

(19)



(11)

EP 4 219 668 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.08.2023 Patentblatt 2023/31

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C10M 139/00 ^(2006.01) **C10M 125/14** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **23161458.7**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
(C-Sets verfügbar)
C10M 125/26; C10M 2201/102; C10M 2207/2805;
C10M 2209/1033; C10M 2229/045;
C10M 2229/046; C10M 2229/047; C10N 2020/06;
C10N 2020/061; C10N 2030/02; C10N 2030/06;
C10N 2030/18; C10N 2040/04 (Forts.)

(22) Anmeldetag: **19.04.2018**

(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: **11.05.2017 DE 102017004541**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
18725407.3 / 3 622 042

(71) Anmelder: **Klüber Lubrication München SE & Co.
KG
81379 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **SEEMEYER, Stefan
82515 Wolfratshausen (DE)**

• **GRUNDEI, Stefan
86415 Mering (DE)**
• **KRUTZSCH, Carla
82024 Taufkirchen (DE)**
• **ALTMANN, Philipp
85551 Kirchheim (DE)**

(74) Vertreter: **Kuhn, Daniela
Freudenberg Technology
Innovation SE & Co. KG
Hoehnerweg 2-4
69469 Weinheim (DE)**

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 13-03-2023 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **SCHMIERSTOFFZUSAMMENSETZUNG**

(57) Die Erfindung betrifft eine Schmierstoffzusammensetzung zum Auftragen auf die Oberfläche von Antriebselementen, wobei die Schmierstoffzusammensetzung ein Basisöl und ein Silasesquioxan enthält. Die Zu-

sammensetzung ist geeignet um Ermüdungserscheinungen im Material von Antriebselementen, wie Graufleckbildung, False Brinelling und White Etching Cracks zu verhindern, zu verringern oder zu vermeiden.

EP 4 219 668 A1

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): (Forts.)

C-Sets

C10M 2209/1033, C10M 2209/108

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Schmierstoffzusammensetzung zum Auftragen auf die Oberfläche von Antriebselementen, wie Wälzlagern, Getrieben, Gleitlagern und Ketten. Die Zusammensetzung ist geeignet um Ermüdungserscheinungen im Material von Antriebselementen, wie Graufleckenbildung, False Brinelling und White Etching Cracks zu verhindern, zu verringern oder zu vermeiden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der Schmierstoffzusammensetzung zur Behandlung von Oberflächen von Antriebselementen sowie die weitere Verwendung derartiger Antriebselemente.

[0002] Bei Antriebselementen kommt es im Falle von zu hohen mechanischen Belastungen zu zwei Arten von Schädigungen:

- 1) Fressen und Verschleifen, bei denen die Schädigung von der Oberfläche der Kontaktflächen ausgeht.
- 2) Ermüdungsschäden, die ihren Ausgang im Gefüge unterhalb der belasteten Flächen nehmen und letztendlich in Ausbrüchen, wie beispielsweise Graufleckenbildung, False Brinelling und White Etching Cracks, enden.

[0003] Zur Verminderung von Verschleiß und Fressen gibt es eine Vielzahl von Additiven und Festschmierstoffen, die gut bekannt sind und vielfach eingesetzt werden.

[0004] Zur Unterbindung von Ermüdungsschäden sind nur sehr wenige wirksame Maßnahmen bekannt. Eine Maßnahme ist die Erhöhung der Schmierfilmdicke.

[0005] Ermüdungsschaden entsteht durch örtliche Überlastung des Werkstoffes durch periodische Druckbeanspruchung. Die Ermüdung des Werkstoffes wird durch Grauflecken (grey staining, surface fatigue, micro-pitting) bzw. Grübchen auf der Oberfläche des Werkstoffes sichtbar. Es entstehen in der Regel zunächst 20 bis 40 µm unterhalb der Oberfläche feine Risse im Metallgitter, die zu Materialausbrüchen führen. Die als Micro-pittings oder Graufleckenbildung bezeichneten kleinen mikroskopisch sichtbaren Ausbrüche auf der Zahnflanke sind makroskopisch als mattgraue Bereiche zu erkennen. Bei Verzahnungen können in der Regel praktisch in allen Geschwindigkeitsbereichen Grauflecken auf Zahnflanken beobachtet werden. Auch in Wälzlagern entstehen im Bereich des Gleitkontaktes sehr flache Ausbrüche als Grauflecken auf der Laufbahn. Diese Zusammenhänge sind ausführlich in der DE 10 2007 036 856 A1 und der dort angegebenen Literatur beschrieben.

[0006] White etching cracks (WEC) können zu einem Ermüdungsschaden führen, der deutlich früher auftritt als bei einem Antriebselement bei gegebenen Belastungsparametern zu erwarten ist. Metallographisch lassen sich dabei weiße Risse in der Tiefe des Gefüges nachweisen. Die weiße Verfärbung beruht dabei darauf, dass die als weiß erscheinenden Risse nicht der in der Probenpräparation erforderlichen Anätzung unterliegen. Diese Risse können bei weiterer tribologischer Belastung zu Ausbrüchen im Material und zum Versagen des Bauteiles führen. Als Ursache werden mehrere Faktoren wie Schlupf, Schadströme und eindiffundierter Wasserstoff diskutiert.

[0007] Bekanntermaßen treten solche Schäden insbesondere in Lagern von Elektromotoren oder Generatoren von Windkraftanlagen und im Automobilbereich auf (Siehe auch Dissertation H. Surborg, 2014, Otto von Guericke Universität Magdeburg, Shaker Verlag Aachen 2014).

[0008] False Brinelling ist eine Schädigungsform, die bei scheinbar stillstehenden Lagern auftritt. Durch Schwingungen (beispielsweise bei Maschinen aber auch beim Transport mittels Kraftfahrzeugen, Schienenfahrzeugen oder Schiffen) oder elastische Verformungen werden in die Kontaktflächen Mikrobewegungen eingeleitet, welche bereits nach wenigen Lastwechseln zu Schäden führen können. Dies kann zu unruhigem Laufverhalten und zum sofortigen oder frühzeitigen Bauteilversagen führen.

[0009] Grundsätzlich gehören die oben beschriebenen Schädigungsmechanismen durch die entstehenden Risse zu den schwerwiegendsten Materialbeeinträchtigungen.

[0010] Zur Vermeidung dieser Ermüdungsschäden werden in der Praxis üblicherweise folgende Maßnahmen ergriffen:

- Senkung der Kontaktkräfte,
- geeignete Auswahl des Schmiermittels,
- ausreichende Schmiermittelzufuhr,
- günstige Positionierung und Gestaltung der Schmierstellen,
- Vermeidung von Zuständen ohne Schmierung.

[0011] Ferner werden zur Verbesserung der Viskositätseigenschaften in Schmiermitteln unterschiedliche Zusätze verwendet, um die oben genannten Schäden in Wälzlagern, Zahnrädern, Getrieben und dergleichen zu vermeiden oder zumindest zu minimieren.

[0012] Darüber hinaus wurden zur Vermeidung von Ermüdungserscheinungen verschiedene Untersuchungen gemacht, unter anderem wurde versucht, die Schmierwirkung von Schmierstoffen durch Zugabe verschiedener Additive zu verbessern. Es wurden insbesondere Additive untersucht, mit denen die Reibung zwischen den Bauteilen verringert

werden kann oder die eine verbesserte Viskosität aufweisen.

[0013] So beschreibt die DE-OS 1 644 934 Organophosphate als Additive in Schmiermitteln, die als Anti-Ermüdungs-additive zugesetzt werden.

[0014] Die bereits oben genannte DE 10 2007 036 856 A1 offenbart die Zugabe von Polymeren mit Estergruppen, die als Antifatigue-Additive in Schmiermitteln verwendet werden.

[0015] Aus der US 2003/0092585 A1 sind Thiazole als Additive bekannt, die Schädigungen von Oberflächen verhindern können.

[0016] Die EP 1 642 957 A1 betrifft die Verwendung von MoS₂ und Molybdändithiocarbamat, die als Additive in Harnstoffetten für Gelenkwellen Verwendung finden.

[0017] Die oben beschriebenen, aus dem Stand der Technik bekannten Additive, wie Organophosphate und Thiazole, sind als organische Stoffe thermisch nicht stabil. Darüber hinaus können sie unter den Betriebsbedingungen verdampfen oder können als klassische Anti-Wear-Additive vor allem mit den Metalloberflächen reagieren, d. h. sie reagieren überwiegend an den sich berührenden Rauigkeitsspitzen ab, da dort durch die auftretenden Blitztemperaturen ausreichend Energie für eine chemische Reaktion mit der metallischen Reibschicht vorhanden ist. Sie können Ermüdungsschäden deshalb allenfalls untergeordnet entgegenwirken. Festschmierstoffe, wie Molybdändisulfid haben dagegen aufgrund ihrer Dichte die Tendenz, sich aus Ölformulierungen abzusetzen und können außerdem korrosiv wirken. Da die Feststoffteilchen mit Teilchengrößen im Mikrometerbereich eingesetzt werden, kommt es zu einer starken Beeinflussung des Fließverhaltens und einer Viskositätserhöhung sowie zu einem Abweichen vom newtonschen Fließverhalten. Dieses Verhalten verschlechtert die Verfügbarkeit des Additivs im Schmierpalt. REM Untersuchungen an den Oberflächen der metallischen Reibpartner zeigen, dass diese Strukturen Vertiefungen mit Abmessungen deutlich unterhalb 1 µm aufweisen. Diese Vertiefungen sind den Festschmierstoffteilchen mit Größen im Mikrometerbereich nicht zugänglich.

[0018] DE 102011103215 A1 beschreibt die Verwendung einer Zusammensetzung enthaltend oberflächenmodifizierte Nanopartikel und ein Trägermaterial, das auf die Oberflächen von Antriebselementen zur Verhinderung oder Verminderung von Ermüdungsschäden aufgetragen wird. Es wird vermutet, dass der Wirkmechanismus der Nanopartikel darauf beruht, dass sie sich auf der Oberfläche der Antriebselemente anlagern und diese hierdurch glätten. Durch die Einglättung werden die Kontaktoberflächen vergrößert und die Flächenpressung reduziert.

[0019] JP 2006144827 A nennt Zusammensetzungen mit Silica Nanopartikeln zur Unterdrückung von WEC Schäden.

[0020] Nachteilig an den in DE 102011103215 A1 und JP 2006144827 A beschriebenen Zusammensetzungen ist, dass es über die verfügbaren Techniken oftmals schwierig ist, eine ausreichende Belegung der OH Gruppen auf der Oberfläche der Nanoteilchen zu bewirken. Dadurch kann es bei Lagerung zu Stabilitätsproblemen kommen. Darüber hinaus kann der Eintrag von Luft zu einer Schaumbildung führen. Schließlich kann es beim Filtern des Schmierstoffs zu Filtrationsproblemen kommen.

[0021] Ausgehend von dem Stand der Technik ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Schmierstoffzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die auf die Oberflächen von Antriebselementen aufgetragen werden kann, um so Ermüdungserscheinungen wie Graufleckenbildung, False Brinelling und White Etching Cracks zu verhindern, zu verringern oder zu vermeiden, und die die vorgenannten im Stand der Technik auftretenden Nachteile zumindest teilweise ausräumt.

[0022] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Schmierstoffzusammensetzung zum Auftragen auf die Oberfläche von Antriebselementen, wobei die Schmierstoffzusammensetzung ein Basisöl und ein Silasesquioxan enthält. Die Zusammensetzung ist geeignet um Ermüdungserscheinungen im Material von Antriebselementen, wie Graufleckenbildung, False Brinelling und White Etching Cracks zu verhindern, zu verringern oder zu vermeiden. Der positive Einfluss der Schmierstoffzusammensetzung ist dabei überraschend, da Silasesquioxane deutlich kleiner als die in den Druckschriften DE 102011103215 A1 und JP2006144827A beschriebenen Nanopartikel sind und deshalb nicht davon ausgegangen werden konnte, dass sie analog zu diesen Partikeln über eine Oberflächenglättung eine Verringerung der Ermüdungserscheinungen bewirken können.

[0023] In praktischen Versuchen wurde gefunden, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung mit Basisölen der unterschiedlichsten Polaritäten homogen vermischt werden kann, da beispielsweise über die Wahl der Substituenten des Silasesquioxans die Polarität der Zusammensetzung einfach angepasst werden kann. Dazu kommt, dass aufgrund seines Herstellungsprozesses eine ausreichende Absättigung der OH Gruppen des Silasesquioxans gewährleistet werden kann. Ferner wurde gefunden, dass die Verwendung von Silasesquioxan eine hohe Lagerstabilität ermöglicht, sowie, dass es zu keiner Beeinträchtigung des Schaumverhaltens oder der Filtrierbarkeit kommt. In praktischen Versuchen wurde auch gefunden, dass Silasesquioxane die bei Raumtemperatur (20°C) flüssig sind und/oder niedrige Schmelzpunkte (vorzugsweise unter 100°C, DIN EN ISO 11357-2 (Ausgabe: 2014-07)) haben, günstig eingesetzt werden können.

[0024] Silasesquioxane (auch Silasesquisiloxane, Sesquisiloxane oder Silesquioxane genannt) sind Organosiliciumverbindungen und bilden käfigartige Strukturen mit Si-O-Si-Bindungen und tetraedrischen Si-Ecken. Das Silasesquioxan kann in molekularer Form 6 bis 12 Si-Ecken aufweisen und/oder als Oligomer und/oder Polymer vorliegen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind molekulare Silasesquioxane, noch bevorzugter molekulare Silasesquioxane mit 6 bis 12, noch bevorzugter 7 bis 10, insbesondere mit 7 oder 8 Si-Ecken. Dabei ist in einer bevorzugten Ausführungsform jedes Si-

Zentrum an drei Oxogruppen gebunden, die sich wiederum mit anderen Si-Zentren verbinden.

[0025] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Si-Zentren nur anteilig an drei mit anderen Si-Zentren verbundenen Oxogruppen gebunden, und es sind, vorzugsweise drei, Si-Zentren an lediglich zwei mit anderen Si-Zentren verbundenen Oxogruppen gebunden. Die dritte Gruppe ist hier vorzugsweise ein Substituent, noch bevorzugter ein Hydroxysubstituent.

[0026] Die vierte Gruppe am Si ist ebenfalls vorzugsweise ein Substituent, wodurch ein oberflächenmodifiziertes Silasesquioxan erhalten werden kann, welches erfindungsgemäß bevorzugt ist. Geeignete Substituenten sind beispielsweise Alkyl (C1-C20)-, Cycloalkyl (C3-C20)-, Alkenyl (C2-C20)-, Cycloalkenyl (C5-C20)-, Alkynyl (C2-C20)-, Cycloalkynyl (C5-C20)-, Aryl (C6-C18)- oder Heteroarylgruppe, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy (C4-C10)-, Oxiran-Polymer (Polymerisationsgrad mit 4 bis 20 Wiederholungseinheiten)-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxyl-, Alkoxysiloxyl-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy (C2-C20)-, Ester-, Arylether-, Fluoralkyl-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Mercapto-, Nitril-, Amin-, und/oder Phosphingruppe, jeweils substituiert oder unsubstituiert. Dabei kann das Silasesquioxan gleiche Substituenten oder Gemische verschiedener Substituenten aufweisen.

[0027] Bevorzugte Substituenten sind Hydroxy, Alkyl (C4-C10), Aryl (C6-C12), insbesondere Phenyl und Toly, Alkoxy (C4-C10), Alkenyl (C2-C10), Oxiran-Polymer, insbesondere Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol und/oder deren Copolymere (Polymerisationsgrad 4 bis 20, insbesondere 10 bis 15 Wiederholungseinheiten), Epoxy (C2-C10), und/oder Cycloalkyl (C5-C10), jeweils substituiert oder unsubstituiert.

[0028] Besonders bevorzugte Substituenten sind Hydroxy, Alkyl (C4-C10), Phenyl, Toly, Alkoxy (C4-C10), Alkenyl (C2-C10) und/oder Oxiran-Polymer, insbesondere Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder deren Copolymere (Polymerisationsgrad 4 bis 20, insbesondere 10 bis 15 Wiederholungseinheiten), jeweils substituiert oder unsubstituiert.

[0029] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann R zusätzlich funktionale Gruppen, insbesondere Thio- gruppen, Phosphatgruppen einzeln oder in Kombination aufweisen. Die optional vorhandenen Thio- oder Phosphatgruppen können zusätzlich eine Reaktion mit der zu schützenden Metalloberfläche eingehen.

[0030] Erfindungsgemäß kann das Silasesquioxan auch Mischungen von strukturell unterschiedlichen Silasesquioxanen sein.

[0031] Silasesquioxane können beispielsweise durch Hydrolyse von Organotrichlorsilanen synthetisiert werden (idealisiert: $8 \text{RSiCl}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{RSiO}_{3/2}]_8 + 24 \text{HCl}$). Je nach Substituent (R) kann das Äußere des Käfigs weiter modifiziert werden. Wenn $\text{R} = \text{H}$ ist, kann die Si-H-Gruppe einer Hydrosilylierung oder Oxidation zum Silanol unterzogen werden. Überbrückte Poly-Silasesquioxane werden am leichtesten aus Clustern hergestellt, die zwei oder mehr trifunktionelle Silylgruppen enthalten, die an nicht hydrolysierbaren Silicium-Kohlenstoff-Bindungen gebunden sind. Vinyl-substituierte Silasesquioxane können durch die Alkenmetathese verknüpft werden.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Silasesquioxan die chemische Formel $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$ auf mit: $n = 6, 8, 10, 12$; vorzugsweise $n = 8, 10, 12$ und insbesondere 8, wobei R unabhängig voneinander = Alkyl (C1-C20)-, Cycloalkyl (C3-C20)-, Alkenyl (C2-C20)-, Cycloalkenyl (C5-C20)-, Alkynyl (C2-C20)-, Cycloalkynyl (C5-C20)-, Aryl (C6-C18)- oder Heteroarylgruppe, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy (C4-C10)-, Oxiran-Polymer (Polymerisationsgrad mit 4 bis 20 Wiederholungseinheiten)-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxyl-, Alkoxysiloxyl-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy (C2-C20)-, Ester-, Arylether-, Fluoralkyl-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Mercapto-, Nitril-, Amin-, und/oder Phosphingruppe, jeweils substituiert oder unsubstituiert, ist.

[0033] Dabei können die Reste R gleich oder verschieden sein.

[0034] Bevorzugt ist R unabhängig voneinander = Hydroxy, Alkyl (C4-C10), Aryl (C6-C12), insbesondere Phenyl und Toly, Alkoxy (C4-C10), Alkenyl (C2-C10), Oxiran-Polymer, insbesondere Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol und/oder deren Copolymere (Polymerisationsgrad 4 bis 20, insbesondere 10 bis 15 Wiederholungseinheiten), Epoxy (C2-C10), und/oder Cycloalkyl (C5-C10), jeweils substituiert oder unsubstituiert.

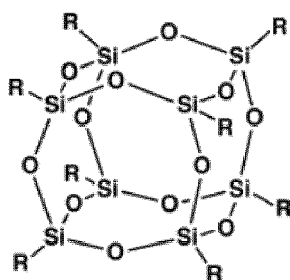
[0035] Besonders bevorzugt ist R unabhängig voneinander = Hydroxy, Alkyl (C4-C10), Phenyl, Toly, Alkoxy (C4-C10), Alkenyl (C2-C10) und/oder Oxiran-Polymer, insbesondere Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder deren Copolymere (Polymerisationsgrad 4 bis 20, insbesondere 10 bis 15 Wiederholungseinheiten), jeweils substituiert oder unsubstituiert.

[0036] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann R zusätzlich funktionale Gruppen, insbesondere Thio- gruppen, Phosphatgruppen einzeln oder in Kombination aufweisen. Die optional vorhandenen Thio- oder Phosphatgruppen können zusätzlich eine Reaktion mit der zu schützenden Metalloberfläche eingehen.

[0037] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Silasesquioxan eine Struktur auf, die von der chemischen Formel $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$ abgeleitet ist, in der eine oder mehrere, vorzugsweise eine, Siliziumeinheit RSi ersetzt ist durch andere Einheiten. Dieses Silasesquioxan weist vorzugsweise die Formel $[\text{RSiO}_{3/2}]_n(\text{R}_2\text{SiO})_3$ auf, wobei die Reste R unabhängig voneinander aus den oben beschriebenen ausgewählt sein können und $n = 2, 4, 6, 8$, vorzugsweise $n = 2, 4, 6$ und insbesondere 4 ist.

[0038] Ebenfalls denkbar ist die Verwendung von überbrückten molekularen Silasesquioxanen.

[0039] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Silasesquioxan ein Silasesquioxan gemäß der Formel (I):

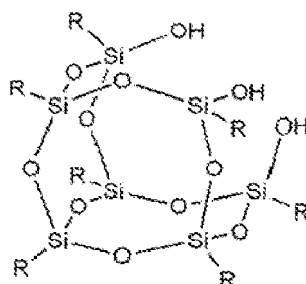


(I)

wobei: R unabhängig voneinander = Oxiran-Polymer, vorzugsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol und/oder deren Copolymere (Polymerisationsgrad mit 4 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15 Wiederholungseinheiten) und insbesondere $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$ und $m = 10$ bis 15, insbesondere 13.3 ist, wobei das Silasesquioxan gegebenenfalls in Form einer Mischung mit anderen Silasesquioxanen vorliegt. Ein derartiges Silasesquioxan ist in Form einer Mischung mit anderen Silasesquioxanen beispielsweise erhältlich unter dem Handelsnamen: PEG POSS® Cage Mixture von Hybrid Plastics.

[0040] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Silasesquioxan ein Silasesquioxan gemäß der obigen Formel (I), wobei: R unabhängig voneinander = Alkyl (C4-C10), Aryl (C6-C12), vorzugsweise isooctyl, isobutyl und/oder Phenyl, insbesondere iso-octyl ist, wobei das Silasesquioxan gegebenenfalls in Form einer Mischung mit anderen Silasesquioxanen vorliegt. Ein derartiges Silasesquioxan ist in Form einer Mischung mit anderen Silasesquioxanen beispielsweise erhältlich unter dem Handelsnamen: Isooctyl POSS® Cage Mixture und Octalsobutyl POSS® von Hybrid Plastics.

[0041] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Silasesquioxan ein Silasesquioxan gemäß der Formel (II):



(II)

wobei R unabhängig voneinander = Alkyl (C4-C10), vorzugsweise iso-octyl ist. Ein derartiges Silasesquioxan ist beispielsweise erhältlich unter dem Handelsnamen: TriSilanollsobutyl POSS® von Hybrid Plastics.

[0042] Es hat sich gezeigt, dass die Schmierstoffzusammensetzung auch Mischungen von strukturell unterschiedlichen Silasesquioxanen enthalten kann.

[0043] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt das Silasesquioxan auf nanoteiligen Trägermaterialien vor, vorzugsweise auf oxydischen Nanoteilchen, insbesondere auf amorphen Siliziumdioxid-Nanopartikeln. Derartige Silasesquioxane sind beispielsweise erhältlich unter dem Handelsnamen POSS® Nanosilica Dispersion von Hybrid Plastics. Vorteilhaft hieran ist die sehr gute Stabilisierung der Nanoteilchen in verschiedenen Medien und die Kombination der beiden unterschiedlichen Teilchengrößen.

[0044] Das Silasesquioxan kann direkt mit dem Basisöl des Schmierstoffs vermischt werden oder in Form einer Vormischung. Im Falle des Einbringens in Form einer Vormischung enthält diese vorteilhafterweise ein Trägermaterial, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mineralölen, synthetischen Kohlenwasserstoffen, darunter besonders bevorzugt Polyalphaolefine (PAO) und Metallocen katalysiertes PAO (m-PAO), Polyglykolen, Estern, Perfluorpolyethern (PFPE), Silikonölen, nativen Ölen und Derivaten von nativen Ölen, aromatenhaltigen Ölen wie Phenylethern, alkylierten Naphtalinen und der Mischungen oben genannter Trägermaterialien. Besonders bevorzugt als Trägermaterial werden Polyglykole, Ester und synthetische Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

[0045] Das Basisöl der Schmierstoffzusammensetzung wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend

aus Polyglykolen, Silikonölen, PFPE, Mineralölen, Estern, synthetischen Kohlenwasserstoffen, darunter besonders bevorzugt PAO, m-PAO, aromatenhaltigen Ölen wie Phenylethern, alkylierten Diphenylethern, alkylierten Naphtalinen, Phenylethern, nativen Ölen und Derivaten von nativen Ölen, und der Mischungen oben genannter Basisöle. Besonders bevorzugt als Basisöl werden Polyglykole, Ester und/oder synthetische Kohlenwasserstoffe, darunter besonders bevorzugt Polyalphaolefine (PAO) und Metallocen katalysiertes PAO (m-PAO), eingesetzt. Besonders bevorzugte Ester sind ausgewählt aus einem Ester einer aliphatischen oder aromatischen Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure (vorzugsweise C₆- bis C₆₀-) mit einem oder in Mischung vorliegenden C₇- bis C₂₂-Alkoholen, aus einem Ester von Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit mit aliphatischen C₇- bis C₂₂-Carbonsäuren, aus C₁₈-Dimersäureestern mit C₇- bis C₂₂-Alkoholen, aus Komplexestern, als Einzelkomponenten oder in beliebiger Mischung.

[0046] Die Schmierstoffzusammensetzung kann darüber hinaus noch weitere übliche Zusätze z.B. Verdicker (Metallseifen, Metallkomplexseifen, Bentonite, Harnstoffe, Silikate, Sulfonate, Polyimide usw.), Festschmierstoffe (PTFE, Metalloxide, Graphit, Bornitrid, Molybdändisulfid usw.) und Additive (Phosphate, Thiophosphate, aromatische Amine, Phenole, Sulfate usw.) enthalten. Bevorzugte Verdicker sind Lithiumseifen, Lithiumkomplexseifen, Harnstoffe, Calciumkomplexseifen, Calciumsulfonatverdicker, Bentonite, Aluminiumkomplexseifen. Besonders bevorzugte Verdicker sind Lithiumseifen, Lithiumkomplexseifen, Aluminiumkomplexseifen, Bentonite und Harnstoffe.

[0047] Die genannten Additive können lösliche Additive sein, insbesondere als Korrosionsschutzmittel, als Mittel zur Reibungsminderung, als Mittel zum Schutz gegen Metalleinflüsse und als UV-Stabilisatoren.

[0048] Für Getriebenanwendungen hat es sich als besonders günstig erwiesen, wenn die Schmierstoffzusammensetzung eine Viskosität von ISO VG 68-680, besonders bevorzugt ISO VG 220-460 aufweist. Dabei sind die bevorzugt eingesetzten Basisöle Polyglykole einerseits und andererseits Mischungen von synthetischen Kohlenwasserstoffen, darunter besonders bevorzugt Mischungen von PAO mit m-PAO, Mischungen von Estern oder Zusammensetzungen, die Mischungen aus synthetischen Kohlenwasserstoffen und Estern als Basisöle aufweisen. Ebenfalls geeignet sind medizinische Weissöle.

[0049] Für fettgeschmierte Anwendungen in Windkraftanlagen hat es sich als besonders günstig erwiesen, wenn die Schmierstoffzusammensetzung eine NLGI Klasse nach DIN 51818 von 0 bis 3, bevorzugt 1 oder 2 aufweist. Dabei weist das Basisöl vorzugsweise eine Viskosität im Bereich 50 bis 460 mm²/sec auf. Bevorzugt verwendete Basisöle sind PAO, m-PAO, Ester und deren Mischungen. Bevorzugte Verdicker sind Lithiumseifen, Lithiumkomplexseifen und Harnstoffe.

[0050] Für Anwendungen im Automotive Bereich hat es sich als besonders günstig erwiesen, wenn die Schmierstoffzusammensetzung eine NLGI Klasse nach DIN 51818 von 1 bis 3 aufweist. Bevorzugt eingesetzte Basisöle sind Mineralöle, PAO, m-PAO, Ester und deren Mischungen. Bevorzugte Verdicker sind Lithiumseifen, Lithiumkomplexseifen, Calciumkomplexseifen und Harnstoffe. Dabei weist das Basisöl vorzugsweise eine Viskosität im Bereich 30-300 mm²/sec, bevorzugt im Bereich 50-200 mm²/sec auf.

[0051] Die Schmierstoffzusammensetzung enthält das Silasesquioxan vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 40 Gew.%, noch bevorzugter von 0,05 bis 20 Gew.%, noch bevorzugter in einer Menge von 0,07 bis 15 Gew.% und insbesondere von 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmierstoffzusammensetzung. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Schmierstoffzusammensetzung das Silasesquioxan in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.%.

[0052] Die Schmierstoffzusammensetzung enthält das Basisöl vorzugsweise in einer Menge von 99,99 bis 50 Gew.%, noch bevorzugter 99 bis 60 Gew.% und insbesondere in einer Menge von 98 bis 65 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmierstoffzusammensetzung.

[0053] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Schmierstoffzusammensetzung Polyglykol als Basisöl in Kombination mit einem Silasesquioxan der Formel $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$ mit: n = 6, 8, 10, 12, vorzugsweise n = 8, 10, 12 und insbesondere 8, wobei R unabhängig voneinander = Oxiran-Polymer, insbesondere Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder deren Copolymere (Polymerisationsgrad 4 bis 20, insbesondere 10 bis 15 Wiederholungseinheiten) ist.

[0054] Ebenfalls denkbar ist die Kombination von Polyglykol als Basisöl mit einem Silasesquioxan der Formel $[\text{RSiO}_{3/2}]_n(\text{R}_2\text{SiO})_3$, mit n = 2, 4, 6, 8, vorzugsweise n = 2, 4, 6 und insbesondere 4, wobei R unabhängig voneinander = Alkyl (C₄-C₁₀), vorzugsweise iso-octyl ist.

[0055] Insbesondere bevorzugt ist die Kombination von Polyglykol als Basisöl mit PEGPOSS® Cage Mixture.

[0056] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Schmierstoffzusammensetzung Ester, Kohlenwasserstoffe, alkylierte Diphenylether als Basisöl in Kombination mit einem Silasesquioxan gemäß der Formel $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$ mit n = 6, 8, 10, 12, vorzugsweise n = 8, 10, 12 und insbesondere 8, wobei: R = Alkyl (C₁-C₂₀)-, oder Aryl (C₆-C₁₈)-, noch bevorzugter iso-octyl, iso-butyl und/oder Phenyl ist.

[0057] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Schmierstoffzusammensetzung Ester, Kohlenwasserstoffe, alkylierte Diphenylether als Basisöl in Kombination mit einem Silasesquioxan gemäß der obigen Formel (I), wobei: R = iso-octyl oder iso-butyl und/oder Phenyl ist. Insbesondere bevorzugt ist die Kombination von Estern, Kohlenwasserstoffen, alkylierten Diphenylethern als Basisöl mit IsooctylPOSS® Cage Mixture, PhenylPOSS®, OctalsobutylPOSS®.

[0058] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält im Allgemeinen Silasesquioxan in einer Menge von 0,01 bis 40 Gew.%, noch bevorzugter von 0,05 bis 20 Gew.%, noch bevorzugter in einer Menge von 0,07 bis 15 Gew.% und insbesondere von 0,1 bis 10 Gew.%; Basisöl in einer Menge von 99,99 bis 50 Gew.%, noch bevorzugter in einer Menge von 99 bis 50 Gew.%, noch bevorzugter in einer Menge von 99 bis 60 Gew.%, insbesondere in einer Menge von 98 bis 65 Gew.%; Verdicker in einer Menge von 3 bis 40 Gew.%, noch bevorzugter in einer Menge von 5 bis 40 Gew.% und insbesondere in einer Menge von 7 bis 25 Gew.% sowie Festschmierstoffe in einer Menge von 0 Gew.% bis 30 Gew.%, noch bevorzugter in einer Menge von 0 bis 20 Gew.% und Additive in einer Menge von 0 Gew.% bis 15 Gew.%, noch bevorzugter in einer Menge von 0 bis 10 Gew.% und insbesondere in einer Menge von 2 bis 10 Gew.%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmierstoffzusammensetzung.

[0059] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Schmierstoffzusammensetzung:

- 5 bis 80 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 80 Gew.%, noch bevorzugter von 20 bis 70 Gew.% und insbesondere von 25 bis 60 Gew.% Polyalkylenglykol, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus statistisch verteilten Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropyleneinheiten und/oder anderer Polyoxyalkylenbausteinen, einem Blockpolymer aus Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropyleneinheiten und/oder anderen Polyoxyalkylenbausteinen, als Basisöl und/oder
- 5 bis 80 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 80 Gew.%, noch bevorzugter von 20 bis 70 Gew.% und insbesondere von 25 bis 60 Gew.% Carbonsäureester als Basisöl und/oder
- 2 bis 80 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 80 Gew.%, noch bevorzugter von 20 bis 70 Gew.% und insbesondere von 25 bis 60 Gew.% Fettalkoholethoxylate als Basisöl,
- mehr als 10 Gew.%, vorzugsweise von 15 bis 85 Gew.%, noch bevorzugter von 20 bis 60 Gew.% und insbesondere von 25 bis 50 Gew.% Wasser,
- 0,01 bis 40 Gew.%, noch bevorzugter von 0,05 bis 20 Gew.%, noch bevorzugter von 0,07 bis 15 Gew.% und/oder von 0,05 bis 5 Gew.% und/oder von 0,1 bis 10 Gew.% Silasesquioxan,

wobei die Mengenangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Schmierstoffzusammensetzung bezogen sind.

[0060] Aufgrund ihres Wasseranteils kann diese Schmierstoffzusammensetzung als wasserbasierte Schmierstoffzusammensetzung angesehen werden.

[0061] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Schmierstoffzusammensetzung als wasserbasierte Getriebeölformulierung vor, mit der bei Durchführung eines FZG-Tests nach DIN ISO 14635-3 die Kraftstufe 12 mit Gesamtverschleiß an Rad und Ritzel von < 150 mg bestanden wird und vorzugsweise bei nachfolgender verlängerter Prüfung von 50 Stunden bei Kraftstufe 10 kein signifikanter Mehrverschleiß generiert wird.

[0062] Bevorzugte Basisöle für die wasserbasierte Schmierstoffzusammensetzung sind wasserlösliche Polyalkylenglykole, wasserlösliche Carbonsäureester und/oder wasserlösliche Fettalkoholethoxylate. Dabei ist unter "wasserlöslich" erfindungsgemäß zu verstehen, dass nach Vermischen der Basisöle mit Wasser (Rühren für 1 Stunde) in einem Konzentrationsverhältnis von mindestens 5 Gew.% Basisöl in Wasser bei Raumtemperatur (25°C) eine transparente Flüssigkeit vorliegt.

[0063] Besonders bevorzugte Carbonsäureester-Basisöle für die wasserbasierte Schmierstoffzusammensetzung sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ethoxylierten Mono- oder Dicarbonsäuren mit einer Kettenlänge von C₄- bis C₄₀- und Ethoxylierungsgraden von 2-15.

[0064] Bevorzugte Fettalkoholethoxylate bestehen aus Fettalkoholen mit Kettenlängen von C₆- bis C₂₂- und einem Ethoxylierungsgrad von größer 3.

[0065] Bevorzugte Additive für die wasserbasierte Schmierstoffzusammensetzung sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- 0,5 bis 20 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.%, schäumende oder nichtschäumende Emulgatoren aus der Klasse der anionischen, nichtionischen oder kationischen Tenside, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen oder aromatischen Ethoxylaten, Carboxylaten, Sulfonaten, Sulfaten oder Ammoniumsalzen,
- 0,5 bis 50 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.%, Frostschutzmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylenglykol, Glycerin oder Ionischen Flüssigkeiten,
- 0,5 bis 20 Gew.%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.%, Korrosionsadditive, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkanolaminen, Phosphorsäure und Carbonsäurederivaten,
- 0,001 bis 2 Gew.%, vorzugsweise von 0,01 bis 1 Gew.%, Additive zur Verhinderung von Schaumbildung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polydimethylsiloxan und Acrylatpolymeren,

- 0,05 bis 10 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.%, wasserlöslicher Fress- und Verschleißschutzmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefel- oder Phosphor-haltigen Verbindungen,
- 0,001 bis 0,5 Gew.%, vorzugsweise von 0,05 bis 0,4 Gew.%, Biozide, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus substituierten Isothiazolinonen und Bronopol,
- und Gemischen hiervon.

[0066] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die wasserbasierte Schmierstoffzusammensetzung 0,5 bis 40 Gew.% Schmierstoffverdicker, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallseifen aus Mono- und/oder Dicarbonsäuren, Harnstoffen, Schichtsilikaten, Festschmierstoffen und Aerosil.

[0067] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Schmierstoffzusammensetzung als Getriebeölsformulierung vor, mit der bei Durchführung eines FZG Graufleckentests C/8.3/60 nach FVA-Information Blatt 54/7 mit Einspritzschmierung die Profilabweichung beim Stufenlauf 7,5 µm und/oder beim Dauerlauf 20 µm nicht überschreitet.

[0068] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zeichnet sich die Schmierstoffzusammensetzung dadurch aus, dass bei Durchführung eines false brinell Tests mittels SNR FEB 2 Prüfgerät bei Raumtemperatur, 8000 N Last, Schwenkwinkel 3° und 24 Hz Schwingfrequenz eine Laufzeit von mindestens 50 h, erreicht wird und der Verschleiß des Antriebselements dabei vorzugsweise unter 100 mg, insbesondere unter 20 mg liegt.

[0069] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zeichnet sich die Schmierstoffzusammensetzung dadurch aus, dass ein Massenverlust des Antriebselements bedingt durch Vibrationen um mindestens 50 %, vorzugsweise von mindestens 90% reduziert und/oder die Zeitdauer bis zum Ausfall mindestens verdoppelt wird.

[0070] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzung zur Behandlung von Oberflächen von Antriebselementen, vorzugsweise von Wälzlager, Getrieben, Gleitlagern und/oder Ketten, insbesondere Wälzlager und Getrieben. Ebenfalls geeignet ist die erfindungsgemäße Schmierstoffzusammensetzung zur Schmierung von Dichtungen an rotierenden Wellen.

[0071] Besonders vorteilhaft ist die Verwendung in Wälzlager, die als Radlager verwendet werden und/oder Getrieben, die einer Vibration ausgesetzt sind. Weiterhin besonders vorteilhaft ist die Verwendung in Hauptlagern, Blattlagern, Verstell-Lagern, Generatorenlagern von Windkraftanlagen. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung in Wälzlager, die in Elektromotoren von elektrisch angetriebenen Fahrzeugen verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung in Wälzlager in Kupplungen, besonders bei Hybridfahrzeugen. Weiterhin besonders vorteilhaft ist die Verwendung in Lagerungen in Nebenaggregaten sowohl in Industrieanlagen als auch in Automobilen. Lagerungen in Nebenaggregaten zeichnen sich dadurch aus, dass die Nebenaggregate in der Regel nicht durchgängig betrieben sondern nur zeitweise zugeschaltet werden und damit Vibrationen auf die still stehenden Lager einwirken. Nebenaggregate in Automobilen werden zudem häufig über Pulley angetrieben. Weiterhin besonders vorteilhaft ist die Verwendung in Gelenken in Automotive Anwendungen wie Gleichlaufgelenken, Azipod-Gelenken, Tripode Gelenken, Fahrwerksgelenken und/oder Kugelgelenken, bei denen ebenfalls Materialermüdung/Ausbrüche als Schadensbild bekannt sind.

[0072] Die oben genannten Antriebselemente sind besonders anfällig für die eingangs beschriebenen Schädigungsmechanismen, so dass die Verwendung von Silasesquioxanen mit ihrem vorteilhaften Einfluss hierauf besonders effizient ist.

[0073] Besonders bevorzugt ist ferner die Behandlung von Oberflächen von Antriebselementen in Maschinen und Förderanlagen, die zur Herstellung von Lebensmitteln verwendet werden, bei denen ein direkter Kontakt der Schmierstoffzusammensetzung mit dem Lebensmittel möglich und eine entsprechende lebensmittelrechtliche Zulassung der Schmierstoffzusammensetzung erforderlich ist (USDA bzw. NSF, Koscher, Halal).

[0074] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Antriebselementen, bevorzugt Wälzlager, Getrieben, Gleitlagern und/oder Ketten, deren Oberflächen mit der erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzung behandelt wurden, in Anlagen und Maschinen zur Herstellung und Förderung von Lebensmitteln, in Windkraftanlagen, in Automobilen, in Pulleylagern, in Schienenfahrzeugen, in Schiffen, in Elektromotoren, Generatoren, Nebenaggregaten, Gelenken.

Verwendete Prüfmethoden:

[0075] Beim SNR-FEB 2 (False-Brinelling Prüfstand der Wälzlagerfirma SNR) wird das Verschleißverhalten von Schmierstoffzusammensetzungen in Wälzlager bei kleinen oszillierenden Abwälz- und Gleitbewegungen mit einer konstanten Last ermittelt. Das Abschaltkriterium des SNR ist der Verschleißweg. Wenn bei einem Lager der Wert über 30 mm steigt, wird automatisch der Lauf beendet oder aber die vorgegebenen Laufzeit wird erreicht. Die Lagertype FAG 51206 wird als Prüflager verwendet. Der entstehende Verschleiß wird nicht über den Verschleißweg sondern durch Wiegen der gereinigten Lagerringe vor und nach dem Versuch ermittelt. Die Rillen der Lagerringe werden komplett mit der zu prüfenden Schmierstoffzusammensetzung befüllt, überschüssiges Fett abgestrichen. Damit ergibt sich in Abhän-

gigkeit von der Dichte eine Menge an Schmierstoffzusammensetzung von ca. 1 g pro Lagerring.

Flender Schaumtest GG-V 425 Rev.1

- 5 **[0076]** Die Prüfvorrichtung besteht aus einem geschlossenen Getriebegehäuse mit Sichtscheibe. Es sind zwei gleichgroße Zahnräder (Außendurchmesser 54 mm) mittig über senkrecht stehenden Wellen angebracht, die in das Prüföl eintauchen, sodass ein Teil der Zahnräder nicht von Öl bedeckt ist. Bei einer Drehzahl von 1450 rpm wird für 5 min das Zahnradpaar angetrieben. Dabei wird sozusagen Luft in das Öl eingemischt. Die Veränderung/Zunahme des Volumens kann über eine Skala, die in dem Sichtfenster eingebracht ist, dokumentiert werden. Grenzwerte der Norm sind: nach 10 1 min Stillstand nach dem Betrieb des Zahnradpaares $\leq 15\%$ und nach 5 min Stillstand $\leq 10\%$ total. Schaumvolumen dürfen nicht überschritten werden.

Viskosität

- 15 **[0077]** Viskositätsmessung (DIN 51562) mittels eines Stabinger Viskosimeters SVM 3000 (Anton Paar).

Schaumtest ASTM D 892

- 20 **[0078]** Bei der Methode werden bei Raumtemperatur, dann bei 94°C und dann wieder bei Raumtemperatur für 1 min Luft mit einem konstanten Volumenstrom über eine eingetauchte Sinterkugel aufgeschäumt. Es wird gemessen a) wieviel Schaum in ml sich bildet und b) wie lange es dauert bis der Schaum sich nach Beenden der Lufteinleitung wieder abgebaut hat. Angabe ist (a,b). Grenzwert: (max. 75 ml/10 min) bei allen 3 Temperatursequenzen dürfen nicht überschritten werden. b wird dabei in der Form x:y min angegeben. Das bedeutet der Schaum hat sich nach x Minuten und 25 y Sekunden aufgelöst.

Graufleckentest

- 30 **[0079]** C/8.3/60 nach FVA-Information Blatt 54/7 mit Einspritzschmierung. Die Grenzwerte der Norm sind: Die Profilabweichung darf beim Stufenlauf 7,5 μm und beim Dauerlauf 20 μm nicht überschreiten. Der Test wurde teilweise auch abweichend bei 90°C und Tauchschmierung durchgeführt.

FZG-Prüfverfahren A/2,8/50 zur Bestimmung von relativer Fresstragfähigkeit und Verschleißverhalten von Getriebe-fließfetten

- 35 **[0080]** Durchführung nach Norm DIN ISO 14635-3 mit Tauchschmierung. Grenzwerte der Norm sind:
Erreichte Kraftstufe = Summe der Schäden (Breite aller Riefen und Fresser) an den aktiven Zahnflanken der 16 Ritzelzähne beträgt mehr als eine Zahnbreite bzw. 20 mm.
[0081] Zusätzlich Auswertung von Verschleiß an Rad und Ritzel.
[0082] Zusätzlich erfolgte hier nach Testende eine verlängerte Prüfung über einen Zeitraum von 50 h bei Kraftstufe 40 10 unter Ermittlung des Verschleißes an Rad und Ritzel.

Filtrationsprüfstand:

- 45 **[0083]** Ein beheizbarer Ölvorratsbehälter (60°C) wird mit ca. 10L Öl befüllt, mit einer regelbaren Pumpe (Firma Vogel Fluidtec GmbH / Durchflusssensor geregelt) wird das Öl im Kreis (6L/min) durch einen Filter mit einer genau definierten Porengröße (Mahle PI 2105 PS 3 μm / Mahle PI 3105 PS 10 μm) gepumpt. Vor und hinter dem Filter wird der Druck durch Sensoren gemessen. Die Anlage schaltet sich ab, wenn hier die Druckdifferenz 2,2 bar überschreitet. Die Versuchsdauer beträgt dabei bis zu 840 h.

50 **Beispiel 1: Prüfung zur Verbesserung des false brinell Schutzes**

- [0084]** Ein Lithiumseifenfett der NLGI Klasse 2 mit Polyglykol Grundöl mit ca. 46 mm²/sec Viskosität bei 40°C und Additivpaket (Korrosion, Oxidationsstabilität, Lasttragfähigkeit, Verschleiss) wurde mit 5,85 % PEGPOSS® Cage Mixture versetzt und mit einem Speedmixer (Fa. Hauschild, Type DAC 700.1 FVZ) homogenisiert (Beispielfett 1). PEGPOSS® Cage Mixture besitzt eine Viskosität von ca. 80 mm²/sec bei 40°C. Um den Verdünnungseffekt auszugleichen wurde ein Vergleichsfett 1 hergestellt, bei dem das Fett 5,85 % eines Polyglykols auf Basis EO:PO ca. 1:1 mit vergleichbarer Viskosität in gleicher Weise verdünnt und homogenisiert wurde. Beide Fette wurden mit dem SNR FEB 2 Prüfstand bei 8000 N Last, einem Schwenkwinkel von 3°, einer Schwingfrequenz von 24 Herz bei 20°C ausgesetzt. Das Beispielfett

EP 4 219 668 A1

1 erreicht die vorgesehene Prüfdauer von 50 h bei geringem Massenverlust der Lager. Das Vergleichsfett 1 dagegen erreicht nach ca. 19 h den maximal zulässigen Verschleiß, der Lauf muss abgebrochen werden.

5		Beispielfett 1, PG Fett, Lithiumseife, PG Grundöl + Verdünnt mit 5,85% PEGPOSS® Cage Mixture	Vergleichsfett 1, PG Fett, Lithiumseife, PG Grundöl + Verdünnt mit 5,85% PG Grundöl
	Verschleiß Lager 1 (mg)	21	95
10	Verschleiß Lager 2 (mg)	0	216
	Prüfdauer	50 h	19 h, 28 min (Abbruch)

Beispiel 2: Wirkung von Silasesquioxan zur Unterdrückung von Graufleckenbildung in einem Esteröl für Getriebe

[0085]

20		Referenzöl 2: Getriebeöl Esterbasis, ISO VG 100 Additivpackage (Korrosion, Schaum, Oxidationsstabilität, Lasttragfähigkeit, Verschleiss)	Referenzöl 2 + 1,3% Isooctyl POSS® Cage Mixture
	Kinematische Viskosität 40°C [mm²/sec]	98	99,3
25	ASTM Schaumtest		
	RT	0 ml / 0 min	0 ml / 0:0 min
	94°C	0 ml / 0 min	0 ml / 0:0 min
	RT	0 ml / 0 min	10 ml/ 0:03 min
30	FZG Graufleckentest, C/8,3/60		
	Stufentest, Änderung Gewicht (mg) nach Kraftstufe 10	24	16
35	Stufentest, Graufleckenfläche (%) nach Kraftstufe 10/400 h	30	20
	Stufentest, Profilformabweichung (µm) nach Kraftstufe 10/400 h	8,8 (fail)	7,3 (pass)
40	Dauertest, Änderung Gewicht (mg) nach Kraftstufe 10/400 h	fail*	35
	Dauertest, Graufleckenfläche (%) nach Kraftstufe 10	fail*	23
45	Dauertest, Profilformabweichung (µm) nach Kraftstufe 10	fail*	10,8 (pass)
	*Ausfall nach 240 h Kraftstufe 10 durch Überschreiten Schadensgrenze, Profilformabweichung > 20 µm		

[0086] Die Ergebnisse zeigen, dass bei dem Getriebeöl auf Esterbasis sich bei Zugabe von IsooctylPOSS® keine Veränderungen bei der kinematischen Viskosität und im Schaumverhalten ergeben. Die Ausbildung der Grauflecken wird dagegen stark unterdrückt, die Zugabe von IsooctylPOSS® Cage Mixture bewirkt, dass der Prüflauf über die ganze Prüfzeit durchgeführt werden kann und die Profilformabweichung deutlich unter den Grenzwerten bleibt.

Beispiel 3: Wirkung von Silasesquioxan zur Verringerung von Schaumbildung und Graufleckigkeit in Polyglykol basierendem Getriebeöl

[0087]

	Referenzöl 3: Getriebeöl Polyglykol, Additivpackage (Korrosion, Oxidationsstabilität, Lasttragfähigkeit, Verschleiss, Schaum) ISO VG 100	Referenzöl 3 + 5,8% PEGPOSS® Cage Mixture
Viskosität 40°C [mm ² /sec]	101	102
ASTM Schaumtest		
RT	10 ml / 0:15 min	0 ml / 0:0 min
94°C	20 ml / 0:15 min	10 ml / 0:0 min
RT	20 ml / 0:25 min	10 ml / 0,03 min
Flender Schaumtest		
Schaum nach 1 min Standzeit (%)	20	0
Schaum nach 5 min Standzeit (%)	19	4
FZG Graufleckentest, C/8,3/90°C Tauchschmierung		
Stufentest, Änderung Gewicht (mg) nach Kraftstufe 10	17	1
Stufentest, Graufleckenfläche (%) nach Kraftstufe 10	10	0
Stufentest, Profilformabweichung (µm) nach Kraftstufe 10	5	4,6
Dauertest, Änderung Gewicht (mg) nach Kraftstufe 10/400 h	11	8
Dauertest, Graufleckenfläche (%) nach Kraftstufe 10/400 h	20	0
Dauertest, Profilformabweichung (µm) nach Kraftstufe 10/400 h	9,6	7

[0088] Durch Zumischen von PEGPOSS® Cage Mixture ergibt sich keine signifikante Veränderung bei Viskosität und ASTM Schaumtest, dagegen ergibt sich eine deutliche Verbesserung beim Flender Schaumtest und das Auftreten von Grauflecken wird nahezu komplett unterdrückt.

Beispiel 4: Filtrierbarkeit von Silasesquioxan enthaltenden Ölen im Vergleich zu SiO₂ Nanoteilchen enthaltenden Ölen

[0089]

5		Referenzöl 4: Getriebeöl PAO/ Ester ISO VG 46 Additivpackage (Korrosion, Oxidationsstabilität, Lasttragfähigkeit, Verschleiss, Schaum)	Referenzöl 4 +1,3 % IsooctylPOSS®	Referenzöl 4 + 0,5 % SiO ₂ Nanoteilchen, Primärpartikel 10 nm, Oberfläche mit Phenyl und Trimethylsilylgruppen belegt
	Viskosität 40°C [mm ² /sec]	46,2	47	47,6
10	Flender Schaumtest, vor Filtrationsprüfung			
	Schaum nach 1 min Standzeit (%)	2	2	2
15	Schaum nach 5 min Standzeit (%)	0	3	2
	Filtrationstest 3 µm Filter			
20	Druckaufbau/Prüfdauer	< 2,2 bar/840 h	< 2,2 bar/840 h	> 2,2 bar/0 h
	Filtrierbarkeit	pass	pass	fail
	Flender Schaumtest, nach Filtrationsprüfung 3 µm			
25	Schaum nach 1 min Standzeit (%)	4	5	nicht bestimmt
	Schaum nach 5 min Standzeit (%)	5	5	nicht bestimmt
	Filtrationstest 10 µm Filter			
30	Druckaufbau/Prüfdauer	nicht bestimmt	< 2,2 bar/760 h	> 2,2 bar/0 h
	Filtrierbarkeit	nicht bestimmt	pass	fail

[0090] Das Referenzöl 4 kann problemlos bei 3 µm filtriert werden. Die Zugabe von IsooctylPOSS® Cage Mixture hat keine Auswirkungen auf die Viskosität und das gute Filtration- und Schaumverhalten.

[0091] Durch Verwendung von SiO₂ Nanoteilchen, die ebenfalls zur Verringerung der Graufleckigkeit eingesetzt werden können, sind für eine wirkungsvolle Filtration dagegen hohe Drücke nötig. Der Anteil an anorganischem SiO_x ist bei den beiden Ölen mit den Silizium enthaltenden Zuschlägen in etwa gleich.

[0092] Auch bei einem größerem Filter mit 10 µm ist es nicht möglich, das SiO₂ enthaltende Öl bei niedrigen Drücken zu filtrieren, es baut sich sofort ein Druck von mehr als 2,2 bar auf, die Prüfung wird abgebrochen. Das IsooctylPOSS® Cage Mixture enthaltende Öl kann dagegen problemlos filtriert werden.

Beispiel 5: Wirkung von Silasesquioxan zur Verringerung von Verschleiß in wasserbasiertem Getriebeöl

[0093]

50		Referenzöl 5: wasserbasiertes Getriebeöl auf Basis Polyglykol (ca. 39 Gew.%), Additivpackage (ca. 21 Gew.% Korrosion, Lasttragfähigkeit/ Verschleiss, Schaum, Biozid), Wasser (ca. 40 Gew.%)	Referenzöl 5 + 1 Gew. % PEGPOSS® Cage Mixture
	Viskosität 40°C	ISO VG 460	ISO VG 460
	FZG DIN ISO 14635-3-A/2,8/50 Tauchschmierung		
55	Erreichte Kraftstufe	12	12
	Gesamtverschleiß nach Kraftstufe 11	188 mg	96 mg

(fortgesetzt)

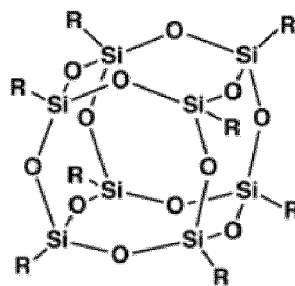
FZG DIN ISO 14635-3-A/2,8/50 Tauchschmierung

5	Gesamtverschleiß nach Kraftstufe 12	231 mg	145 mg
	Zusatzverschleiß nach Kraftstufe 10/50 h	63 mg	7 mg

10 **[0094]** Durch Zumischen von PEGPOSS® Cage Mixture ergibt sich keine signifikante Veränderung bzgl. Viskosität, dagegen ergibt sich eine deutliche Verbesserung beim Verschleißverhalten in Getriebeanwendungen, vor allem bei mäßiger Belastung (Kraftstufe 10).

Patentansprüche

1. Schmierstoffzusammensetzung zum Auftragen auf die Oberfläche von Antriebselementen, wobei die Schmierstoffzusammensetzung ein Basisöl und ein Silasesquioxan enthält.
- 20 2. Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silasesquioxan die chemische Formel $[RSiO_3/2]_n$ aufweist mit: $n = 6, 8, 10, 12$; wobei R unabhängig voneinander = Alkyl (C1-C20)-, Cycloalkyl (C3-C20)-, Alkenyl (C2-C20)-, Cycloalkenyl (C5-C20)-, Alkynyl (C2-C20)-, Cycloalkynyl (C5-C20)-, Aryl (C6-C18)- oder Heteroarylgruppe, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy (C4-C10)-, Oxiran-Polymer (Polymerisationsgrad mit 4 bis 20 Wiederholungseinheiten)-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxo-, Alkoxysiloxo-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy (C2-C20)-, Ester-, Arylether-, Fluoralkyl-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Mercapto-, Nitril-, Amin-, und/oder Phosphingruppe, jeweils substituiert oder unsubstituiert, ist.
- 25 3. Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** R unabhängig voneinander = Hydroxy, Alkyl (C4-C10), Aryl (C6-C12), insbesondere Phenyl und Toly, Alkoxy (C4-C10), Alkenyl (C2-C10), Oxiran-Polymer, insbesondere Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol und/oder deren Copolymere (Polymerisationsgrad mit 4 bis 20, insbesondere 10 bis 15 Wiederholungseinheiten), Epoxy (C2-C10) und/oder Cycloalkyl (C5-C10) ist.
- 30 4. Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** R unabhängig voneinander = Hydroxy, Alkyl (C4-C10), Phenyl, Toly, Alkoxy (C4-C10), Alkenyl (C2-C10) und/oder Oxiran-Polymer, insbesondere Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder deren Copolymere (Polymerisationsgrad mit 4 bis 20, insbesondere 10 bis 15 Wiederholungseinheiten) ist.
- 35 5. Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silasesquioxan die chemische Formel $[RSiO_{3/2}]_n(R_2SiO)_3$ aufweist, mit: $n = 2, 4, 6, 8$, wobei R unabhängig voneinander = Alkyl (C1-C20)-, Cycloalkyl (C3-C20)-, Alkenyl (C2-C20)-, Cycloalkenyl (C5-C20)-, Alkynyl (C2-C20)-, Cycloalkynyl (C5-C20)-, Aryl (C6-C18)- oder Heteroarylgruppe, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy (C4-C10)-, Oxiran-Polymer (Polymerisationsgrad mit 4 bis 20 Wiederholungseinheiten)-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxo-, Alkoxysiloxo-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy (C2-C20)-, Ester-, Arylether-, Fluoralkyl-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Mercapto-, Nitril-, Amin-, und/oder Phosphingruppe, jeweils substituiert oder unsubstituiert, ist.
- 40 6. Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silasesquioxan ein Silasesquioxan gemäß der Formel:
- 45
- 50

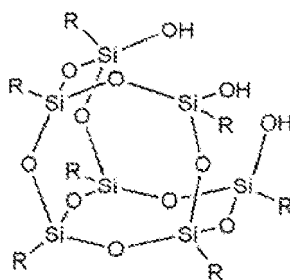


(I)

ist, wobei: R unabhängig voneinander = Oxiran-Polymer, vorzugsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol und/oder deren Copolymere (Polymerisationsgrad mit 4 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15 Wiederholungseinheiten) und insbesondere $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$, und $m = 10$ bis 15 ist, wobei das Silasesquioxan gegebenenfalls in Form einer Mischung mit anderen Silasesquioxanen vorliegt.

7. Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silasesquioxan ein Silasesquioxan gemäß der Formel (I) ist: wobei: R unabhängig voneinander = Alkyl (C4-C10), Aryl (C6-C12), vorzugsweise iso-octyl, iso-butyl und/oder Phenyl ist, wobei das Silasesquioxan gegebenenfalls in Form einer Mischung mit anderen Silasesquioxanen vorliegt.

8. Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silasesquioxan ein Silasesquioxan gemäß der Formel:



(II)

ist, wobei: R unabhängig voneinander = Alkyl (C4-C10) vorzugsweise iso-octyl ist.

9. Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silasesquioxan auf nanoteiligen Trägermaterialien, vorzugsweise auf oxydischen Nanoteilchen, insbesondere auf amorphen Siliziumdioxid Nanopartikeln, vorliegt.

10. Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Basisöl ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyglykolen, Silikonölen, PFPE, Mineralölen, Estern, synthetischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere PAO, m-PAO, aromatenhaltigen Ölen wie Phenylethern, alkylierten Diphenylethern, alkylierten Naphtalinen, Phenylethern, nativen Ölen und Derivaten von nativen Ölen, und Mischungen hiervon.

11. Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schmierstoffzusammensetzung enthält:

- 5 bis 80 Gew.% Polyalkylenglykol, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus statistisch verteilten Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropyleneinheiten und/oder anderer Polyoxyalkylenbausteinen, einem

Blockpolymer aus Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropyleneinheiten und/oder anderen Polyoxyalkylenbausteinen als Basisöl, und/oder

- 5 bis 80 Gew.% Carbonsäureester als Basisöl und/oder

- 2 bis 80 Gew. % Fettalkoholethoxylate als Basisöl,

- mehr als 10 Gew. % Wasser und

- 0,01 bis 40 Gew.% Silasesquioxan,

wobei die Mengenangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Schmierstoffzusammensetzung bezogen sind.

12. Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyalkylenglykol, der Carbonsäureester und/oder das Fettalkoholethoxylat wasserlöslich sind.

13. Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silasesquioxan in einer Menge von 0,01 bis 40 Gew.%, noch bevorzugter von 0,05 bis 20 Gew.%, noch bevorzugter von 0,07 bis 15 Gew.% und insbesondere von 0,1 bis 10 Gew.% enthalten ist, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmierstoffzusammensetzung.

14. Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Polyglykol als Basisöl in Kombination mit einem Silasesquioxan der Formel $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$ mit: $n = 6, 8, 10, 12$, wobei R unabhängig voneinander = Oxiran-Polymer, insbesondere Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, und/oder deren Copolymere (Polymerisationsgrad mit 4 bis 20, insbesondere 10 bis 15 Wiederholungseinheiten) ist, enthalten ist.

15. Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Ester, Kohlenwasserstoffe, alkylierte Diphenylether als Basisöl in Kombination mit einem Silasesquioxan gemäß der Formel $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$ mit $n = 6, 8, 10, 12$; wobei: R unabhängig voneinander = Alkyl (C1 bis C20)-, oder Aryl (C6-C18)-, noch bevorzugter iso-octyl, iso-butyl und/oder Phenyl ist, enthalten sind.

16. Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Silasesquioxan in einer Menge von 0,01 bis 40 Gew.%, noch bevorzugter von 0,05 bis 20 Gew.%, noch bevorzugter in einer Menge von 0,07 bis 15 Gew.% und insbesondere von 0,1 bis 10 Gew.%; Basisöl in einer Menge von 99,99 bis 50 Gew.%, noch bevorzugter von 99 bis 50 Gew.%, noch bevorzugter von 99 bis 60 Gew.% und insbesondere von 98 bis 65 Gew.%; Verdicker in einer Menge von 3 bis 40 Gew.%, bevorzugt von 5 bis 40 Gew.%, und insbesondere von 7 bis 25 Gew.%; sowie Festschmierstoffe in einer Menge von 0 Gew.% bis 30 Gew.%, noch bevorzugter von 0 bis 20 Gew.%; und Additive in einer Menge von 0 Gew.% bis 15 Gew.%, noch bevorzugter von 0 bis 10 Gew.% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.% enthalten sind, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmierstoffzusammensetzung.

17. Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Getriebeölformulierung vorliegt, und dass bei Durchführung eines FZG Graufleckentests C/8.3/60 nach FVA-Information Blatt 54/7 mit Einspritzschmierung die Profilabweichung beim Stufenlauf $7,5 \mu\text{m}$ und/oder beim Dauerlauf $20 \mu\text{m}$ nicht überschreitet.

18. Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei Durchführung eines false brinell Tests mittels SNR FEB 2 Prüfgerät bei Raumtemperatur, 8000 N Last, Schwenkwinkel 3° und 24 Hz Schwingfrequenz eine Laufzeit von mindestens 50 h erreicht wird und der Verschleiß des Antriebselements dabei vorzugsweise unter 100 mg liegt.

19. Verwendung der Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche zur Behandlung von Oberflächen von Antriebselementen, vorzugsweise von Wälzlager, Getrieben, Gleitlagern und/oder Ketten, wobei die Antriebselemente vorzugsweise in Anlagen und Maschinen zur Herstellung und Förderung von Lebensmitteln, in Windkraftanlagen, in Automobilen, in Pulleylagern, in Schienenfahrzeugen, in Schiffen, in Elektromotoren, Generatoren, Nebenaggregaten, Gelenken vorliegen.

20. Verwendung von Antriebselementen, bevorzugt Wälzlager, Getrieben, Gleitlagern und/oder Ketten, deren Oberflächen mit einer Schmierstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 behandelt wurden, in Anlagen und Maschinen zur Herstellung und Förderung von Lebensmitteln, in Windkraftanlagen, in Automobilen, in Pulleylagern, in Schienenfahrzeugen, in Schiffen, in Elektromotoren, Generatoren, Nebenaggregaten, Gelenken.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 16 1458

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	KYEONG-MIN CHOI ET AL: "Synthesis of POSS Derived Organic-Inorganic Hybrid Esters for Insulating Oil Applications", BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 35, Nr. 9, 20. September 2014 (2014-09-20), Seiten 2769-2773, XP055485063, KR ISSN: 0253-2964, DOI: 10.5012/bkcs.2014.35.9.2769 * Abbildung 1 * * Zusammenfassung *	1-5, 7, 17, 18	INV. C10M139/00 C10M125/14
X	US 7 217 683 B1 (BLANSKI RUSTY L [US] ET AL) 15. Mai 2007 (2007-05-15)	1-5, 7-13, 15-20	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C10M C10N
A	* Anspruch 1; Abbildungen 1/2, 2, 3; Tabelle 5 *	14	
X	US 2012/256135 A1 (GREEN PETER F [US] ET AL) 11. Oktober 2012 (2012-10-11) * Ansprüche 1, 3, 8, 14, 15 *	1-3, 10, 13, 15, 16	
X	M. ÖZGÜR SEYDIBEYOGLU ET AL: "Synergistic improvements in the impact strength and % elongation of polyhydroxybutyrate-co-valerate copolymers with functionalized soybean oils and POSS", INTERNATIONAL JOURNAL OF PLASTICS TECHNOLOGY, Bd. 14, Nr. 1, 1. Juni 2010 (2010-06-01), Seiten 1-16, XP055485692, IN ISSN: 0972-656X, DOI: 10.1007/s12588-010-0005-3 * Tabelle 1 *	1-6, 10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 5. Juni 2023	Prüfer Klaes, Daphne
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres 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)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 23 16 1458

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A, D	DE 10 2007 036856 A1 (EVONIK ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE]) 26. Februar 2009 (2009-02-26) * das ganze Dokument *	1-20	
A, D	DE 10 2011 103215 A1 (KLUEBER LUBRICATION [DE]) 6. Dezember 2012 (2012-12-06) * das ganze Dokument *	1-20	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 5. Juni 2023	Prüfer Klaes, Daphne
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres 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 23 16 1458

5 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.

05-06-2023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 7217683 B1	15-05-2007	KEINE	
US 2012256135 A1	11-10-2012	KEINE	
DE 102007036856 A1	26-02-2009	BR PI0815137 A2	03-02-2015
		CA 2695835 A1	12-02-2009
		CN 101815779 A	25-08-2010
		DE 102007036856 A1	26-02-2009
		EP 2176390 A2	21-04-2010
		JP 5641933 B2	17-12-2014
		JP 2010535870 A	25-11-2010
		KR 20100042274 A	23-04-2010
		RU 2010107871 A	20-09-2011
		US 2011237473 A1	29-09-2011
		WO 2009019065 A2	12-02-2009
DE 102011103215 A1	06-12-2012	BR 112013031020 A2	24-04-2018
		CN 103732728 A	16-04-2014
		DE 102011103215 A1	06-12-2012
		DK 2714866 T3	19-09-2016
		EP 2714866 A1	09-04-2014
		ES 2589812 T3	16-11-2016
		JP 5762629 B2	12-08-2015
		JP 2014518932 A	07-08-2014
		KR 20140018976 A	13-02-2014
		US 2014162914 A1	12-06-2014
		WO 2012163468 A1	06-12-2012

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

- DE 102007036856 A1 [0005] [0014]
- DE 1644934 A [0013]
- US 20030092585 A1 [0015]
- EP 1642957 A1 [0016]
- DE 102011103215 A1 [0018] [0020] [0022]
- JP 2006144827 A [0019] [0020] [0022]