

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ³ : C10M 5/20, 7/30; C07C127/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 84/ 03100 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. August 1984 (16.08.84)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE84/00028 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Februar 1984 (01.02.84) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 33 03 442.7 (32) Prioritätsdatum: 2. Februar 1983 (02.02.83) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): OPTIMOL-ÖLWERKE GMBH [DE/DE]; Friedenstrasse 7, D-8000 München 80 (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MATZAT, Norbert [DE/DE]; Strassbergerstr. 85, D-8000 München 40 (DE). SCHREIBER, Hans [DE/DE]; Claude-Lorrain-Str. 37, D-8000 München 90 (DE). (74) Anwalt: WEICKMANN, FINCKE, WEICKMANN, HUBER, LISKA & PRECHTEL; Möhlstrasse 22, D-8000 München 86 (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BE (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), JP, NL (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen.</i>
(54) Title: OIL COMPOSITION, PRODUCTION AND UTILIZATION THEREOF (54) Bezeichnung: SCHMIERFETTZUSAMMENSETZUNG, IHRE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG (57) Abstract An oil composition having as a basic oil a mineral or synthetic oil contains a polycarbamide compound which is the reaction product of an isocyanate with at least three isocyanate groups in the molecule with a long chain aliphatic monoamine as thickener, as well as the usual additives. (57) Zusammenfassung Eine Schmierfettzusammensetzung auf Basis Mineral- oder Syntheseöl als Grundöl enthält eine Polyharnstoffverbindung, welche das Reaktionsprodukt eines Isocyanats mit mindestens 3 Isocyanatgruppen im Molekül mit einem langkettigen alipathischen Monoamin darstellt, als Verdickungsmittel sowie übliche Additive.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	KR	Republik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BE	Belgien	LK	Sri Lanka
BG	Bulgarien	LU	Luxemburg
BR	Brasilien	MC	Monaco
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MG	Madagaskar
CG	Kongo	MR	Mauritanien
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumänien
FI	Finnland	SD	Sudan
FR	Frankreich	SE	Schweden
GA	Gabun	SN	Senegal
GB	Vereinigtes Königreich	SU	Soviet Union
HU	Ungarn	TD	Tschad
JP	Japan	TG	Togo
KP	Demokratische Volksrepublik Korea	US	Vereinigte Staaten von Amerika

B e s c h r e i b u n g

Schmierfettzusammensetzung, ihre Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft eine Schmierfettzusammensetzung auf Basis eines größeren Anteils an Mineral- oder Syntheseöl als Grundöl und eines kleineren Anteils Polyharnstoff als Verdickungsmittel.

Es ist bekannt, -schmierwirksame Mineral- oder Syntheseöle durch Zusatz von Polyharnstoffen so zu verdicken, daß sie die Eigenschaften eines Schmierfettes erhalten. Die in diesen Schmierfetten verwendeten Polyharnstoffe werden durch Umsetzung einer oder mehrerer Monoamino- oder/und Diaminokomponenten, die aliphatisch oder aromatisch sein können, mit Diisocyanaten hergestellt, die ebenfalls aliphatisch oder aromatisch sein können.

Typische Beispiele hierfür finden sich in DE-OS 25 40 470, 26 04 342 und 26 04 343 sowie der Europäischen OS 31 179. Die so erhaltenen Schmierfette werden durch Zusatz von Additiven auf die speziellen Einsatzzwecke des Fettes eingestellt, wobei Hochdruckzusätze, Antiverschleißzusätze und Antioxidantien üblicherweise verwendet werden.

Diese Fette haben sich für viele Zwecke als gut geeignet erwiesen. Insbesondere eignen sie sich für höhere Dauereinsatztemperaturen als die Lithiumfette, mit welchen zwar die meisten Schmierprobleme befriedigend gelöst werden können, jedoch nur bis zu maximalen Einsatztemperaturen in der Gegend von 135 °C. Mit den polyharnstoffhaltigen Schmierfetten konnte diese Temperaturgrenze bis in den Bereich von 150 bis 160 °C gesteigert werden.



Für Anwendungszwecke unter besonders schwierigen Bedingungen reichen jedoch auch die bisher erreichten Dauereinsatztemperaturen noch nicht aus. Eine weitere Steigerung wäre daher erwünscht. Außerdem erwies sich in vielen Fällen die Haltbarkeit der Polyharnstoff-Verdickungsmittel in Gegenwart der erforderlichen Additive, insbesondere wenn es sich um öllösliche Additive handelte, als unbefriedigend.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese Nachteile der bisher bekannten Schmierfette auf Ölbasis mit Polyharnstoffen als Verdickungsmittel zu verringern oder zu beseitigen.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch eine Schmierfettzusammensetzung auf Basis eines größeren Anteils an Mineral- oder Syntheseöl als Grundöl und eines kleineren Anteils einer Polyharnstoffverbindung als Verdickungsmittel sowie üblichen Additiven, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als Polyharnstoff das Reaktionsprodukt eines Isocyanats mit mindestens 3 Isocyanatgruppen im Molekül mit einem langkettigen aliphatischen Monoamin enthält. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyharnstoffe sind vernetzte hochmolekulare Produkte, die mechanisch zerkleinert wurden. Die Aminkomponente besteht vorzugsweise überwiegend aus den Monoaminen mit 16 bis 24 C-Atomen, es können jedoch auch kleinere Anteile von Monoaminen mit kürzeren Ketten bis herab zu 10 C-Atomen enthalten sein, wobei jedoch eine Menge von 10 % des Gesamtamins nicht überschritten werden sollte. Ebenso können kleine Mengen an Diaminen zugegeben sein, wobei eine Menge von etwa 5 % nicht überschritten werden sollte.



Unter der Bezeichnung "langkettiges aliphatisches Monoamin" werden Verbindungen mit mehr als 14 C-Atomen, vorzugsweise solche mit 16 bis 24 C-Atomen und Gemische davon verstanden. Längerkettige Monoamine sind zwar technisch ebenfalls brauchbar für die Erfindung, derzeit aber wirtschaftlich nur schwer erhältlich.

Das Monoamin kann ein gesättigtes Fettamin sein oder eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Es kommen sowohl geradkettige, verzweigte als auch cyclische aliphatische Amine in Betracht. Besonders bevorzugt werden bei einfach ungesättigten Fettaminen solche mit 16 bis 20 C-Atomen, noch mehr bevorzugt ein Alkenylamin mit 18 C-Atomen (Oleylamin), einerseits sowie bei gesättigten aliphatischen Alkylaminen solche mit 18 bis 24 C-Atomen, noch mehr bevorzugt mit 20 bis 22 C-Atomen, andererseits. Jede dieser bevorzugten Ausführungsformen des Polyharnstoffs weist besondere Eigenschaften hinsichtlich der Verträglichkeit mit Additiven auf.

Hierauf wird weiter unten noch näher eingegangen.

Als Isocyanatkomponente mit mindestens 3 Isocyanatgruppen im Molekül kommen die handelsüblichen Verbindungen, wie sie beispielsweise als Desmodur-Marken der Firma Bayer AG, Hylene - Marken der Firma DuPont, Mondur-Marken der Firma Mobay Chem. Corp. oder Nacconate der Firma Allied Chem. & Dye Corp. bekannt sind. Bevorzugt werden Triisocyanate, jedoch können auch Tetraisocyanate und noch höhere Polyisocyanate verwendet werden, zweckmäßig im Gemisch mit Triisocyanaten. Sie werden im Rahmen der Erfindung nachstehend alle als "Polyisocyanate" bezeichnet. Es können sowohl aliphatische Polyisocyanate, wie beispielsweise Desmodur N, welches



Tri-, Tetra- und höhere Polyisocyanate enthält, als auch aromatische Polyisocyanate, wie beispielsweise Desmodur R, verwendet werden. Letzteres, bei dem es sich chemisch um p,p',p"-Triphenylmethantriisocyanat in Form einer 20%igen Lösung in Methylenchlorid handelt, erwies sich als besonders gut geeignet im Rahmen der Erfindung. Die Eignung eines speziellen Polyisocyanats im Rahmen der Erfindung kann im übrigen durch einfache Vorversuche leicht festgestellt werden.

Die erfindungsgemäße Schmierfettzusammensetzung enthält den Polyharnstoff in einer zur Erzielung der gewünschten Verdickungswirkung ausreichenden Menge. Gute Ergebnisse werden im allgemeinen bei Zusätzen zwischen 3 und 45 Gew.-% Polyharnstoff, bezogen auf das Grundöl, erhalten. Die besten Ergebnisse werden im allgemeinen bei Mengen zwischen 8 und 15 % erhalten.

Als Grundöl kommen, wie erwähnt, Mineralöl und Syntheseöl in Betracht. Bevorzugt werden naphthenbasierte Grundöle. Es können aber auch paraffinbasierte Grundöle verwendet werden. Im letzteren Fall werden vorzugsweise Polyharnstoffe als Verdickungsmittel eingesetzt, bei denen die Monoaminkomponente möglichst langkettig ist im Rahmen des von der Erfindung gelehrtten Bereiches.

Bei den synthetischen Grundölen erwiesen sich alle üblichen Klassen als prinzipiell geeignet, auch wenn hinsichtlich der Kombination mit dem Polyharnstoffharz einzelne Glieder der jeweiligen Gruppen bessere Ergebnisse als andere liefern. Typische Beispiele für geeignete Syntheseöle sind Polyalphaolefine, Glykole, Ester, Alkylbenzole und in organischen Lösungsmitteln lösliche Silikonöle.



Die erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzungen können sowohl öllösliche als auch nicht öllösliche Additive enthalten, um beispielsweise die Hochdruckeigenschaften, das Verschleißverhalten und die Oxidationsbeständigkeit zu verbessern. Diese Schmierstoffadditive sind dem Fachmann bekannt und bedürfen hier keiner näheren Erläuterung, soweit nicht besondere Gesichtspunkte im Zusammenhang mit den verschiedenen möglichen Abwandlungsformen des erfindungsgemäß eingesetzten Polyharnstoffs zu beachten sind.

Als Feststoffadditive mit hochdruck- oder/und antiverschleißverbessernden Eigenschaften kommen vor allem Graphit und die schmierwirksamen Metallsulfide allein oder in Kombination mit Wirkungsverstärkern in Betracht. Unter diesen wiederum werden Graphit und Molybdändisulfid und deren Gemische im Rahmen der Erfindung bevorzugt. Geeignete Wirkungsverstärker sind z. B. Metalloxide, -hydroxyde, -phosphate oder -fluoride. Diese nicht öllöslichen Additive eignen sich besonders in Kombination mit Polyharnstoffen, deren Monoaminkomponente im längerkettigen Bereich, also zwischen etwa 18 bis 24 C-Atomen, vorzugsweise 20 bis 22 C-Atomen, liegt. Sie können jedoch bei sämtlichen im Rahmen der Erfindung einzusetzenden Polyharnstoffen Verwendung finden. Die Menge dieser nicht öllöslichen Additive liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Fettzusammensetzung, besonders bevorzugt wird ein Zusatz von 2 bis 6 %. Werden die angegebenen Mengen überschritten, so erhält man keine Verbesserung der Eigenschaften, die den erhöhten Kosten adäquat wäre, bei einer Unterschreitung der Grenzwerte



werden die angestrebten Eigenschaften nicht mehr erhalten. Unter den Gesichtspunkten möglichst guter Dauerstandfestigkeit, Reibungseigenschaften und akzeptablem Preis werden mit 2 bis 4 % Zusatz an nicht öllöslichem Additiv und überlicherweise öllöslichem Antioxidans besonders befriedigende Ergebnisse erhalten.

Ein besonderer Vorzug der erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzung besteht jedoch in der ausgezeichneten Verträglichkeit mit öllöslichen Additiven, insbesondere auch öllöslichen Hochdruck- und Antiverschleißadditiven. Bei den bisher bekannten Schmierfetten mit Polyharnstoffzusätzen als Verdickungsmittel erwiesen sich die hochwirksamen öllöslichen Hochdruck- und Antiverschleißzusätze als ungeeignet, da sie zu einem raschen Abbau der Polyharnstoffe führten, welche mit Diisocyanaten hergestellt wurden. In dieser Hinsicht unbedenkliche öllösliche Additive ergaben nur unbefriedigende Eigenschaften der Schmierfettzusammensetzung. Bei der erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzung dagegen können auch die besonders wirksamen öllöslichen Additive eingesetzt werden, ohne daß sich im Dauerbetrieb negative Einwirkungen auf die Polyharnstoffkomponente zeigen. Bei den öllöslichen Additiven werden die Phosphor und Schwefel enthaltenden Verbindungen, sowie die in jüngerer Zeit bekannt gewordenen Austauschprodukte für geschwefeltes Sperröl bevorzugt. Besonders gute Eigenschaften werden mit den aus der DE-AS 1954452 bekannten Additivkombinationen erzielt.

Für diese öllöslichen Additive haben sich besonders diejenigen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzung als geeignet erwiesen, bei



denen die Aminkomponente des Polyharnstoffs ungesättigt ist und im unteren Bereich der in Betracht kommenden Kettenlänge liegt. Besonders bevorzugt wird in diesem Zusammenhang ein Alkenylamin mit 18 C-Atomen, wie Oleylamin.

Die öllöslichen Additive werden im allgemeinen in Mengen zwischen 3 und 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Schmierfettzusammensetzung, verwendet. Bevorzugt wird ein Zusatz zwischen etwa 5 und 12 Gew.-%.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung der oben näher beschriebenen Schmierfettzusammensetzung. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein langkettiges aliphatisches Monoamin oder ein Gemisch solcher Amine im Grundöl auflöst, Polyisocyanat zugibt, das Gemisch auf eine Temperatur von mindestens 160 °C erhitzt, bis eine Gelierung eintritt, das gelierte Produkt mechanisch fein zerkleinert und die Additive und gegebenenfalls weiteres Grundöl zusetzt.

Das Verfahren geht aus von dem Mineral- oder Syntheseöl oder Gemisch derartiger Öle, welches als Grundöl für die Schmierfettzusammensetzung verwendet werden soll. Handelt es sich um eine Mischung von Ölen, so kann das Verfahren auch nur mit einer Ölkomponente durchgeführt und die weitere Ölkomponente erst später zugesetzt werden. Ebenso ist es möglich, beim Verfahren von einem kleineren Anteil an Grundöl auszugehen, als für die angestrebte Zusammensetzung hinsichtlich der Polyharnstoffmenge benötigt wird. Die Ölmenge muß lediglich ausreichen, um das Amin vollständig aufzulösen.



Das aliphatische Monoamin bzw. Gemisch davon wird zweckmäßig in geschmolzenem Zustand in das Grundöl eingebracht, um die Auflösung zu erleichtern, wobei durch Rühren und Erwärmen die Auflösung erleichtert werden kann. Danach oder gleichzeitig wird eine geeignete Menge des ausgewählten Triisocyanats zugesetzt. Geeignet sind im allgemeinen Mengen, bei welchen 1/2 bis 4 Isocyanatgruppen pro Amingruppe zur Verfügung stehen. In speziellen Fällen können diese Verhältnisse aber auch über- oder unterschritten werden.

Das erhaltene Gemisch wird aufgeheizt bis mehrere erkennbare Reaktionsstufen durchlaufen werden und schließlich eine Gelierung auftritt. Die erforderliche Temperatur hängt von den verwendeten Reaktionskomponenten und gegebenenfalls vorhandenen Zusätzen ab und liegt in der Regel über 160 °C, bevorzugt über 200 °C. Eine Erhitzung über 240 °C ist im allgemeinen nicht erforderlich, kann jedoch angewendet werden.

Die gelierte Masse wird anschließend mechanisch zerkleinert, wobei die bekannten Zerkleinerungsmethoden und -vorrichtungen angewendet werden können. Zweckmäßig wird das Gel in einer Kolloidmühle fein zermahlen. Anschließend werden die Additive zugesetzt, sowie gegebenenfalls die restliche Menge an Grundöl.

Als Amin wird für das Verfahren Oleylamin oder ein gesättigtes Alkylamin bzw. Alkylamingemisch mit 20 bis 22 C-Atomen bevorzugt. Hinsichtlich des bevorzugten Polyisocyanats gilt das oben Ausgeführte.

Die erfindungsgemäße Schmierfettzusammensetzung zeichnet sich durch eine verbesserte mechanische Stabilität, insbesondere in Kombination mit öllöslichen Additiven,



d. h. öllöslichen Hochdruck- und Antiverschleißzusätzen aus. Bisher konnten jedoch zufriedenstellende Schmierfette auf Schmierölbasis mit Polyharnstoff als Verdickungsmittel mit guten Hochdruckeigenschaften nur bei Verwendung nicht öllöslicher Hochdruckadditive erhalten werden.

Die erfindungsgemäße Schmierfettzusammensetzung ist hinsichtlich der erzielbaren Hochdruckeigenschaften und der Verschleißfestigkeit sogar den besten bekannten Lithiumfetten überlegen und läßt gleichzeitig eine Erhöhung der Dauereinsatztemperatur, die bei Lithiumfetten im Bereich von 80 bis 110 °C und kurzzeitig bis 135 °C liegt, auf eine Dauereinsatztemperatur von 150 bis 160 °C, kurzzeitig noch darüber hinaus, zu. Dies entspricht einer ganz wesentlichen Verbesserung von Lebensdauer und Temperaturfestigkeit. Die erfindungsgemäße Schmierfettzusammensetzung ist aber auch im niedrigen Temperaturbereich bis erheblich unter minus 30 °C herab den besten handelsüblichen Schmierfetten nicht unterlegen. Sie weist damit eine Kombination von Eigenschaften auf, die bisher bei handelsüblichen Produkten nicht bekannt geworden ist.

Beispielsweise werden mit den besten bekannten Lithiumfetten bei besonders schwierigen Bedingungen, wie sie beispielsweise in homokinetischen Gelenken vorliegen und in Gelenkwellenprüfständen simuliert werden, 20 bis 25 Millionen Überrollungen bei 50 °C erreicht. Mit den erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzungen können auf derartigen Gelenkwellenprüfständen noch bei Temperaturen von 150 bis 160 °C mindestens 30 Millionen Überrollungen erzielt werden.



Die erfindungsgemäß erreichten verbesserten Eigenschaften lassen sich durch Fig. 1 der beigefügten Zeichnung veranschaulichen.

Fig. 1 zeigt ein Prüfblatt, welches mit der erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzung von Beispiel 1 auf dem handelsüblichen, von der Anmelderin vertriebenen Schmiermittelprüfgerät SRV, welches in ant "antriebstechnik 19 (1980) Nr. 1 - 2

beschrieben ist, erhalten wurde. Die Schmiermittelzusammensetzung wurde bei den angegebenen Betriebsbedingungen einer von 50 auf 1000 Newton steigenden Belastung unterworfen, ohne daß dabei die Schmierwirksamkeit zusammenbrach. Dies bedeutet, daß die Fließgrenze des Metalls in den Oberflächenrauigkeiten erreicht wird, ohne daß die Schmierwirkung der erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzung verlorenggeht.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

Beispiel 1

4000 g naphthenbasisches Grundöl von 100 Centistoke bei 40 °C, Viskositätsindex ca. 45, werden mit 400 g gesättigtem Monofettamin mit 20 bis 22 C-Atomen in geschmolzenem Zustand gemischt und mit 1200 g einer 20%igen Lösung von p,p',p"-Triphenylmethantriisocyanat in Methylenchlorid versetzt, unter Rühren erhitzt, bis das Methylenchlorid abgedampft ist und dann weiter erhitzt, bis 240 °C erreicht sind. Sobald die Mischung geliert ist, wird sie abgekühlt, zerkleinert und in einer Kolloidmühle fein gemahlen. Man erhält so ein Grundfett, welches der Penetrationsklasse 3 nach DIN 51818 zuzurechnen ist.



Dem so hergestellten Grundfett werden dann 2,5 Gew.-% einer Mischung von Graphit und Molybdändisulfid und 0,5 % eines handelsüblichen öllöslichen Antioxidans zugesetzt.

Das so erhaltene Schmierfett wird im SRV-Gerät getestet. Die Ergebnisse sind in dem als Fig. 2 beigefügten Testblatt 7922 wiedergegeben. Man erkennt, daß bei einer Belastung von 400 Newton und 80 °C nach eineinhalb Stunden Laufdauer ein Reibwert zwischen 0,093 und 0,110 μ erreicht wird. Der Durchmesser der Verschleißkugel beträgt 0,95 mm. Das Profilogramm der Oberfläche an der Reibstelle zeigt einen sehr guten geradlinigen Verlauf.

Der Versuch wird mit dem gleichen Grundfett, jedoch ohne Additive wiederholt. Die Ergebnisse zeigt das in Fig. 3 gezeigte SRV-Testblatt 7650. Danach war bei einer Belastung von 300 Newton und 50 °C nach 2 Stunden Testdauer die Schmierwirkung zusammengebrochen und ein Fresser entstanden. Der Durchmesser der Verschleißkugel betrug 1,35 mm, die Profiltiefe an der Reibstelle 12,0 μ m im Vergleich zu 1,0 μ m beim additivierten Produkt. Das Profilogramm zeigt übermäßigen Verschleiß bis zum Fressen.

Beispiel 2

Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben verfahren, anstelle eines gesättigten Monofettamins mit 20 bis 22 C-Atomen wurde jedoch eine äquivalente Menge an einfach ungesättigtem C18-Alkenylamin (Oleylamin) verwendet.



Als Additiv wurde ein öllösliches Additiv gemäß DE-AS 19 54 452 zugesetzt, welches Pb- und Mo-Dialkyldithiophosphat, eine metallfreie Schwefel-Phosphor-Verbindung und ein Epoxyd eines Esters einer ungesättigten Fettsäure mit einem Alkanol enthielt.

Die Ergebnisse des SRV-Tests zeigt Fig. 4 der Zeichnung in Form des Testblattes 8286. Man erkennt daraus, daß bei einer Belastung von 300 Newton ein Reibwert von $0,030 \mu$ erreicht wird und der Durchmesser der Verschleißkugel nur noch 0,65 mm beträgt. Die Einlaufzeit bis zum Erreichen des niedrigen Reibwertes ist kurz, das Profilogramm zeigt sehr guten Verlauf.

Beispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 2 wird wiederholt, jedoch werden anstelle der öllöslichen Additive die Additive des Beispiels 1 in der dort angegebenen Menge zugesetzt. Die Ergebnisse des Tests auf dem SRV-Gerät zeigt Fig. 5 der Zeichnung in Form des Testblattes 8254. Der minimale Reibwert beträgt $0,085 \mu$, der Durchmesser der Verschleißkugel 0,50 mm bei 300 Newton Belastung.

Beispiel 4

Wie im Beispiel 1 beschrieben, wurde ein Schmierfett hergestellt, jedoch wurden statt 800 g Isocyanatlösung 1200 g und statt 0,5 % Antioxidanz 3 % eingesetzt.



Das so erhaltene Schmierfett wurde auf einem Gelenkwellenprüfstand untersucht. Hierzu wurde das Gelenk auf 75 °C Umgebungstemperatur aufgeheizt und dann bei 1200 Umdrehungen, 8 ° Beugewinkel und 320 Nm belastet. Bei einer Bewertungsskala von 1 bis 6, in der 1 den besten und 6 den schlechtesten Wert darstellt, ergab sich mit dem besten auf dem Markt erhältlichen Serienfett auf Lithiumseifenbasis eine Bewertung von 4,3 $\pm$ 1 und eine Außentemperatur von 103 $\pm$ 10 °C, was einer Gelenkinnentemperatur von 105 bis 130 °C entspricht.

Mit dem erfindungsgemäßen Fett wurde unter gleichen Bedingungen eine Bewertung von 3,0 $\pm$ 1 und eine Außentemperatur von 95 $\pm$ 10 °C erzielt. Alleine durch die Temperaturherabsetzung läßt sich somit beim erfindungsgemäßen Schmierfett eine Verdoppelung der Gelenklebensdauer erwarten ganz abgesehen davon, daß das Serienfett an der Grenze seiner Dauertemperatur-Standfestigkeit arbeitet, während das erfindungsgemäße Fett weit unterhalb eines solchen Grenzwertes liegt und damit eine große Sicherheitsreserve bietet.



P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Schmierfettzusammensetzung auf Basis eines größeren Anteils an Mineral- oder Syntheseöl als Grundöl und eines kleineren Anteils einer Polyharnstoffverbindung als Verdickungsmittel sowie üblichen Additiven, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie als Polyharnstoff das Reaktionsprodukt eines Isocyanats mit mindestens 3 Isocyanatgruppen im Molekül mit einem langkettigen aliphatischen Monoamin enthält.
2. Schmierfettzusammensetzung nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie 3 bis 45 Gew.-% Polyharnstoff, bezogen auf das Grundöl, enthält.
3. Schmierfettzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Polyharnstoff auf Triphenylmethantriisocyanat basiert.
4. Schmierfettzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie einen Polyharnstoff mit einem Alkenylamin mit 18 C-Atomen als Aminkomponente enthält.
5. Schmierfettzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie einen Polyharnstoff mit einem gesättigten C20- bis C22-Alkylamin als Aminkomponente enthält.



6. Schmierfettzusammensetzung nach Anspruch 4 oder 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß sie öllösliche Hochdruck- oder/und Antiverschleiß-
zusätze enthält.
7. Schmierfettzusammensetzung nach Anspruch 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß sie 3 bis 20 Gew.-% Additive enthält.
8. Schmierfettzusammensetzung nach Anspruch 4 oder 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß sie nicht öllösliche Hochdruck- bzw. Antiver-
schleißzusätze enthält.
9. Schmierfettzusammensetzung nach Anspruch 8,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß sie Graphit oder/und ein schmierwirksames
Metallsulfid als Hochdruck- bzw. Antiverschleißzu-
satz enthält.
10. Schmierfettzusammensetzung nach Anspruch 8 oder 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß sie 0,5 bis 10 Gew.-% Additive enthält.
11. Schmierfettzusammensetzung nach einem der vorher-
gehenden Ansprüche, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß sie 2 bis 6
Gew.-% nicht öllösliche Additive oder 3 bis 12
Gew.-% öllösliche Additive enthält.
12. Verfahren zur Herstellung einer Schmierfettzusam-
mensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß man ein langkettiges aliphatisches Amin oder



ein Gemisch solcher Amine im Grundöl auflöst, Isocyanat mit mindestens 3 Isocyanatgruppen im Molekül zugibt, das Gemisch auf eine solche Temperatur von mindestens 160 °C erhitzt, daß eine Gelierung eintritt, das gelierte Produkt mechanisch fein zerkleinert und die Additive und gegebenenfalls weiteres Grundöl zusetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß man 1/2 bis
4 Äquivalente Isocyanatgruppen pro Amingruppe zu-
setzt.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß man als Amin Oleylamin oder ein gesättigtes
Alkylamin bzw. Alkylamingemisch mit 20 bis 22
C-Atomen verwendet.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß man als Triisocyanat Triphenylmethantriiso-
cyanat verwendet.
16. Verwendung einer Schmierfettzusammensetzung nach
den Ansprüchen 1 bis 11 in homokinetischen Gelenken.



GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 06 August 1984 (06.08.84) eingegangen;
ursprünglicher Anspruch 1 geändert; Ansprüche 2-16 unverändert]

1. Schmierfettzusammensetzung auf Basis eines größeren Anteils an Mineral- oder Syntheseöl als Grundöl und eines kleineren Anteils einer Polyharnstoffverbindung als Verdickungsmittel sowie üblichen Additiven, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie als Polyharnstoff das Reaktionsprodukt eines Isocyanats mit mindestens 3 Isocyanatgruppen im Molekül mit einem langkettigen, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Monoamin enthält.

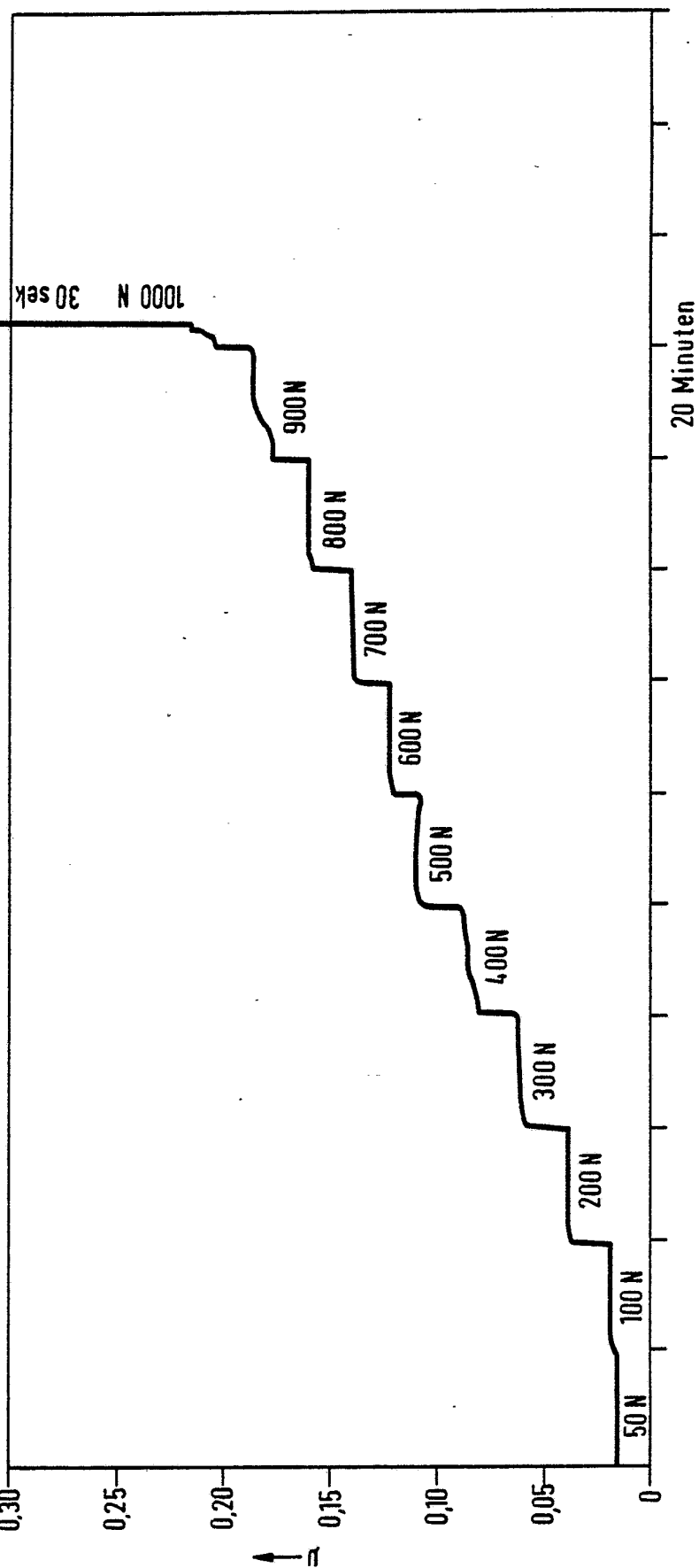


FIG.1

Prüfkörper:
Punkt: Kugel $\varnothing$ 17,5 mm

SRV Test Nr: 7917 Produkt:

Belastung	50/1000	N
Amplitude	1200	μm
Frequenz	50	Hz
Gesamttriebweg		m
Temperatur	80	$^{\circ}\text{C}$
Testdauer		h



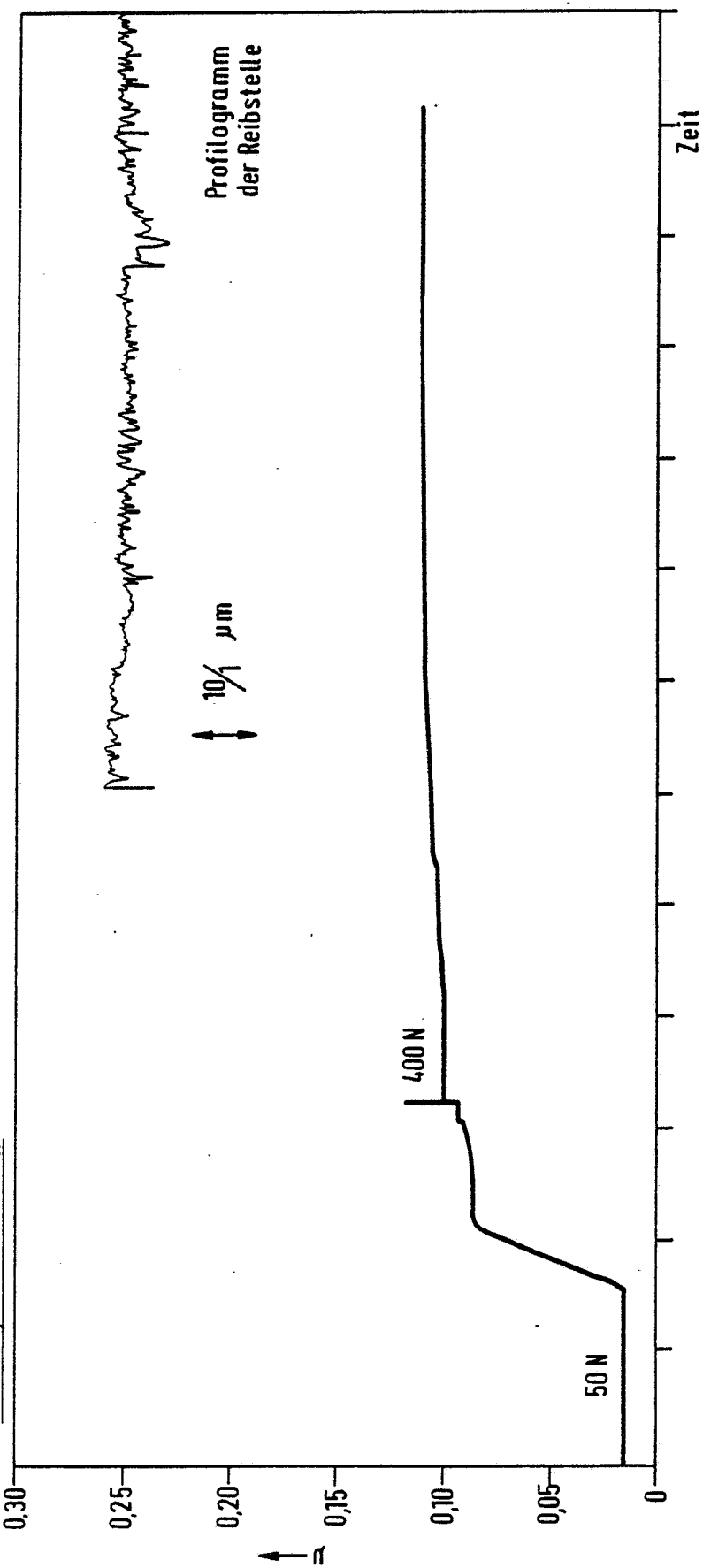
SRV Test Nr: 7922

Ergebnis:

Belastung 50/400 N
 Amplitude 1200 μm
 Frequenz 50 Hz
 Gesamtreibweg 648 m
 Temperatur 80 °C
 Testdauer 15 h

Prüfkörper:
 Punkt: Kugel $\varnothing$ 10 mm

FIG. 2



SRV Test Nr. 7650 Produkt:

Datum 26. Okt. 1981

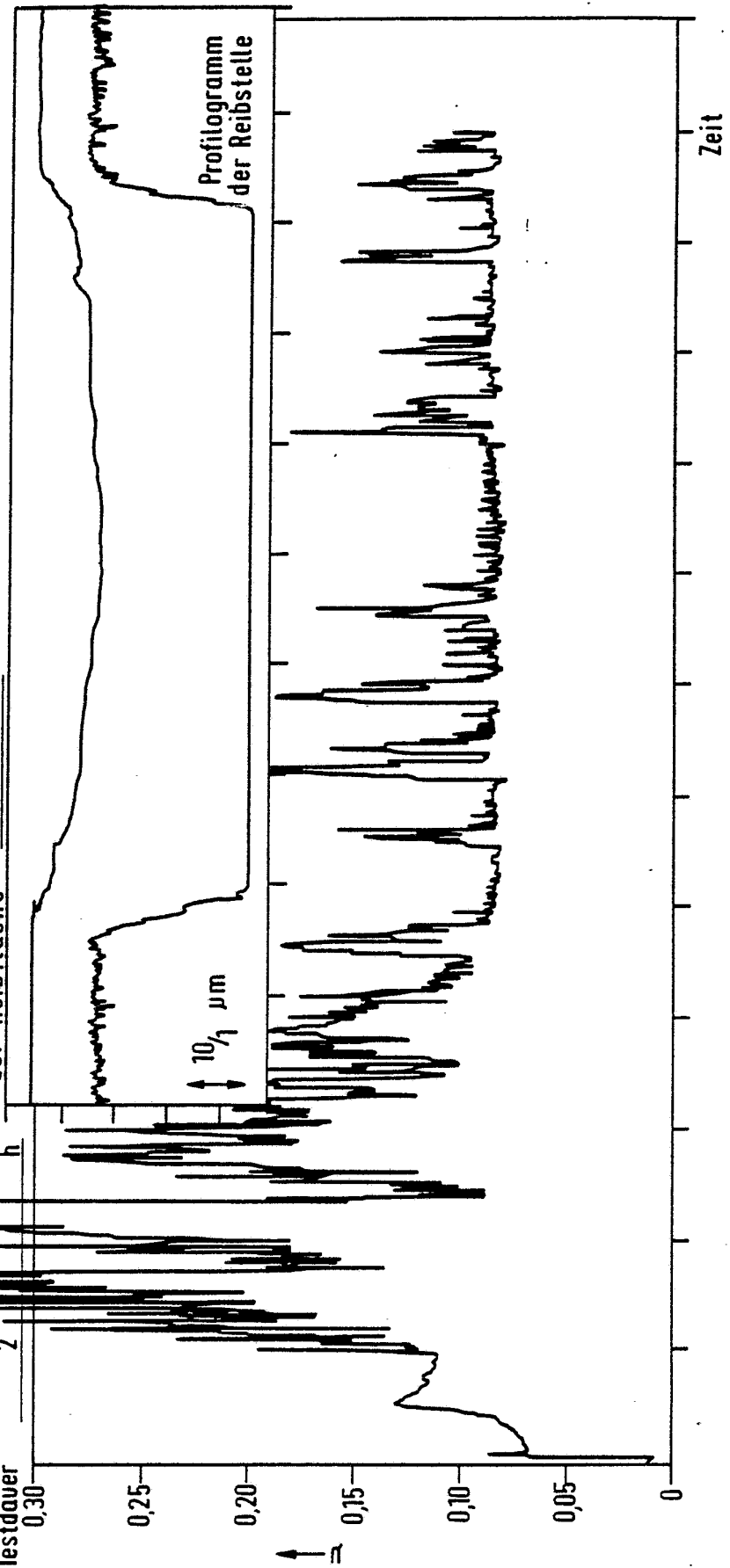
Ergebnis:

Prüfkörper:

Punkt: Kugel $\varnothing$ 10 mm

FIG. 3

Prüfmodus			
Belastung	300	N	
Amplitude	1000	μm	
Frequenz	50	Hz	
Gesamtreibweg	720	m	
Temperatur	50	$^{\circ}\text{C}$	
Testdauer	2	h	
Reibwert min μ	0,068		
max μ	Fresser		
Profiltiefe P_t	12,0	μm	
Mittenrauhwert W_t		μm	
Verschleiß $\varnothing$ Kugel	1,35	mm	
Optische Beurteilung der Reibfläche		o/o	



SRV Test Nr: 8286 Produkt:

19. Juli 1982

Ergebnis:

Datum

Prüfmodus

Belastung

Amplitude

Frequenz

Gesamtreibweg

Temperatur

Testdauer

Reibwert min μ max μ Profiltiefe P_t

Mittenrauhwert

Verschleiß ϕ Kugel

Optische Beurteilung

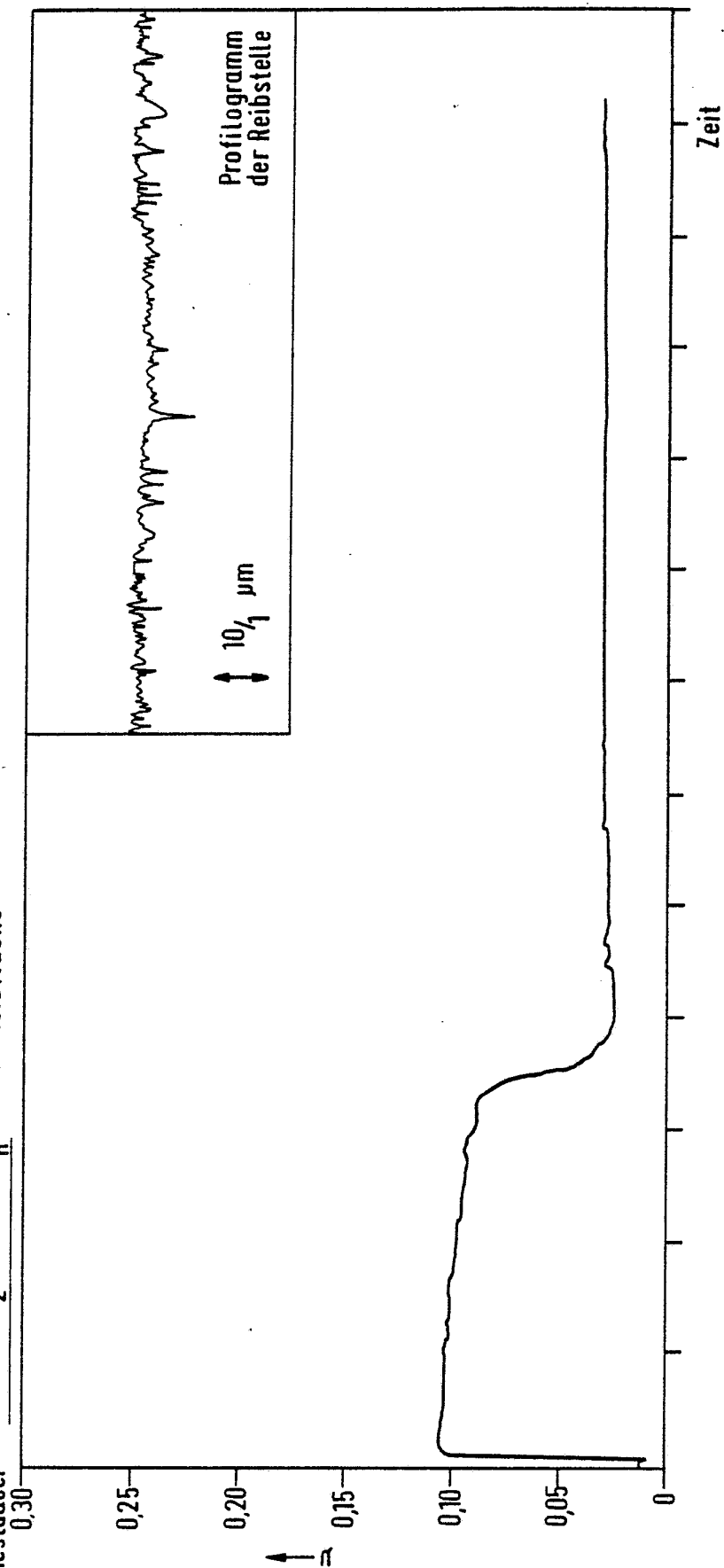
der Reibfläche

Prüfkörper:

Punkt: Kugel ϕ 10 mm

Spezialgeometrie

FIG. 4



SRV Test Nr.: 8254

8. Juli 1982

Datum

Prüfmodus

Belastung

Amplitude

Frequenz

Gesamtreibweg

Temperatur

Testdauer

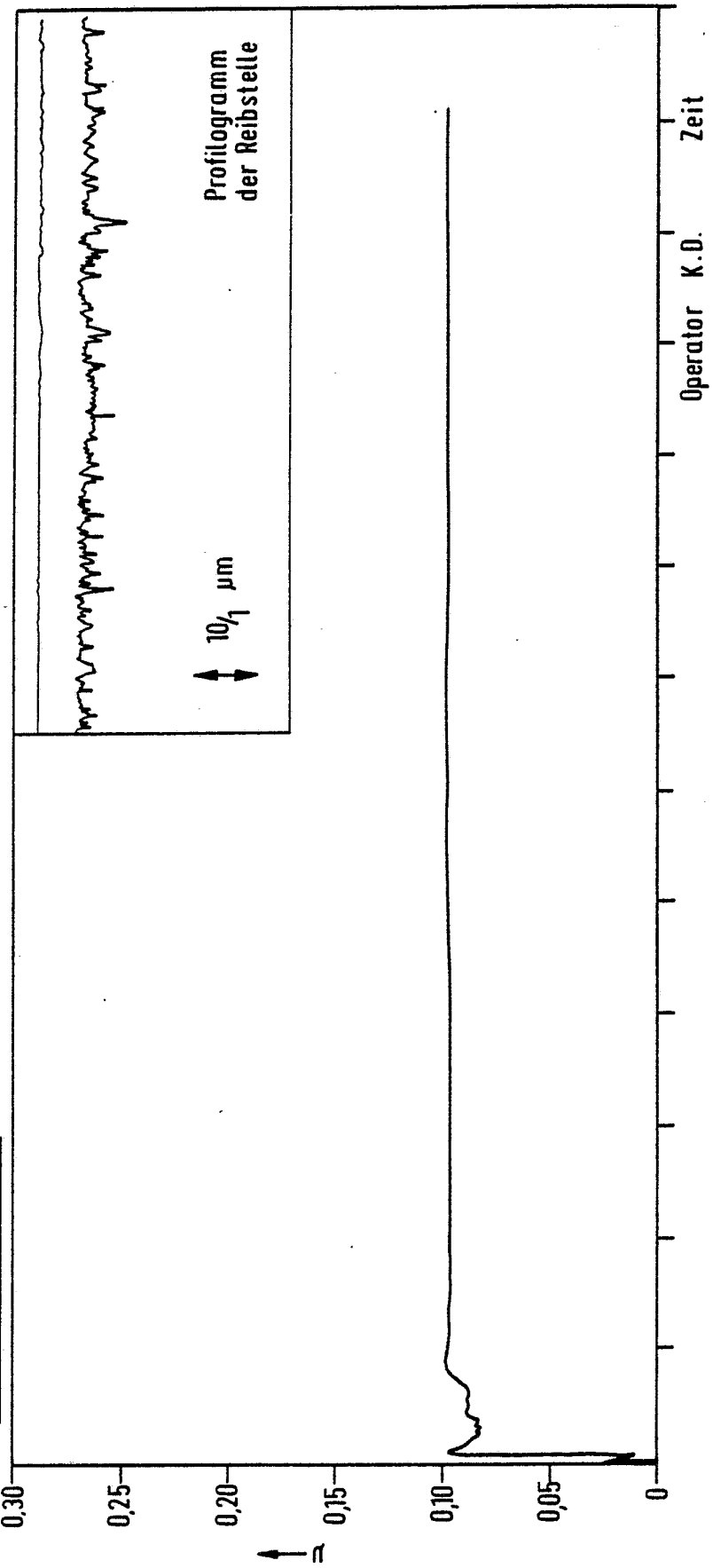
Ergebnis:

Reibwert min μ 0,085max μ 0,100Profiltiefe P_t 0,6 μm Mittenrauhwert 0,2 μm Verschleiß ϕ Kugel 0,50 mmOptische Beurteilung
der Reibfläche o/o

Prüfkörper:

Punkt: Kugel ϕ 10 mm

FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 84/00028

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ³ : C 10 M 5/20; C 10 M 7/30; C 07 C 127/00								
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁴ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Classification System</th> <th style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Int.Cl.³</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">C 10 M; C 07 C</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. ³	C 10 M; C 07 C		
Classification System	Classification Symbols							
Int.Cl. ³	C 10 M; C 07 C							
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category ⁶</th> <th style="width: 60%; padding: 5px;">Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷</th> <th style="width: 30%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹⁸</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"> US. A. 3015625 (R.J.ROSSCUP et al.) 02 January 1962, see claims 1-9 column 2, lines 30-65; column 9, lines 66-71 ----- </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-16</td> </tr> </table>			Category ⁶	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸	X	US. A. 3015625 (R.J.ROSSCUP et al.) 02 January 1962, see claims 1-9 column 2, lines 30-65; column 9, lines 66-71 -----	1-16
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸						
X	US. A. 3015625 (R.J.ROSSCUP et al.) 02 January 1962, see claims 1-9 column 2, lines 30-65; column 9, lines 66-71 -----	1-16						
[•] Special categories of cited documents: ¹⁵ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family								
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search ³ 15 May 1984 (15.05.84) </td> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report ³ 07 June 1984 (07.06.84) </td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> International Searching Authority ¹ European Patent Office </td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer ²⁰ </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search ³ 15 May 1984 (15.05.84)	Date of Mailing of this International Search Report ³ 07 June 1984 (07.06.84)	International Searching Authority ¹ European Patent Office	Signature of Authorized Officer ²⁰ 		
Date of the Actual Completion of the International Search ³ 15 May 1984 (15.05.84)	Date of Mailing of this International Search Report ³ 07 June 1984 (07.06.84)							
International Searching Authority ¹ European Patent Office	Signature of Authorized Officer ²⁰ 							

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/DE 84/00028 (SA 6560)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 30/05/84

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3015625		GB-A- 914769	
		US-A- 2925387	
		FR-A- 1230115	
		NL-A- 240323	
		GB-A- 864894	
		DE-A- 1147345	
		US-A- 2914769	
		GB-A- 864898	

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 84/00028

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ³		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl.³: C 10 M 5/20; C 10 M 7/30; C 07 C 127/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁴		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl.³	C 10 M; C 07 C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁵		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN¹⁴		
Art [*]	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile ¹⁷	Betr. Anspruch Nr. ¹⁸
X	US, A, 3015625 (R.J. ROSSCUP u.a.) 2. Januar 1962, siehe Patentansprüche 1-9; Spalte 2, Zeilen 30-65; Spalte 9, Zeilen 66-71 -----	1-16
[*] Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁵: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ¹		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts ²
15. Mai 1984		07 JUN 1984
Internationale Recherchenbehörde ¹		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ¹⁹
Europäisches Patentamt		G.L.M. KRUYDENBERG

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/DE 84/00028 (SA 6560)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 30/05/84

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 3015625		GB-A- 914769	
		US-A- 2925387	
		FR-A- 1230115	
		NL-A- 240323	
		GB-A- 864894	
		DE-A- 1147345	
		US-A- 2914769	
		GB-A- 864898	

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