuren, sind für die Calciumsulfonat-Komplex-Schmierfette zur Umwandlung der überbasischen Materialien von überwiegend amorphen zu vorwiegend calcischen Strukturen besonders wirksam. Derartige Kombinationen verringern oft die zur Durchführung des Verfahrens erforderliche Zeitdauer und werden deshalb Aktivatoren (E) genannt.

[0041] Geeignete Alkohole sind aliphatische, cycloaliphatische und arylaliphatische Mono- oder Polyhydroxyalkohole.

Alkohole mit weniger als etwa 12 Kohlenstoffatomen sind besonders geeignet. Aus Wirtschaftlichkeitsgründen und zur Gewährleistung einer zweckmäßigen Verfahrensdurchführung sind niedere Alkanole, beispielsweise Alkanole mit weniger als 8 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele sind Alkanole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Isobutanol, tert-Butanol, n-Pentanol und dergleichen; Cycloalkylalkohole, wie Cyclopentanol, Cyclohexanol, 4-Methylcyclohexanol, 2-Cyclohexylethanol und Cyclopentylmethanol; phenylaliphatische Alkanole, wie Benzylalkohol, 2-Phenylethanol und Cinnamylalkohol; Alkylenglycole mit bis zu etwa 6 Kohlenstoffatomen und deren Mono-, di- oder tri-C1 bis C6-alkylether, wie Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykol, Ethylenglykol, Trimethylenglykol, Hexamethylenglykol, Triethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandiol, Glycerin, Butylglykol, Butyldiglykol, Butyltriglykol, und Pentaerythrit.

[0042] Eine besonders wirksame Kombination besteht aus einem Gemisch aus einem oder mehreren Aktivatoren und Wasser in einem Gewichtsverhältnis von Aktivator(en) zu Wasser von etwa 1 : 0,05 : bis 1 : 24, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 6. Vorzugsweise ist in der Alkoholkomponente dieser Wasser-Alkanol-Gemische mindestens ein niederes Alkanol oder Glykol vorhanden.

[0043] Es ist besonders vorteilhaft, geringe Mengen eines flüchtigen Aktivators, z. B. Wasser oder einen wasserlöslichen oder leicht wassermischbaren oder in Wasser dispergierbaren aliphatischen C1- bis C4-Alkohol, bevorzugt Isopropanol, und/oder ein wasserlösliches oder leicht wassermischbares oder leicht in Wasser dispergierbares Alkoxyalkanol oder Glykole (insbesondere Mono-, Di- oder Triglykole), jeweils mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen einschließlich deren Mono-C1- bis C4- Alkylether, und Gemische eines oder mehrerer dieser Aktivatoren einzusetzen.

20 Schmierfett-Typ II: Calcium-Komplex-Hybrid Schmierfett

[0044] Zur Herstellung der Calcium-Komplex-Hybrid-Schmierfette wird üblicherweise so verfahren, dass Basisöl, Fettsäure (einschließlich Hydroxy-Fettsäuren) und/oder Triglycerid in einen Behälter gegeben und auf ca. 80 °C erhitzt werden bis alle Komponenten geschmolzen sind.

[0045] Anschließend werden Ca(OH)₂ sowie ggf. Wasser zugegeben. Weiterhin werden Komplexbildner zugegeben. Zum Starten der Reaktion wird die Temperatur auf 100 °C erhöht. Nach Austreiben des Reaktionswassers wird das Reaktionsgemisch weiter erhitzt, z.B. auf bis zu maximal 270 °C. Nach Abkühlen auf ca. 60 bis 100 °C werden die Schmierstoff-Additive zur Minderung des Verschleißes, Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit, Verbesserung des Korrosionsschutzes etc. zugegeben.

[0046] Das Basisöl (a) kann wie oben zu Basisöl (A) beschrieben spezifiziert werden.

[0047] Die Ca-Seife ist ein Calciumsalz einer oder mehrerer gesättigter oder ungesättigter Mono-Carbonsäuren mit 10 bis 36 Kohlenstoffatomen, ggf. substituiert, insbesondere mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt entsprechende Hydroxycarbonsäuren. Geeignete Carbonsäuren sind z.B. Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Stearinsäure oder Behensäure sowie bevorzugt 12-Hydroxystearinsäure. Anstelle der freien Säuregruppe können auch entsprechende niedere Alkoholester unter Verseifung eingesetzt werden, z. B. entsprechende Triglyceride sowie die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder sec.-Butylester der Säure/Hydroxysäure, um eine bessere Dispersion zu erzielen.

[0048] Als Komplexierungsmittel im Sinne der Erfindung werden zumindest eines von Essigsäure, Dicarbonsäuren oder Phosphorsäure eingesetzt. Zusätzlich können weitere Komplexierungsmittel eingesetzt werden. Weitere Beispiele für Komplexierungsmittel (c) sind C1- bis C6- Carbonsäuren, C6- bis C12- Di- und/oder Tricarbonsäuren, Benzoësäure, Borsäuren und deren Salze, Phosphorsäuren und deren Salze, insbesondere Calciumsalze aber auch Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze. Gemische von 2 oder mehr dieser Komponenten sind ebenfalls geeignet. Besonders geeignete Komplexbildner sind nachstehend erläutert.

[0049] Bei den niederen aliphatischen Carbonsäuren handelt es sich um C1- bis C6- Carbonsäuren. Beispiele für diese Klasse von Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Isobuttersäure, Caprylsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure und dergleichen. Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure sind bevorzugt, wobei Essigsäure und Propionsäure besonders geeignet sind. Auch die Anhydride dieser Säuren sind geeignet, so dass der Ausdruck Säure erfindungsgemäß sowohl die Säure als solche als auch deren Anhydrid umfasst.

[0050] Ebenfalls geeignet sind auch Hydroxybenzoësäuren wie Parahydroxybenzoësäure, Salicylsäuren, 2-Hydroxy-4-hexylbenzoësäure, Metahydroxybenzoësäure, 2,5-Dihydroxybenzoësäure (Gentisinsäure), 2,6-Dihydroxybenzoësäure (Gammaresorcylsäure) oder 4-Hydroxy-4-methoxybenzoësäure. Als Dicarbonsäuren sind insbesondere geeignet Adipinsäure ($C_6H_{10}O_4$), Sebacinsäure ($C_{10}H_{18}O_4$), Azelainsäure ($C_9H_{16}O_4$) und/oder 3-*tert*-Butyl-Adipinsäure ($C_{10}H_{18}O_4$).

[0051] Borsäure bzw. Boronsäuren sind ebenfalls geeignete Komplexierungsmittel. Dazu gehören Boronsäuren, wie Alkyl-B(OH)₂; oder Aryl-B(OH)₂, Borsäure (d.h. H_3BO_3), Tetraborsäure, Metaborsäure und Ester dieser Bor- bzw. Boronsäuren. Als Borat kann beispielsweise Metaborat, Diborat, Tetraborat oder Orthoborat, wie z.B. Calciumorthoborat oder Lithiumtetraborat eingesetzt werden.

[0052] Phosphorsäuren und deren Salze sind ebenfalls geeignete Komplexierungsmittel. Dazu gehören verschiedene Alkyl- und Arylphosphinsäuren, -phosphinige Säuren,

- phosphonsäuren und -phosphonige Säuren. Phosphorsäuren, die durch Umsetzung von niederen Alkanolen oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Polyisobutenen, mit Phosphoroxiden und Phosphorsulfiden, wie P_2O_5 ; und P_2S_5 , hergestellt worden sind, sind besonders geeignet. Als Phosphate kommen Alkali- (bevorzugt Lithium-) sowie Erdalkali- (bevorzugt Calcium-) dihydrogenphosphat,
- hydrogenphosphat, oder -pyrophosphat in Frage.

10 [0053] Komplexbildner sind somit z.B.:

- das Calciumsalz einer gesättigten oder ungesättigten Mono-Carbonsäure oder auch Hydroxycarbonsäuren mit 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einer Di-Carbonsäure mit 2 bis 16, insbesondere 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, jeweils ggf. substituiert, und/oder
- das Calcium- oder Lithiumsalz der Borsäure und/oder das Natrium- oder Calciumsalz der Phosphorsäure und/oder Essigsäure oder deren Salze wie z.B. Calciumacetat.

15 [0054] Das Wachs kann während oder nach Herstellung der Seife(n) zugegeben werden. Fakultativ können zusätzlich Bentonite, wie Montmorillonit (deren Natrium-Ionen ggf. durch Ammonium-Ionen ausgetauscht bzw. teilausgetauscht sind), Aluminosilikate, Tonerden, Kieselsäure (z.B. Aerosil) oder auch Di- und Polyharnstoffe als Co-Verdicker eingesetzt werden.

20 [0055] Die Bentonite, Aluminosilikate, Tonerden, Kieselsäure und/oder öllöslichen Polymere können zur Herstellung des Basisfetts zugegeben sein oder insbesondere später als Additiv im zweiten Schritt zugegeben werden. Die Di- und Polyharnstoffe können als Additiv zugesetzt werden.

25 [0056] Die weiteren nachgenannten Komponenten können sowohl dem Calcium-Sulfonat-Komplex-Hybrid-Schmierfett als auch dem Calcium-Komplex-Hybrid-Schmierfett zugesetzt sein.

[0057] Als weitere Verdicker können C10- bis C36-Carbonsäuren sowie deren Hydroxycarbonsäuren, sowie jeweils deren Ester (wie z.B. mit Methanol oder Glycerin als Mono-, Di- oder Triglycerid), eingesetzt werden.

30 [0058] Die Seilschmierstoffe zur erfindungsgemäßen Verwendung enthalten Wachse. Diese werden vorliegend als Hybrid-Schmierstoffe bezeichnet. Bei den Wachsen handelt es sich insbesondere um Kohlenwasserstoffwachse wie z.B. Paraffinwachse, Isoparaffinwachse (Mikrowachse), Polyolefinwachse wie PE-Wachse oder PP-Wachs, FT-Wachse, GTL-Wachse etc., Candelilla-Wachs, Ozokerit, oder Polyamid-Wachse. Eine weitere Gruppe von Wachsen sind ester-basierte Wachse wie Carnaubawachs, Candelilla-Wachs, Montanwachs oder alkohol-basierte Wachse wie Schallackwachse.

35 [0059] Zur Gruppe der Naturwachse gehören Ozokerit und Montanwachs (fossile Wachse), Candelillawachs und Carnaubawachs (Pflanzenwachse) oder Schallackwachse (Tierwachs). Zur Gruppe der synthetischen Wachse gehören Polyamid-Wachs (Polymerwachs) oder GTL- bzw. FT-Wachse.

[0060] Die Wachse haben einen Erstarrungspunkt von größer 70°C, insbesondere größer 110°C oder alternativ größer 140°C (gemessen z.B. nach DIN ISO 2207).

40 [0061] Die Wachse sind zu 10 bis 50 Gew.%, insbesondere 20 bis 35 Gew.%, in der Schmierfettzusammensetzung enthalten.

[0062] Es können auch zwei oder mehr Wachse eingesetzt, wobei die eine Wachsfraktion den oben bezeichneten Erstarrungspunkt aufweist und die weitere Wachsfraktion einen um zumindest 10°C vorzugsweise zumindest 20°C niedrigeren Erstarrungspunkt.

45 [0063] Vorzugsweise beträgt der Tropfpunkt des Schmierfettes größer 325°C nach DIN ISO 2176.

[0064] Die Zusammensetzungen enthalten ggf. weiterhin Schmierstoff-Additive als Zusatzstoffe. Ublche Zusatzstoffe sind Antioxidationsmittel, Verschleißschutzmittel, Korrosionsschutzmittel, Detergentien, Farbstoffe, Schmierfähigkeitsverbesserer, Viskositätsadditive, Reibungsminderer und Hochdruckadditive und Festschmierstoffe.

50 [0065] Beispielhaft seien als Schmierstoff-Additive genannt:

- Antioxidationsmittel wie Amin-Verbindungen (z.B. Alkylamine oder 1-Phenylaminonaphthalin), aromatische Amine, wie z.B. Phenylnaphtylamine oder Diphenylamine, Phenol-Verbindungen (z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol), Sulfurantioxidantien;
- Hochdruckadditive wie organische Chlor-, Schwefel- und/oder Phosphorverbindungen oder organische Bismuthverbindungen;
- adhäsiv-wirkende Wirkstoffe wie C2- bis C6- Polyole, Polyglykole, Fettsäuren, Fettsäureester oder tierische oder pflanzliche Öle;
- Antikorrosionsmittel wie z.B. Petroleumssulfonat, Dinonylnaphtalinsulfonat, Sorbitanester, Sarkosine, Succinimide,

Fettsäurederivate oder Imidazoline,

- Metalldeaktivatoren wie z.B. Benzotriazol und deren Derivate, Mercapto-thiadiazole oder Natriumnitrit;
- Viskositätsverbesserer wie z.B. Polymethacrylat, Polyisobutylen, Poly-alpha-Olefine wie oligo-dec-1-ene, Oligoco-polymere (Ethylen- und Propylencopolymerisate) und Polystyrole;
- Verschleißschutzadditive und Reibungsminderer wie Mo-Verbindungen wie Organomolybdänkomplexe (OMC), Molybdän-di-alkyl-dithiophosphate, Molybdän-di-alkyl-dithiocarbamate oder Molybdänsulfid-di-alkyl-dithiocarbamate, insbesondere Molybdän-di-n-butylthiocarbamat und Molybdänsulfid-di-alkylthiocarbamat ($Mo_2O_mS_n$ (dialkyl-carbamat)₂ mit m = 0 bis 3 und n = 4 bis 1), Metall-(wie Zink-) oder Ammoniumdithiocarbamat; Metall-(wie Zink-) Ammoniumdithiophosphat;
- Reibungsminderer wie z.B. funktionelle Polymere wie z.B. Oleylamide, organische Verbindungen auf Polyether- und Amidbasis, z.B. Alkylpolyethylenglykoltetradecylenglykolether, Alkyl- und/oder Aryl-Phosphorsäureester, -Phosphonsäureester und -Thiophosphorsäureester;
- Licht- und UV-Schutz-Additive.

[0066] Darüber hinaus können die Schmierfettzusammensetzungen übliche Schmierstoff-Additive gegen Korrosion, Oxidation und zum Schutz gegen Metalleinflüsse, die als Chelatverbindungen, Radikalfänger, UV-Schutz, Reaktionsschichtbildner und dergleichen wirken, enthalten.

[0067] Als Festschmierstoffe können z.B. Polymerpulver wie Polyamide, Polyimide oder PTFE, Graphit, Metalloxide, Bornitrid, Metallsulfide wie z.B. Molybdänsulfid, Wolframdisulfid oder Mischsulfide auf Basis von Wolfram, Molybdän, Bismuth und Zink, Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, wie z.B. Calcium-Carbonat, Natrium- und Calciumphosphate, eingesetzt werden. Festschmierstoffe können in folgende Gruppen unterteilt werden: Verbindungen mit Schichtgitterstruktur, wie Molybdänsulfid und Wolframdisulfid, Graphit, hexagonales Bornitrid und einige Metallhalogenide; oxidative und hydroxidische Verbindungen der Übergangs- und Erdalkalimetalle bzw. deren Carbonate oder Phosphate; weiche Metalle und/oder Kunststoffe. Die gewünschten vorteilhaften Schmierungseigenschaften lassen sich auch durch den Einsatz von Ligninsulfonaten einstellen, ohne dass Festschmierstoffe eingesetzt werden müssen. In vielen Fällen kann auf diese gänzlich verzichtet werden oder aber diese können zumindest deutlich minimiert werden.

[0068] Der Seilschmierstoff basierend auf Calcium-Komplex-Hybrid-Seifen beinhaltet zumindest folgende Komponenten:

	Bereiche in Gew.%
Basisöl	40 bis 80
Ca-Komplex-Seife (Ca-Seife plus Komplexbildner)	5 bis 55, vorzugsweise 10 bis 50 oder 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20
Additive (fakultativ)	0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10
Wachse	10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 35, insbesondere 20 bis 35

[0069] Des weiteren enthalten die Zusammensetzungen als Komplexierungsmittel zumindest Essigsäure, Dicarbonsäure oder Phosphorsäure. Die Zahlenwerte addieren sich jeweils zu 100 Gew.%.

[0070] Der Seilschmierstoff basierend auf Calcium-Sulphonat-Komplex-Hybrid-Seifen beinhaltet zumindest folgende Komponenten:

	Bereiche in Gew.%
Basisöl	5 bis 60, vorzugsweise 20 bis 40
Ca-Sulphonat-Komplex-Seife	10 bis 80, vorzugsweise 20 bis 70 oder 10 bis 33, vorzugsweise 20 bis 30 (z.B. wenn weitere Verdicker eingesetzt werden)
Additive (fakultativ)	0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10
Wachse	10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 35 insbesondere bevorzugt 20 bis 35
Aktivatoren (werden im Laufe der Reaktion i.d.R. ausgetrieben oder umgesetzt)	zumindest größer 1, vorzugsweise größer 2, insbesondere 1 bis 20 oder 2 bis 10.

(fortgesetzt)

	Bereiche in Gew.%
5 weitere Verdicker (fakultativ) z.B. Einfach- oder Komplex-Seifen von Ca, Li- oder Al.	0 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20

[0071] Des weiteren enthalten die Zusammensetzungen als Komplexierungsmittel zumindest Essigsäure, Dicarbon-säure oder Phosphorsäure.

10 [0072] Die Zahlenwerte addieren sich jeweils zu 100 Gew.%. Eine Besonderheit der erfindungsgemäß eingesetzten Seilschmierstoffe ist das helle Aussehen, da nicht notwendigerweise Bitumen oder schwarze Festschmierstoffe einge-setzt werden müssen, um die geforderten Eigenschaften zu erzielen.

15 [0073] Typische Verfahren zur Aufbringung der Seilschmierstoffe auf die Drähte sind Aufsprühen (als Aerosol, airless oder auch elektrostatisch), Streichen, Spritzen, Tauchbeschichten, Flutbeschichten, Walzenauftrag, Pulverbeschichten und dergleichen. Die Konsistenz der Zusammensetzung kann für die jeweiligen Auftragungsverfahren angepasst werden.

15 [0074] Zur Herstellung des Drahtseils aus mehreren Drähten wird bevorzugt vor einem Zusammenfügen der Drähte und/oder Litzen der erfindungsgemäß eingesetzte Seilschmierstoff auf die Elemente aufgebracht. Ebenso kann der Seilschmierstoff zur Nachschmierung eingesetzt werden.

20 [0075] Bevorzugt werden die einzelnen zugfesten Elemente an einer ortsfesten Aufsprühvorrichtung vorbei bewegt. Dadurch können auch sehr lange zugfeste Einzelemente bei begrenztem Platzangebot in einfacher Weise mit einer Schmierfettzusammensetzung versehen werden. Die zugfesten Elemente, z. B. Metallrähte, können dabei beispiels-weise kontinuierlich mit einem Abspulgerät von einer Rolle abgewickelt werden, an der ortsfesten Aufsprühvorrichtung vorbei und anschließend zu einem flexiblen und umlenkbaren Zugorgan geformt werden, welches wiederum auf eine Aufnahmerolle aufgewickelt wird.

25 [0076] Die Seilschmierstoffe können, ggf. nach Verdünnung bzw. in verdünnter Form oder durch Erwärmen, auch zum Tränken von Seelen der Seile verwendet werden, z.B. Seilseelen aus Sisalseil und Einlegen in den Seilschmierstoff. Die Drahtseele dient dann auch der Nachschmierung aus einem inneren Reservoir.

Experimenteller Teil

30 A Eingesetzte Seilschmierstoff - kommerzielle Produkte und erfindungsgemäße Produkte

A. 1 Seilschmierstoff auf Basis einer Calciumsulfonat-Komplex-Seife (Ca-Sul-X) (Vergleichsbeispiel)

35 [0077]

Einsatzstoffe:	Gew. %
Überbasisches Ca-Sulphonat *	54
Basisöl	19,7
Leitungswasser	5
Butylglycol	1,3
Dobansäure	5,3
Ca(OH) ₂	2,8
12-Hydroxy-Stearinsäure	3,65
Essigsäure (60 Gew.%)	0,6
Phosphorsäure (75 Gew.%)	2,75
CaCO ₃	4,9

* Ca-Sulphonat mit TBN 400, Verkaufsprodukt: Calcinate® OR von Chemtura

55 [0078] Das Basisöl wurde zusammen mit dem Ca-Sulphonat vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Dann erfolgte die Zugabe des Leitungswassers und des Butylglykols unter ständigem Rühren, nach erfolgter Durchmischung wurde die Dobansäure unter Rühren zugegeben (weiterhin bei 80°C). Es erfolgte zeitverzögert eine Gelierung. Nach ca. 1 h wurde

die Temperatur auf 105°C erhöht und es erfolgte die Zugabe von Calciumhydroxid und anschließend 12-Hydroxy-Stearinsäure. Nach einer Wartezeit von 15 min. wurde die Essigsäure portionsweise zugegeben. Genauso wurde mit der Phosphorsäure verfahren. Nachfolgend wurde auf 175-180°C für 30 min. erhitzt und danach abgekühlt. Bei ca. 60°C wurde das CaCO₃ zugegeben. Das Schmierfett wurde über einen Dreiwalzenstuhl homogenisiert.

5

A.2 Seilschmierstoff auf Basis eines Calcium-Sulfonat-Komplex-Seifen-Wachs-Hybrids (Ca-Sul-X-Hybrid)

[0079] Zu 50 Gew.% des Ca-Sul-X wurden 25 Gew% Brightstock BS 150 gegeben und unter Röhren in einem Schmierfettkessel auf 80°C erwärmt. Daraufhin erfolgte portionsweise die Zugabe des Paraffinwachses (25 Gew.%) mit einem Erstarrungspunkt von 70°C. Nach homogener Durchmischung wurde auf ca. 60°C abgekühlt. Anschließend erfolgte die Homogenisierung über einen Dreiwalzenstuhl.

10

A.3 Ca-X-Hybrid-Seilschmierstoff auf Basis einer Calcium-Komplex-Seife

15 Beispiel einer Ca-Komplexseife

[0080]

Einsatzstoffe	Gew.%
Basisöl	74,08
Ca(OH) ₂	2,82
Tri-Natrium-Phosphat	0,42
Natrium-tetraborat-Decahydrate	0,42
Calciumacetat	7,42
Mischfettsäure*	7,42
Rindertalg**	7,42

*Verkaufsprodukt : PRIFAC 5910 von CRODA
**Verkaufsprodukt : Rindertalg, technisch von SONAC

[0081] Das Basisöl wurde zusammen mit der Mischfettsäure und dem Rindertalg vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Dann erfolgte die Zugabe einer wässrigen Aufschämmung von Ca(OH)₂. Des Weiteren wurde eine wässrige Lösung von Tri-Natrium-Phosphat, Natrium-tetraborat-decahydrat und Calciumacetat zugegeben. Nun wurde die Temperatur schrittweise auf 250 °C erhöht mit einer Verweilzeit von ca. 30 min.. Nach Abkühlen auf ca. 60°C wurde das Schmierfett (Ca-X) über einen Dreiwalzenstuhl homogenisiert.

[0082] Zu 45 Gew.% des Ca-X wurden 25 Gew% Brightstock BS 150 gegeben und unter Röhren in einem Schmierfettkessel auf 80°C erwärmt. Daraufhin erfolgte portionsweise die Zugabe eines Paraffinwachses mit einem Erstarrungspunkt von 70°C. Nach homogener Durchmischung wurde auf ca. 60°C abgekühlt und 5 Gew.% Korrosionsschutzadditiv (neutrales Calciumsulfonat) zugegeben. Anschließend erfolgte die Homogenisierung über einen Dreiwalzenstuhl.

[0083] Der folgende Seilschmierstoff basierend auf einer Calcium-Sulphonat-Komplex-Seife (Konsistenzklasse NLGI 000) kann zum Tränken von Sisalseelen eingesetzt werden. (Vergleichsbeispiel)

45

Überbasisches Ca-Sulphonat	27 %
Grundöl	59,0 %
Leitungswasser	2,5 %
Butylglycol	0,65 %
Dobansäure	2,65 %
fakultativ	
Ca(OH) ₂	1,4 %
12-Hydroxy-Stearinsäure	1,8 %

(fortgesetzt)

5

Essiqsäure	0,3 %
Phosphorsäure	1,85 %
CaCO ₃	2,45 %

A.4 Eingesetzte kommerzielle Produkte

10 [0084]

ANTICORIT ERC 7540 EU	von FUCHS, Mannheim (ANTICORIT ERC 7540 EU ist ein Grundöl-Wachs basierendes Produkt mit Additiven zur Verbesserung des Korrosionsschutzes sowie zur Minderung des Verschleißes)
ELASKON SK21-04	von Elaskon, Dresden (wachsbasierter Seilschmierstoff)
ELASKON 20 BB 94	von Elaskon, Dresden (wachsbasierter Seilschmierstoff)
NYROSTEN T55	von Nyrosten, Geldern (wachsbasierter Seilschmierstoff)
RENOLIT LC-WP 2	von FUCHS, Mannheim, Li-/Ca- 12-Hydroxystearat mit Korrosionsschutz-Additiv
RENOLIT CA-FG 50	von FUCHS, Mannheim Ca-12-Hydroxystearat ohne Korrosionsschutz-Additiv
Elaskon SK-U	von Elaskon, Dresden (wachsbasierter Seilschmierstoff)
Elaskon SK-CE	von Elaskon, Dresden (wachsbasierter Seilschmierstoff)
Berucoat AK 376	von Beechem, Hagen, PTFE basierte wässrige Paste mit organischem Bindemittel
Macromelt	Henkel, Düsseldorf
Bio Grease MP 2	von INTERFLON, Roosendaal , NL, PTFE additiviertes Lithiumseifenfett mit phosphorhaltigem Verschleißschutzadditiv.
OKS 450	von OKS Spezialschmierstoffe, Maisach-Gernlinden, synthetisches Öl mit ZnDTP mit Mo-Verschleißschutzadditiv und Calciumsulfonat als Korrosionsschutzadditiv

30 *B.1 Bestimmung der Scherviskosität von Schmierfetten mit dem Rotationsviskosimeter nach DIN 51810*

35 [0085] Mit einem Spatel wurde eine ausreichende Menge Schmierfett luftblasenfrei auf eine Platte aufgetragen. Nach Zusammenführen des Messsystems Kegel / Platte wurde überschüssiges Schmierfett abgestreift. Die Scherviskosität des Schmierfettes wurde durch die Messung des Drehmomentes als Funktion der Drehzahl bei konstanter Temperatur bestimmt. Die Schubspannung und die Schergeschwindigkeit werden aus Drehmoment und Drehzahl berechnet. Es wurde ein Kegel/Platte-Viskosimeter der Firma Anton Paar eingesetzt, das mit folgenden Parametern betrieben wurde: Temperaturbereich 30-100°C, Aufheizrate 1°C/min, 50 mm Durchmesser Kegel, Winkel des Kegels: 1° und Scherrate 500 1/s. Untersucht wurden ANTICORIT ERC 7540 EU, ELASKON SK 21-04, ELASKON 20 BB 94 und als erfindungsgemäßes Produkt Ca-Sul-X.

40 [0086] Es konnte ein signifikant besseres Viskositäts-Temperatur-Verhalten im Vergleich zu Öl-Wachs-basierenden Seilschmierstoffen ermittelt werden. Die erfindungsgemäßen Fette zeigen Viskositäts-Temperatur-Kurven mit dem erwünschten flachen Verlauf, vergleiche Fig.1.

45 *B.2 Bestimmung der Konuspenetration nach DIN 51580 bzw. DIN ISO 2137*

50 [0087] Die blasenfrei und klar geschmolzene Probe wurde in einen Prüfzylinder eingegossen und unter vorgeschriebenen Bedingungen abgekühlt. Bei konstanter Temperatur wurde mit einem Penetrometer die Einsinktiefe eines belasteten und temperierten Prüfkonus (Gesamtmasse 150 g) während einer Prüfdauer von 5 s bestimmt. Hierbei zeigte neben Ca-X-Hybrid auch Ca-Sul-X Hybrid und im besonderen Ca-Sul-X ein besseres Konsistenz - Temperaturverhalten im Vergleich zu einem Öl-Wachs-basierenden Seilschmierstoff (Elaskon 21/04), wie aus Fig.2 ersichtlich. Auch hier ist es erwünscht, dass die Konuspenetrationswerte mit der Temperatur möglichst wenig ansteigen, zumindest aber ein Anstieg erst bei höheren Temperaturen erfolgt. Eine signifikant bessere Scherstabilität im Vergleich zu Öl-Wachs-basierenden Seilschmierstoffen ist aus Fig. 3 herleitbar. Die Messung der Scherstabilitäts-Temperatur-Abhängigkeit erfolgte nach DIN 51580 (Fig.3) und nach DIN ISO 2137 (Fig. 2 und 3).

B.3 Bestimmung des Brechpunktes nach Fraaß (DIN EN 12593)

[0088] Eine auf ein Blechplättchen aufgetragene Bitumenschicht wurde dabei um 1 °C je Minute abgekühlt und nach jeweils 1 Minute definiert durchgebogen. Der Brechpunkt nach Fraaß ist die Temperatur in Grad °C, bei der unter festgelegten Versuchsbedingungen die Bitumenschicht beim Biegen bricht oder Risse bekommt. Das signifikant bessere Tieftemperaturverhalten im Vergleich zu Öl-Wachs-basierenden Seilschmierstoffen ist aus nachfolgender Tabelle ersichtlich.

		Brechpunkt [°C]
10	Ca-Sul-X	-62
	ANTICORIT ERC 7540 EU	-40
15	ELASKON SK 21/04	-38
	ELASKON 20BB	-36
	NYROSTEN T55	-20

B.4 Salzsprühnebelprüfungen nach DIN EN ISO 9227

[0089] Ein Kaltbandstahlprüfkörper mit den Abmaßen 15 cm x 10 cm wurde in eine Lösung aus 30% Seilschmierstoff und Lösemittel getaucht und zum Verdunsten des Lösemittels an einem nicht metallischen Werkstoff (z.B.: synthetische Fasern, Baumwollfäden oder andere isolierende Werkstoff) hängend gelagert. Die Halterungen für die Proben waren ebenso aus beständigem nicht metallischen Werkstoff hergestellt. 4 Proben waren in 4 Quadranten in einem Winkel von 20° (+/- 5°) zur Senkrechten in der Kammer anzubringen. Die Prüftemperatur betrug 35 °C, das Sprühvolumen 1,5 (+/- 0,5) ml/h sowie die Konzentration der Sprühlösung 50 (+/- 5) g/L NaCl

[0090] Es zeigte sich ein vergleichbares Korrosionsschutzverhalten im Vergleich zu üblichen Öl-Wachs-basierenden Seilschmierstoffformulierungen

	t (h)									
	30	50	125	150	220	290	310	370	460	
	Rost (%)									
30	Ca-Sul-X	0	0	0	0	5	5	5	40	70
35	Ca-Sul-X-hybrid	0	0	0	0	10	30	60	75	90
40	Ca-X-hybrid	0	0	5	10	60	75	90	90	95
	ANTICORIT ERC 7540 EU	0	0	5	10	15	30	40	50	60
	Elaskon 20 BB 94	15	50	100	100	100	100	100	100	100

	t (h)					
	490	550	620	650	770	
	Rost (%)					
45	Ca-Sul-X	80	95	100	100	100
50	Ca-Sul-X-hybrid	90	100	100	100	100
	Ca-X-hybrid	95	100	100	100	100
	ANTICORIT ERC 7540 EU	70	90	100	100	100
55	Elaskon 20 BB 94	100	100	100	100	100

[0091] Im Unterschied zu ANTICORIT ERC 7540 EU und Ca-X-hybrid enthielt Ca-Sul-X und Ca-Sul-X-hybrid keine zusätzlichen Korrosionsschutzadditive.

B.5 Prüfung von Schmierfetten auf korrosionsverhindernde Eigenschaften - SKF-Emcor-Verfahren (DIN 51802)

[0092] Das Schmierfett wurde unter Zugabe von Wasser in Pendelkugellagern geprüft. Nach einem vorgegebenen Zyklus mit bestimmter Laufdauer bei einer Drehzahl von 80 min^{-1} ohne Beheizung und Belastung und mit bestimmter Stillstandsdauer, wurden die Laufbahnen der Prüflager-Außenringe auf Korrosion untersucht.

[0093] Es wurde ein vergleichbares und stellenweise besseres Korrosionsschutzverhalten im Vergleich zu üblichen Öl-Wachs-basierenden Seilschmierstoffformulierungen beobachtet.

	dest. Wasser	3 % NaCl-Lösung
Ca-Sul-X	-	0-1
Ca-X-hybrid	1	(1)-2
ANTICORIT ERC 7540 EU	(0)-1	4
RENOLIT LC-WP 2	0	5
RENOLIT CA-FG 50	3	-
Elaskon 20 BB 94	1	2-3

Korrosionsgrad	Bedeutung	Beschreibung
0	Keine Korrosion	unverändert
1	Spuren von Korrosion	Höchstens 3 Korrosionsstellen, von denen keine einen Durchmesser von mehr als 1 mm hat
2	Leichte Korrosion	Nicht mehr als 1 % der Oberfläche korrodiert, aber mehr oder größere Korrosionsstellen als für Korrosionsgrad 1
3	Mäßige Korrosion	Über 1 %, aber nicht mehr als 5 % der Oberfläche korrodiert
4	Starke Korrosion	Über 5 %, aber nicht mehr als 10 % der Oberfläche korrodiert
5	Sehr starke Korrosion	Über 10 % der Oberfläche korrodiert

B.6 Tribologische Prüfung im translatorischen Oszillations-Prüfgerät (DIN 51834)

[0094] Die in einer Prüfkammer des Oszillations-Prüfgerätes eingebauten, mit Schmierstoff benetzten Prüfkörper, wurden bei vorgegebener Normalkraft mit einer vorgegebenen Prüffrequenz und einem vorgegebenen Schwingungsweg mechanisch beansprucht. Die Reibungskräfte wurden kontinuierlich gemessen.

[0095] Es zeigte sich ein signifikant besseres Lasttragevermögen bei höheren Pressungen für das Produkt Ca-Sul-X im Vergleich zu Elaskon SK21/04, Elaskon 20 BB 94 und Anticorit ERC 7540 EU, vergleiche Fig. 4.

B.7 Prüfung von Schmierstoffen - Prüfung im Vierkugel-Apparat

[0096] Bestimmung der Schweißkraft von konsistenten Schmierstoffen nach DIN 51350/4 Der konsistente Schmierstoff wurde in einem Vierkugelsystem geprüft, das aus einer rotierenden Kugel, die unter wählbaren Prüfkräften auf drei ihrer gleichen Kugeln gleitet, besteht. Die Prüfkraft wurde stufenweise gesteigert, bis ein Verschweißen des Vierkugelsystems eintrat.

	Schweißlast nach DIN 51350/4 [N]
Ca-Sul-X	6500
ANTICORIT ERC 7540 EU	1800
Elaskon SK-U	1800
Elaskon SK-CE	2600

[0097] Es ergab sich ein signifikant höheres Lasttragevermögen für Ca-Sul-X.

B.8 Prüfung von Schmierstoffen - Prüfung im Vierkugel-Apparat (Bestimmung von Verschleißkennwerten für konsistente Schmierstoffe nach DIN 51350/5)

[0098] Zur Ermittlung der verschleißschützenden Eigenschaften wurde ein Dauerlauf bei festgelegter Last durchgeführt und anschließend der Kalottendurchmesser der drei Standkugeln gemessen und gemittelt.

	Verschleißkennwert nach DIN 51350/5 1h / 300 N [mm]
Ca-Sul-X	0,33
Ca-X-Hybrid	0,28
ANTICORIT ERC 7540 EU	0,82
Elaskon 20 BB 94	0,52

[0099] Es zeigte sich ein gutes Verschleißschutzvermögen für Ca-Sul-X und Ca-X-Hybrid gegenüber kommerziell erhältlichen Seilschmierstoffzusammensetzungen.

B.9 Platte-Platte-Adhäsions-Test (Hausmethode)

[0100] In ein Platte-Platte-Rheometer wird die Seilschmierstoffprobe mittels einer Schablone aufgebracht und auf 80 °C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wurde die überschüssige Probemenge mittels eines Spatels glatt abgezogen. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde die Schablone entfernt, und die obere Platte fuhr an die wieder erstarrte Schmierstoffprobe heran, bis ein voreingestellter Abstand erreicht wurde. Danach wurde mittels eines voreingestellten Programmes die obere Platte langsam in die Schmierstoffprobe eingetaucht bevor sie ruckartig, nach Erreichen eines voreingestellten Abstandes der unteren zur oberen Platte, wieder aus der Probe herausfuhr. Die Kraft, welche benötigt wurde, um die obere Platte aus der Schmierstoffzusammensetzung herauszuziehen, wurde gemessen. Hierbei zeigte sich, dass eine Schmierstoffzusammensetzung auf Basis von Ca-X-Hybrid sowie ein Ca-Sul-X eine deutlich bessere Anhaftung aufzeigt als herkömmliche Öl-Wachs-basierende Schmierstoffe (vergleiche Fig.5). Die Anhaftung ist für Seilschmierstoffe von besondere Bedeutung, weil das Fett im Seil "festgehalten" werden soll.

B.10 Fatigue-Test am Seil (Ottotest)

[0101] Eine Seilschleife, versehen mit dem jeweils zu testenden Fett, wird über ein Rollensystem geführt und in einer Pendelbewegung über die Rollen bewegt. Es wurden jeweils 1,2 Mio Überrollungen unter jeweils gleicher Last durchgeführt. Das Seil wird bewertet nach gezählten Drahtbrüchen, nach Rostbildung und mit dem White-Paper-Test. Der White-Paper-Test bezieht sich auf ein unter der Prüfanordnung befindliches Papier und bezeichnet die Menge bzw. Anzahl der abgeschleuderten Teilchen auf dem Papier. Die Bewertungsskala für den White-Paper-Test und die Rostbildung ist Folgende: 0 keine, 1 kaum, 2 wenig, 3 viel und 4 extrem viele Partikel oder Rost.

Schmiermittel	Drahtbrüche	Rostbildung	White Paper test
Ca-Sul-X	0	0	0
ANTICORIT ERC 7540 EU	1	1	0
Berucoat AK 376	113	3	3
Macromelt	145	4	4
Bio Grease MP 2	0	1	1
OKS 450	0	2	0

Patentansprüche

1. Verwendung einer Schmierfettzusammensetzung als Schmiermittel für Drahtseile, wobei die Schmierfettzusammensetzung

(i) eine Calciumsulfonat-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung ist enthaltend ein Basisöl, mindestens ein überbasisches Calciumsalz einer organischen Sulfonsäure, mindestens ein Komplexbildungsmittel und Calciumcarbonat in calcitischer Struktur, oder

(ii) eine Calcium-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung ist enthaltend ein Basisöl, mindestens eine Calciumseife zumindest einer Fettsäure einschließlich einer Hydroxyfettsäure und mindestens ein Komplexbildungsmittel oder

(iii) eine Mischung aus (i) und (ii) ist.

wobei in der Schmierfettzusammensetzung nach (i), (ii) und (iii)

- jeweils 10 bis 50 Gew.% Wachs enthalten ist und das Wachs jeweils einen Erstarrungspunkt größer 70 °C gemessen nach DIN ISO 2207 aufweist, wobei als Komplexierungsmittel zumindest Essigsäure, Dicarbonsäuren oder Phosphorsäure eingesetzt sind

20 2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei jeweils 20 bis 35 Gew.% Wachs mit einem Erstarrungspunkt größer 70 °C gemessen nach DIN ISO 2207 enthalten ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Schmierfettzusammensetzung bei der Herstellung der Drahtseile in die Drahtseile eingebracht wird, vorzugsweise bevor mehrere Litzen und/oder Drähte zum Drahtseil geschlagen werden

25 III. die Braktee eingebracht wird, vorzugsweise bevor mehrere Ecken und jeder Braktee zum Braktee geschnitten werden.

4. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei die Calciumsulfonat-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung (i) enthält:

(a) 5 bis 55 Gew.-% Basisöl;

(b) 10 bis 80 Gew.-% Calciumsulfonat, in dem Calciumcarbonat zumindest teilweise in calcitischer Struktur vorliegt;

(c) eine weitere Sulfonsäure; und

(d) 10 bis 50 Gew.%, insbesondere 20 bis 35 Gew.%, Wachs,

und die Schmierfettzusammensetzung überbasisch ist.

5. Verwendung nach Anspruch 3, wobei die Calciumsulfonat-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung (i) einen oder mehrere der nachfolgenden Aktivatoren enthält oder diese der Calciumsulfonat-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung (i) während ihrer Herstellung zugesetzt wurden:

i) 1 bis 20 Gew.-% Wasser mit C1- bis C4-Alkoholen;

ii) 1 bis 20 Gew.- % C1- bis C4- Alkohole, Alkoxyalkanole und/oder Polyalkohole wie Glykole;

iii) 1 bis 20 Gew.-% Wasser mit Hydroxycarbonsäuren;

iv) 1 bis 20 Gew.-% Gemische aus i) und ii) oder ii) und iii) oder i), ii) und iii);

und die Aktivatoren während der Herstellung in der Schmierfettzusammensetzung anwesend sind und vorzugsweise durch Hitzebehandlung zumindest teilweise ausgetrieben werden.

50 6. Verwendung nach Anspruch 4, wobei das Calciumsalz einer organischen Sulfonsäure als überbasisches Calciumsalz einer organischen Sulfonsäure eingesetzt wird enthaltend $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCO_3 , vorzugsweise überwiegend in Bezug auf die Masse CaCO_3 .

7. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei die Calcium-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung (ii) enthält:

(a) 40 bis 80 Gew.-% Basisöl;

(b) mindestens eine Calciumseife einer Fettsäure einschließlich einer Hydroxy-Fettsäure;

- (c) mindestens ein Komplexierungsmittel; und
(d) 10 bis 50 Gew.%, insbesondere 20 bis 35 Gew.%, Wachs.

8. Verwendung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Schmierfettzusammensetzung weiterhin eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält:

- Schmierfett-Additive;
- weitere Verdicker, insbesondere

10 andere Metallseifen von C12- bis C36-Carbonsäuren sowie deren Hydroxycarbonsäuren; Umsetzungsprodukte von Metallhydroxiden mit einer Phosphorsäure, Essigsäure, Borsäure oder einer Dicarbonsäure und/oder deren Salze; und/oder Polyharnstoff-Verdicker.

15 9. Verwendung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Schmierfettzusammensetzung einen Konuspenetrationswert von 200 bis 260, vorzugsweise 220 bis 250 0,1 mm (bei 25°C) gemessen nach DIN ISO 2137 aufweist.

20 10. Verwendung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Calcium-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung (ii) und/oder die Calciumsulfonat-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung (i) in die Seele des Seils einbringt und die Calcium-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung (ii) und die Calciumsulfonat-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung (i) jeweils einen Konuspenetrationswert von 400 bis 475, vorzugsweise 420 bis 460 0,1 mm (bei 25°C) gemessen nach DIN ISO 2137 aufweisen.

25 11. Verfahren zum Aufbringen von

- (i) einer Calciumsulfonat-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung enthaltend ein Basisöl, mindestens ein überbasisches Calciumsalz einer organischen Sulfonsäure, mindestens ein Komplexierungsmittel und Calciumcarbonat in calcitischer Struktur, oder
30 (ii) einer Calcium-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung enthaltend ein Basisöl, mindestens eine Calciumseife zumindest einer Fettsäure einschließlich einer Hydroxyfettsäure und mindestens ein Komplexierungsmittel, oder
(iii) eine Mischung aus (i) und (ii),

35 wobei in der Schmierfettzusammensetzung nach (i), (ii) und (iii)

- jeweils 10 bis 50 Gew.% Wachs enthalten ist und das Wachs einen Erstarrungspunkt größer 70 °C gemessen nach DIN ISO 2207 aufweist, wobei als Komplexierungsmittel zumindest Essigsäure, Dicarbonsäuren oder Phosphorsäure eingesetzt sind, als Schmiermittel für Drahtseile durch Aufbringung auf die Drähte mittels Aufsprühen, Streichen, Spritzen, Tauchbeschichten, Flutbeschichten, Walzenauftrag oder Pulverbeschichten.

40 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Aufsprühen als Aerosol, airless oder elektrostatisch erfolgt.

13. Verfahren nach Anspruch 11, wonach das Drahtseil mehrere Drähte umfasst und vor einem Zusammenfügen der Drähte und/oder Litzen die Schmierfettzusammensetzung auf die Elemente des Drahtseils aufgebracht wird.

45 14. Drahtseil versehen mit

- 50 (i) einer Calciumsulfonat-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung enthaltend ein Basisöl, mindestens ein überbasisches Calciumsalz einer organischen Sulfonsäure, mindestens ein Komplexierungsmittel und Calciumcarbonat in calcitischer Struktur, oder
(ii) einer Calcium-Komplex-Hybrid-Schmierfettzusammensetzung enthaltend ein Basisöl, mindestens eine Calciumseife zumindest einer Fettsäure einschließlich einer Hydroxyfettsäure und mindestens ein Komplexierungsmittel, oder
55 (iii) einer Mischung aus (i) und (ii),

wobei in der Schmierfettzusammensetzung nach (i), (ii) und (iii)

- jeweils 10 bis 50 Gew.% Wachs enthalten ist und das Wachs einen Erstarrungspunkt größer 70 °C gemessen nach DIN ISO 2207 aufweist wobei als Komplexierungsmittel zumindest Essigsäure, Dicarbonsäuren oder Phosphorsäure eingesetzt sind.

5

Claims

1. Use of a lubricating grease composition as a lubricant for wire ropes, in which the lubricating grease composition is

- 10 (i) a calcium sulfonate complex hybrid lubricating grease composition comprising a base oil, at least one overbased calcium salt of an organic sulfonic acid, at least one complexing agent and calcium carbonate having a calcitic structure, or
- (ii) a calcium complex hybrid lubricating grease composition comprising a base oil, at least one calcium soap of at least one fatty acid including a hydroxy fatty acid and at least one complexing agent, or
- 15 (iii) a mixture of (i) and (ii),

wherein the lubricating grease composition according to (i), (ii) and (iii) comprises in each case 10 to 50 weight percent wax and the wax has in each case a congealing point above 70°C measured according to DIN ISO 2207, wherein as a complexing agent at least acetic acid, dicarboxylic acids or phosphoric acid are used.

20

2. Use according to claim 1, wherein in each case 20 to 35 weight percent of wax with a congealing point above 70°C measured according to DIN ISO 2207 is comprised.

25

3. Use according to claim 1 or 2, wherein the lubricating grease composition is introduced into the wire rope during manufacture of the wire rope, preferably before multiple strands and/or wires are twisted to form the wire rope.

4. Use according to claim 1, 2 or 3, wherein the calcium sulfonate complex hybrid lubricating grease composition (i) comprises:

- 30 (a) 5 to 55 weight percent, base oil;
- (b) 10 to 80 weight percent calcium sulfonate, with the calcium carbonate present therein at least partially in calcitic form;
- (c) a further sulfonic acid; and
- (d) 10 to 50 weight percent, in particular 20 to 35 weight percent, wax,

35

and the lubricating grease composition is overbased.

40

5. Use according to claim 3, wherein the calcium sulfonate complex hybrid lubricating grease composition (i) comprises one or more of the following activators or these were added to the calcium sulfonate complex hybrid lubricating grease composition (i) during its production:

- i) 1 to 20 weight percent water with C1 to C4 alcohols;
- ii) 1 to 20 weight percent C1 to C4 alcohols, alkoxy alkanols and/or polyalcohols such as glycols;
- iii) 1 to 20 weight percent water with hydroxycarboxylic acids;
- 45 iv) 1 to 20 weight percent mixtures comprised of i) and ii) or ii) and iii) or i), ii) and iii);

and the activators are present in the lubricating grease composition during production and are preferably driven out at least partially by heat treatment.

50

6. Use according to claim 4, wherein the calcium salt of an organic sulfonic acid is used as an overbased calcium salt of an organic sulfonic acid comprising Ca(OH)_2 and CaCO_3 , preferably predominantly with respect to the mass of CaCO_3 .

55

7. Use according to claim 1, 2 or 3, wherein the calcium sulfonate complex hybrid lubricating grease composition (ii) comprises:

- (a) 40 to 80 weight percent, base oil;
- (b) at least one calcium soap of a fatty acid including a hydroxy fatty acid;

- (c) at least one complexing agent; and
- (d) 10 to 50 weight percent, in particular 20 to 35 weight percent, wax.

8. Use according to at least one of the preceding claims, wherein the lubricating grease composition also comprises one or more of the following components:

- lubricating grease additives;
- other thickeners, in particular

10 other metal soaps of C12 to C36 carboxylic acids as well as their hydroxycarboxylic acids; conversion products of metal hydroxides with a phosphoric acid, acetic acid, boric acid or a dicarboxylic acid and/or salts thereof; and/or polyurea thickener.

15 9. Use according to at least one of the preceding claims, wherein the lubricating grease composition has a cone penetration value of 200 to 260, preferably 220 to 250 0.1 mm measured according to DIN ISO 2137 (at 25°C).

20 10. Use according to at least one of the preceding claims, wherein the calcium complex hybrid lubricating grease composition (ii) and/or the calcium sulfonate complex hybrid lubricating grease composition (i) is put into the core of the rope and the calcium complex hybrid lubricating grease composition (ii) and the calcium sulfonate complex hybrid lubricating grease composition (i) in each case have a cone penetration value of 400 to 475, preferably 420 to 460 0.1 mm measured according to DIN ISO 2137 (at 25°C).

25 11. A method for applying

- (i) a calcium sulfonate complex hybrid lubricating grease composition comprising a base oil, at least one over-based calcium salt of an organic sulfonic acid, at least one complexing agent and calcium carbonate in a calcitic structure, or
- (ii) a calcium complex hybrid lubricating grease composition comprising a base oil, at least one calcium soap of at least one fatty acid including a hydroxy fatty acid and at least one complexing agent, or
- (iii) a mixture of (i) and (ii),

30 wherein the lubricating grease composition according to (i), (ii) and (iii) comprises in each case 10 to 50 weight percent wax, and the wax has a congealing point above 70°C measured according to DIN ISO 2207, wherein as a complexing agent at least acetic acid, dicarboxylic acids or phosphoric acid are used, as a lubricant for wire ropes by application to the wires by means of spraying, spreading, injecting, dip coating, flow coating, roller application or powder coating.

40 12. A method according to claim 11, wherein spraying takes place as an aerosol, airless or by electrostatic means.

45 13. Method according to claim 11, in which the wire rope comprises multiple wires and, prior to joining the wires and/or strands, the lubricating grease composition is applied to the elements of the wire rope.

45 14. A wire rope provided with

- (i) a calcium sulfonate complex hybrid lubricating grease composition comprising a base oil, at least one over-based calcium salt of an organic sulfonic acid, at least one complexing agent and calcium carbonate in a calcitic structure, or
- (ii) a calcium complex hybrid lubricating grease composition comprising a base oil, at least one calcium soap of at least one fatty acid including a hydroxy fatty acid and at least one complexing agent, or
- (iii) a mixture of (i) and (ii),

50 wherein the lubricating grease composition according to (i), (ii) and (iii) comprises in each case 10 to 50 weight percent wax, and the wax has a congealing point above 70°C measured according to DIN ISO 2207, wherein as a complexing agent at least acetic acid, dicarboxylic acids or phosphoric acid are used.

Revendications

1. - Utilisation d'une composition de graisse lubrifiante comme lubrifiant pour câbles métalliques, ladite composition de graisse lubrifiante étant

(i) une composition de graisse lubrifiante hybride complexe de sulfonate de calcium, contenant une huile de base, au moins un sel de calcium surbasifié d'un acide sulfonique organique, au moins un agent complexant et du carbonate de calcium dans une structure calcitique, ou

(ii) une composition de graisse lubrifiante hybride complexe de calcium, contenant une huile de base, au moins un savon de calcium d'au moins un acide gras y compris un hydroxy-acide gras et au moins un agent complexant, ou

(iii) un mélange de (i) et (ii),

où, dans la composition de graisse lubrifiante selon (i), (ii) et (iii)

- à chaque fois 10 à 50% en poids de cire sont contenues et la cire présente à chaque fois un point de solidification supérieur à 70°C, mesuré selon DIN ISO 2207, au moins l'acide acétique, les acides dicarboxyliques ou l'acide phosphorique étant utilisés comme agent complexant.

- 20 2. - Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle à chaque fois 20 à 35% en poids de cire ayant un point de solidification supérieur à 70°C. mesuré selon DIN ISO 2207, sont contenus.

3. - Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle la composition de graisse lubrifiante est introduite dans les câbles métalliques lors de la fabrication de ceux-ci, de préférence avant que plusieurs torons et/ou fils ne soient retordus pour former le câble métallique.

4. - Utilisation selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, dans laquelle la composition de graisse lubrifiante hybride complexe de sulfonate de calcium (i) contient :

(a) 5 à 55 % en poids d'huile de base ;

(b) 10 à 80 % en poids de sulfonate de calcium, dans lequel du carbonate de calcium est présent au moins partiellement dans une structure calcitique ;

(c) un autre acide sulfonique ; et

(d) 10 à 50% en poids, en particulier 20 à 35% en poids, de cire

et la composition de graisse lubrifiante est surbasifiée.

5. - Utilisation selon la revendication 3, dans laquelle la composition de graisse lubrifiante hybride complexe de sulfonate de calcium (i) contient un ou plusieurs des activateurs suivants ou ceux-ci ont été ajoutés à la composition de graisse lubrifiante hybride complexe de sulfonate de calcium (i) pendant sa fabrication :

i) 1 à 20 % en poids d'eau avec des alcools en C1 à C4 ;

ii) 1 à 20 % en poids d'alcools en C1 à C4, d'alcoxyalcanols et/ou de polyalcohols tels que les glycols ;

iii) 1 à 20 % en poids d'eau avec des acides hydroxycarboxyliques ;

iv) 1 à 20% en poids de mélanges de i) et ii) ou ii) et iii) ou i), ii) et iii) ; et les activateurs sont présents dans la composition de graisse lubrifiante pendant la fabrication et, de préférence, sont éliminés au moins partiellement par traitement thermique.

6. - Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle le sel de calcium d'un acide sulfonique organique est utilisé comme sel de calcium surbasifié d'un acide sulfonique organique, contenant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 , de préférence de manière prépondérante par rapport à la masse de CaCO_3 .

7. - Utilisation selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, dans laquelle la composition de graisse lubrifiante hybride complexe de calcium (ii) contient :

(a) 40 à 80 % en poids d'huile de base ;

(b) au moins un savon de calcium d'un acide gras y compris un hydroxy-acide gras ;

(c) au moins un agent complexant ; et

(d) 10 à 50 % en poids, en particulier 20 à 35 % en poids, de cire.

8. - Utilisation selon au moins l'une des revendications précédentes, dans laquelle la composition de graisse lubrifiante contient en outre un ou plusieurs des composants suivants :

- 5
- additifs pour graisses lubrifiantes ;
- autres épaississants, en particulier

10 autres savons métalliques d'acides carboxyliques en C12 à C36 ainsi que leurs acides hydroxycarboxyliques ;
produits de réaction d'hydroxydes métalliques avec un acide phosphorique, l'acide acétique, l'acide borique ou un acide dicarboxylique et/ou leurs sels ; et/ou
épaississants à base de polyurée.

- 15 9. - Utilisation selon au moins l'une des revendications précédentes, dans laquelle la composition de graisse lubrifiante présente une valeur de pénétration de cône de 200 à 260, de préférence de 220 à 250 0,1 mm (à 25°C), mesurée selon DIN ISO 2137.

- 20 10. - Utilisation selon au moins l'une des revendications précédentes, dans laquelle on introduit la composition de graisse lubrifiante hybride complexe de calcium (ii) et/ou la composition de graisse lubrifiante hybride de sulfonate de calcium (i) dans l'âme du câble, et la composition de graisse lubrifiante hybride complexe de calcium (i) et la composition de graisse lubrifiante hybride complexe de sulfonate de calcium (i) présentent à chaque fois une valeur de pénétration de cône de 400 à 475, de préférence de 420 à 460 0,1 mm (à 25°C), mesurée selon DIN ISO 2137.

- 25 11. - Procédé d'application :

- 30 (i) d'une composition de graisse lubrifiante hybride complexe de sulfonate de calcium contenant une huile de base, au moins un sel de calcium surbasifié d'un acide sulfonique organique, au moins un agent complexant et du carbonate de calcium dans une structure calcitique, ou
(ii) d'une composition de graisse lubrifiante hybride complexe de calcium contenant une huile de base, au moins un savon de calcium d'au moins un acide gras y compris un hydroxy-acide gras et au moins un agent complexant, ou
(iii) d'un mélange de (i) et (ii),

35 où, dans la composition de graisse lubrifiante selon (i), (ii) et (iii)

- à chaque fois 10 à 50% en poids de cire sont contenus et la cire présente un point de solidification supérieur à 70°C, mesuré selon DIN ISO 2207, au moins l'acide acétique, les acides dicarboxyliques ou l'acide phosphorique étant utilisés comme agent complexant,
40 comme lubrifiant pour câbles métalliques par application sur les câbles par pulvérisation, au pinceau, par projection, par immersion, par ruissellement, par application au rouleau ou par revêtement de poudre.

- 45 12. - Procédé selon la revendication 11, dans lequel la pulvérisation a lieu en tant qu'aérosol, par pulvérisation sans air ou par voie électrostatique.

- 45 13. - Procédé selon la revendication 11, dans lequel le câble métallique comporte plusieurs fils et, avant un assemblage des fils et/ou des torons, la composition de graisse lubrifiante est appliquée sur les éléments du câble métallique.

- 50 14. - Câble métallique pourvu :

- 55 (i) d'une composition de graisse lubrifiante hybride complexe de sulfonate de calcium, contenant une huile de base, au moins un sel de calcium surbasifié d'un acide sulfonique organique, au moins un agent complexant et du carbonate de calcium dans une structure calcitique, ou
(ii) d'une composition de graisse lubrifiante hybride complexe de calcium, contenant une huile de base, au moins un savon de calcium d'au moins un acide gras y compris un hydroxy-acide gras et au moins un agent complexant, ou
(iii) d'un mélange de (i) et (ii),

EP 3 559 176 B9

où, dans la composition de graisse lubrifiante selon (i), (ii) et (iii)

- à chaque fois 10 à 50% en poids de cire sont contenus et la cire présente un point de solidification supérieur à 70°C, mesuré selon DIN ISO 2207, au moins l'acide acétique, les acides dicarboxyliques ou l'acide phosphorique étant utilisés comme agent complexant.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

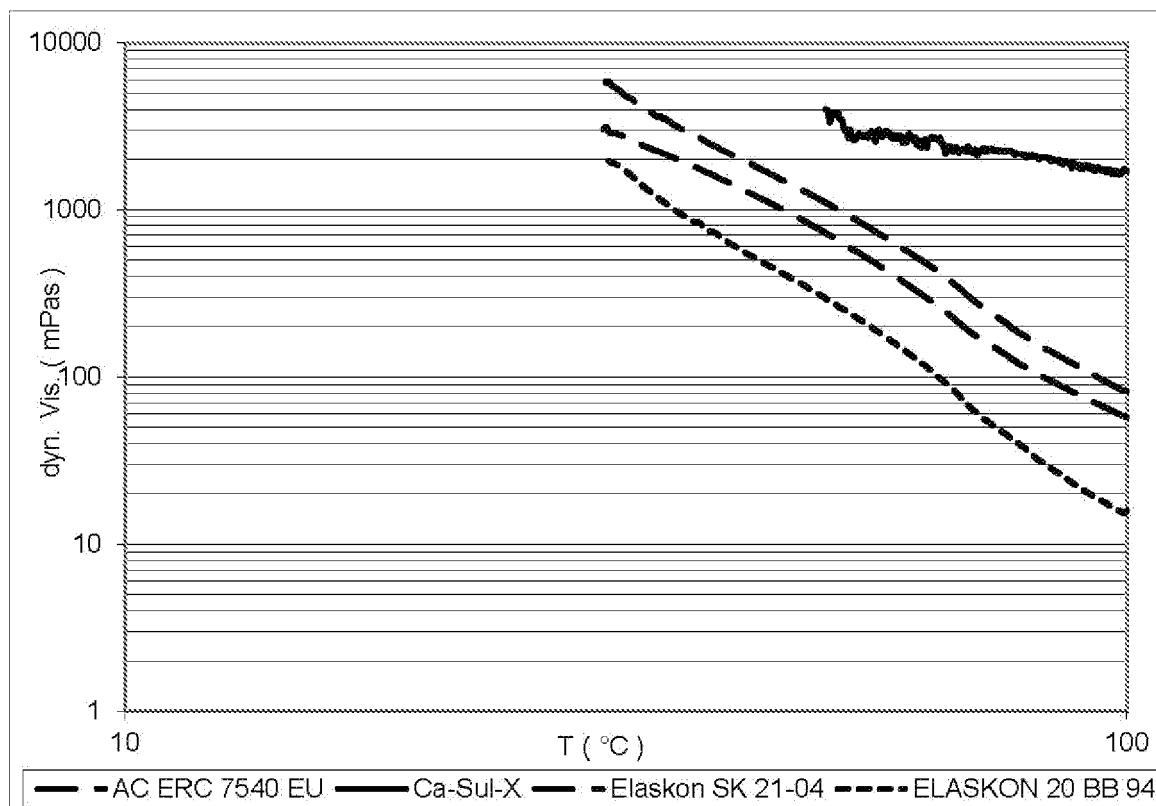


Fig. 2

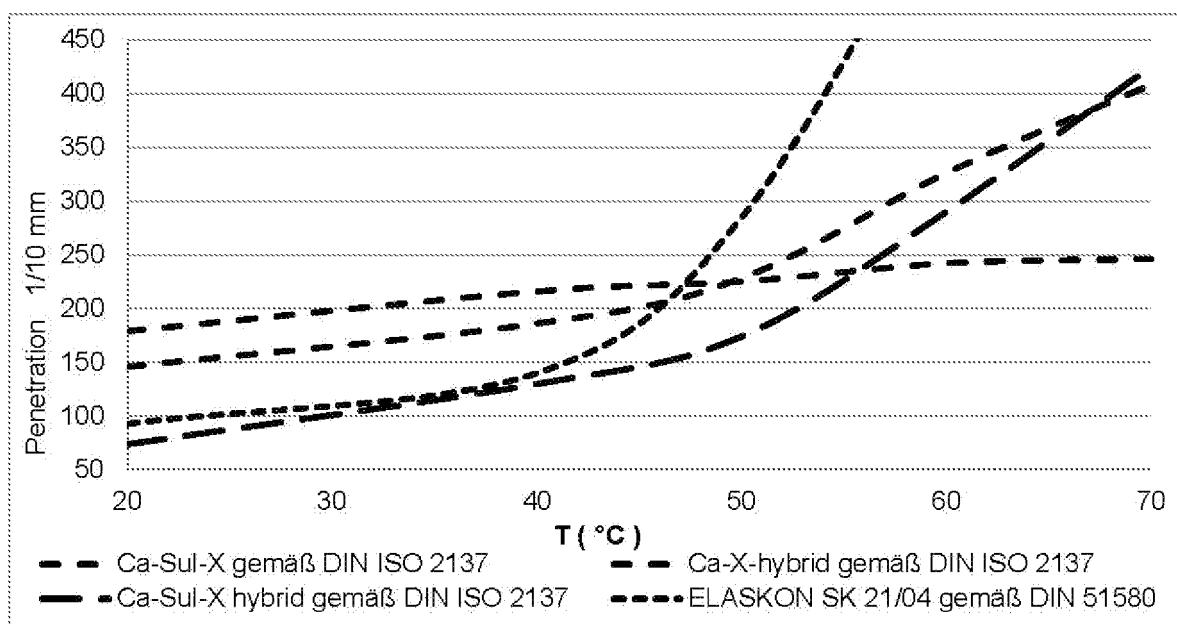


Fig. 3

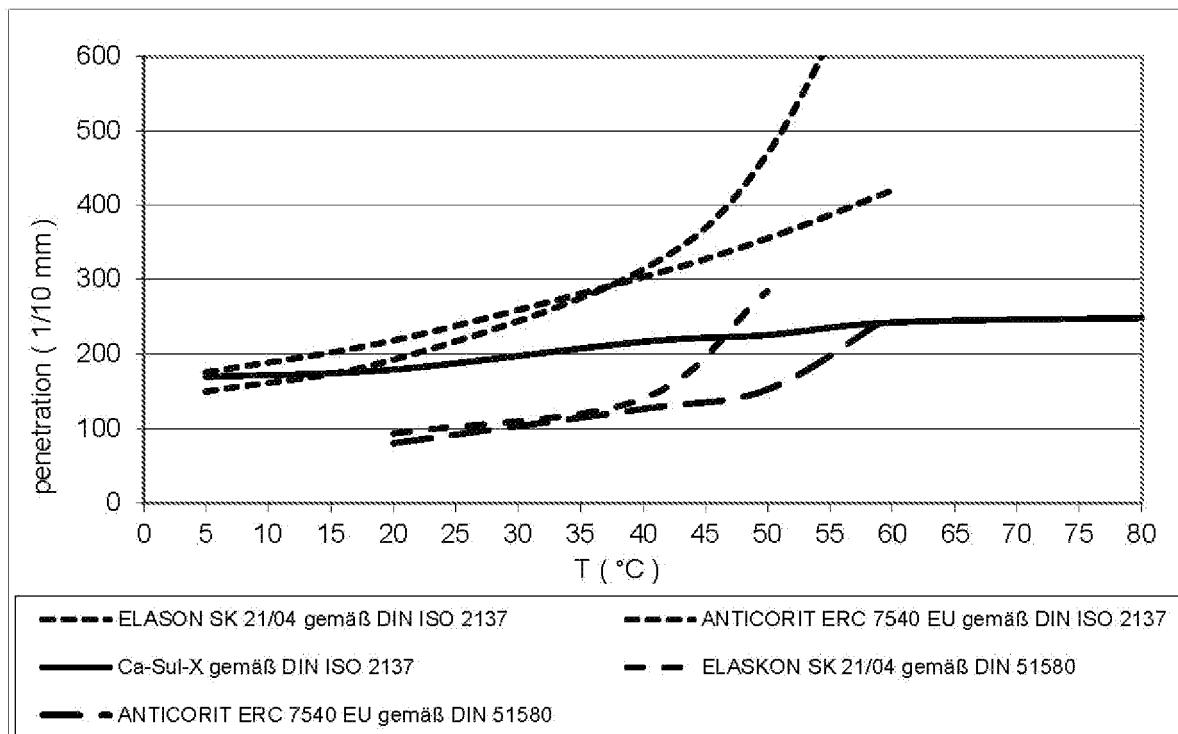


Fig. 4

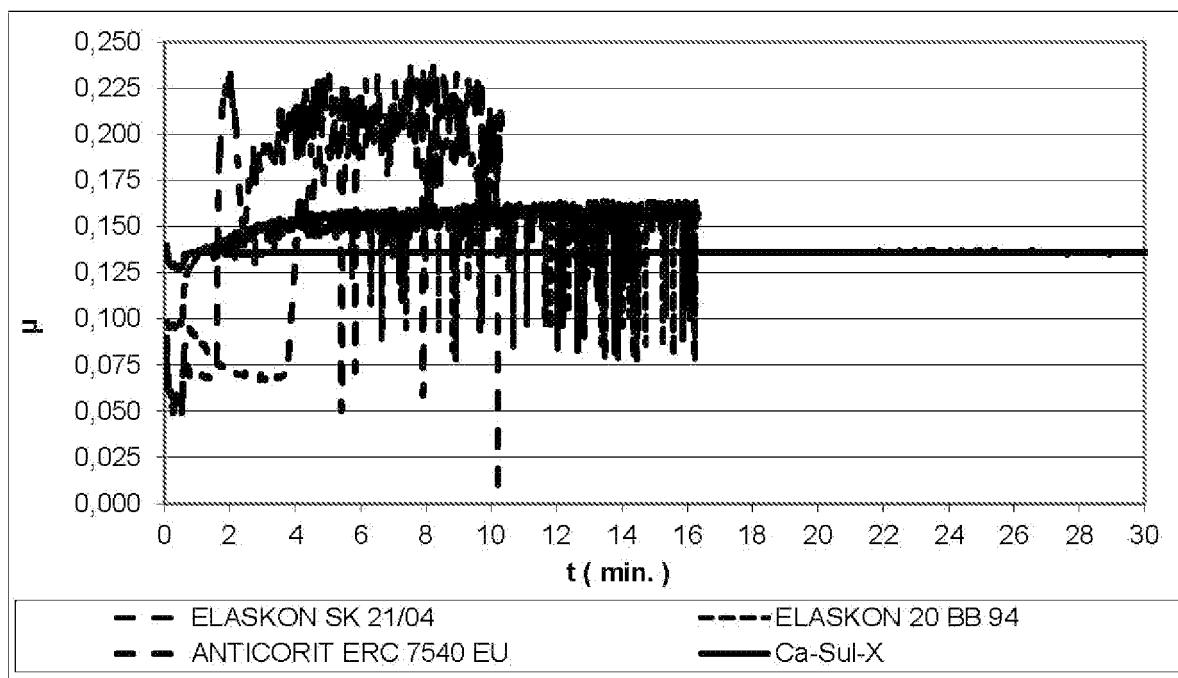
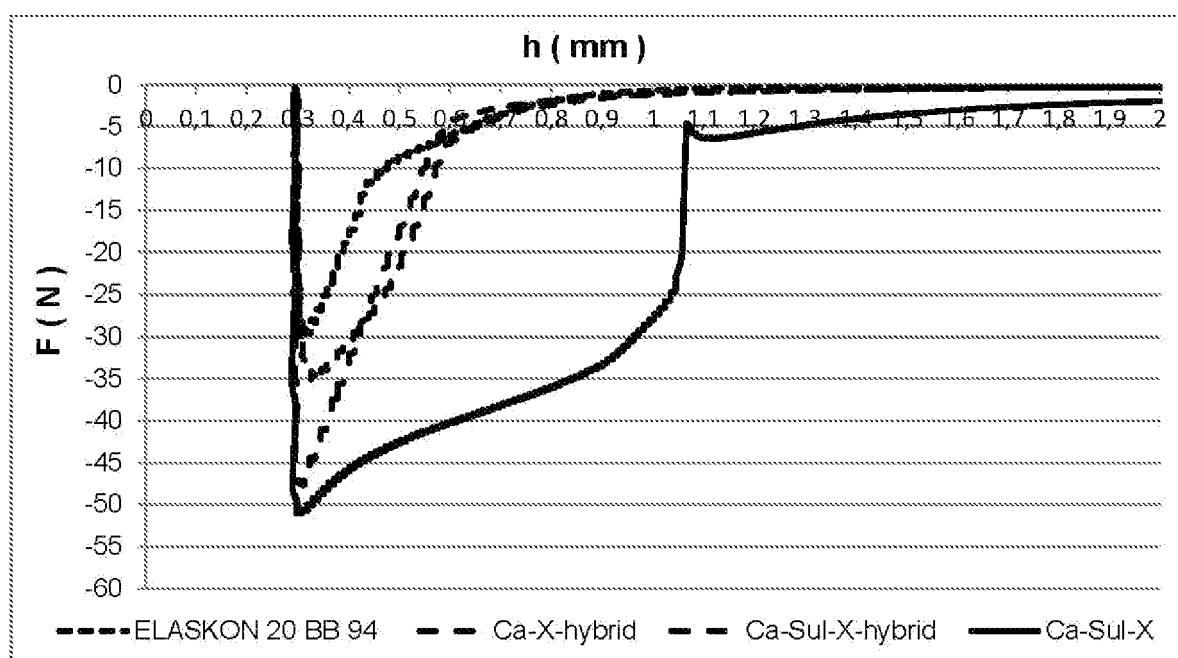


Fig.5



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

- EP 0613940 B1 [0005]
- DE 1130103 B [0010]
- US 3125522 A [0010]
- US 20140182261 A2 [0011]
- EP 2432859 A [0011]
- CN 102827678 [0012]
- CN 103484218 [0013]