



(11)

**EP 3 372 659 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**16.06.2021 Patentblatt 2021/24**

(51) Int Cl.:

<b>C10M 169/00</b> (2006.01)	<b>C10M 169/04</b> (2006.01)
<b>C10N 10/02</b> (2006.01)	<b>C10N 10/04</b> (2006.01)
<b>C10N 30/08</b> (2006.01)	<b>C10N 40/02</b> (2006.01)
<b>C10N 50/10</b> (2006.01)	<b>C10N 60/02</b> (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18000075.4**

(22) Anmeldetag: **19.11.2015**

(54) **HOCHTEMPERATURSCHMIERSTOFFE**

HIGH TEMPERATURE LUBRICANTS

LUBRIFIANTS HAUTE TEMPÉRATURE

(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: **17.12.2014 DE 102014018718**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.09.2018 Patentblatt 2018/37**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:  
**15801328.4 / 3 234 079**

(73) Patentinhaber: **Klüber Lubrication München SE & Co. KG**  
**81379 München (DE)**

(72) Erfinder:

- **Egersdörfer, Karl**  
**81379 München (DE)**
- **Kilthau, Thomas**  
**81379 München (DE)**
- **Grundeil, Stefan**  
**81379 München (DE)**
- **Seemeyer, Stefan**  
**81379 München (DE)**

(74) Vertreter: **Hering, Hartmut**  
**Patentanwälte**  
**Berendt, Leyh & Hering**  
**Innere Wiener Strasse 20**  
**81667 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

<b>EP-A1- 0 892 038</b>	<b>EP-A1- 1 154 011</b>
<b>EP-A1- 2 397 537</b>	<b>EP-A2- 0 157 583</b>
<b>WO-A1-01/53247</b>	<b>WO-A1-98/02510</b>
<b>WO-A1-2014/142157</b>	<b>CN-A- 103 343 032</b>
<b>DE-A1-102006 043 747</b>	<b>DE-A1-102011 102 540</b>
<b>DE-A1-102012 015 648</b>	<b>US-A- 3 100 808</b>
<b>US-A- 4 604 491</b>	<b>US-A1- 2012 322 707</b>
<b>US-A1- 2012 322 897</b>	

- **Sandy Reid-Peters: "Alkylated Naphthalenes"**, ,  
**15. September 2011 (2011-09-15), XP055055374,**  
**Gefunden im Internet:**  
**URL:**[http://web.archive.org/web/20111006015607/http://utsrus.com/documents/seminary\\_oklady/260911/exxon\\_mobil/5.0\\_uts\\_synesstic.pdf](http://web.archive.org/web/20111006015607/http://utsrus.com/documents/seminary_oklady/260911/exxon_mobil/5.0_uts_synesstic.pdf) [gefunden am 2013-03-06]
- **DATABASE WPI Week 201310 Thomson Scientific, London, GB; AN 2013-B50870 XP002754619, & JP 2013 018861 A (NIPPON SEIKO KK) 31. Januar 2013 (2013-01-31)**
- **DATABASE WPI Week 199823 Thomson Scientific, London, GB; AN 1998-254321 XP002759624, & JP H10 53786 A (NKK CORP) 24. Februar 1998 (1998-02-24)**

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

**EP 3 372 659 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft Hochtemperaturschmierstoffe, insbesondere Fette auf Basis eines aromatischen Esters, wie eines Trimellitsäureesters und Mischungen verschiedener Trimellitsäureester und einem vollhydrierten oder hydrierten Polyisobutylen oder einer Mischung daraus, einem Verdickungsmittel. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung dieses Hochtemperaturfettes für Dauereinsatztemperaturen von bis zu 250°C.

**[0002]** Neben der Schmierwirkung müssen die Schmierstoffe noch eine Vielzahl weiterer Aufgaben erfüllen: Sie müssen kühlen, Reibung, Verschleiß und Kraftübertragung verringern, vor Korrosion schützen und gleichzeitig eine dichtende Wirkung aufweisen. Darüber hinaus sollten die Hochtemperaturfette geräuscharm sein.

**[0003]** Herkömmliche Schmierstoffe sind für Hochtemperaturanwendungen nicht geeignet, da sie bei hohen Temperaturen beispielsweise über Oxidations- und/oder thermische Zersetzungsreaktionen und Polymerisationen zerstört werden und ihre schmierenden Eigenschaften stark eingeschränkt werden. Bei Zersetzungsreaktionen wird der Schmierstoff in niedermolekulare flüchtige Komponenten gespalten. Deren Verdampfen führt zu unerwünschten Viskositätsänderungen, Ölverlust und zur übermäßigen Dampfbildung. Hieraus resultiert ein Verlust der Schmierwirkung. Auch durch Polymerisation verlieren die Schmierstoffe ihre Schmierwirkung aufgrund der Bildung unlöslicher Polymerisationsprodukte.

**[0004]** Das Entfernen dieser Verschmutzungen erhöht die Wartungsarbeiten und produziert chemische Abfallstoffe, die aufwendig entsorgt werden müssen. Aufgrund der vermehrten Reinigungs- und Wartungsarbeiten erhöhen sich die Ausfallzeiten. Insgesamt führt die Verwendung von ungeeigneten Schmierstoffen bei Hochtemperaturanwendungen zu höheren Kosten, da die Arbeitsgeräte verschmutzen und ein höherer Bedarf an Schmierstoffen besteht. Darüber hinaus sinkt die Produktqualität.

**[0005]** Als Basisöle für Hochtemperaturanwendungen werden oftmals synthetische Ester eingesetzt, da diese über eine sehr gute oxidative, hydrolytische und thermische Stabilität verfügen.

**[0006]** Um den vielfältigen Anforderungen bei Hochtemperaturanwendungen gerecht zu werden, müssen die Schmierstoffe unter anderem eine hohe Stabilität, niedrige Reibungsbeiwerte und hohe Verschleißfestigkeiten aufweisen. Um eine gleichmäßige Schmierung auch bei hohen Temperaturen gewährleisten zu können, muss während des gesamten Verarbeitungsprozesses ein flüssiger Schmierfilm zwischen Metallteilen bestehen bleiben. Deshalb darf der Schmierstoff bei der maximalen Verarbeitungstemperatur nur wenig verdampfen, wenig Rückstände bilden und möglichst wenig Verackungsrückstände bilden.

**[0007]** Hohe Temperaturen treten oftmals bei der Verwendung in Ketten, Wälz- und Gleitlagern, in der Fahrzeugtechnik, der Fördertechnik, dem Maschinenbau, der Bürotechnik sowie in industriellen Anlagen und Maschinen, aber auch in den Bereichen der Haushaltsmaschinen und der Unterhaltungselektronik.

**[0008]** In Wälz- und Gleitlagern sorgen Schmierstoffe dafür, dass zwischen aufeinander gleitenden oder abrollenden Teilen ein trennender, lastübertragender Schmierfilm aufgebaut wird. Damit wird erreicht, dass die metallischen Oberflächen sich nicht berühren und somit auch kein Verschleiß auftritt. Die Schmierstoffe müssen deshalb hohen Anforderungen genügen. Dazu gehören extreme Betriebsbedingungen, wie sehr hohe oder sehr niedrige Drehzahlen, hohe Temperaturen, die durch hohe Drehzahlen oder durch Fremderwärmung bedingt sind, sehr tiefe Temperaturen, beispielsweise bei Lagern, die in kalter Umgebung arbeiten oder, die bei der Verwendung in der Luft- und Raumfahrt auftreten. Ebenso sollten die modernen Schmierstoffe unter sogenannten Reinraumbedingungen einsetzbar sein, um die Raumverschmutzung durch den Abrieb bzw. den Verbrauch an Schmierstoffen zu vermeiden. Außerdem sollte bei der Anwendung der modernen Schmierstoffe vermieden werden, dass sie verdampfen und damit "verlacken", d.h., dass sie nach kurzer Anwendung fest werden und keine Schmierwirkung mehr zeigen. An Schmierstoffe werden auch besondere Anforderungen bei der Anwendung dahingehend gestellt, dass die Laufflächen der Lager durch geringe Reibung nicht angegriffen werden, die Lagerflächen geräuscharm laufen, sowie langen Laufzeiten ohne Nachschmierung erreicht werden. Auch müssen Schmierstoffe Kraftereinwirkungen, wie Fliehkraft, Schwerkraft und Schwingungen widerstehen.

**[0009]** Wichtige Kenngröße für eine lange Funktionsdauer eines fettgeschmierten Wälzlagers im Hochtemperaturbereich ist neben der oberen Gebrauchstemperatur das Geräuschverhalten des Schmierstoffes. Ein Schmierfett kann bei Umlaufteilnahme (Überrollung, Walkung) Schwingungen im Wälzlager anregen, die als "Schmierstoffgeräusche" in den Frequenzbändern Medium 300 bis 1.800 Hz und High 1.800 bis 10.000 Hz, gegenüber den Lagergeräuschen im Frequenzband Low bei 50 bis 300 Hz liegen. Das Schmierstoffgeräusch wird von den Geräuschspitzen überlagert, die bei der Überrollung von harten Partikeln durch die Wälzkörper in Form von Stoßimpulsen auf dem Lagerring entstehen. Die Bewertung des Geräuschverhaltens erfolgt nach der SKF-BeQuiet<sup>+</sup>-Methode. Die Fettgeräuschklasse werden wie folgt eingeteilt:

**GNX:** etwas schlechter als GN1 (sehr schlechtes Geräuschverhalten)

**GN1:** >95% aller Peaks sind  $\leq 40 \mu\text{m/s}$  (schlechtes Geräuschverhalten)

**GN2:** >95% aller Peaks sind  $\leq 20 \mu\text{m/s}$ ; > 98% aller Peaks sind  $\leq 40 \mu\text{m/s}$  (mittleres Geräuschverhalten)

**GN3:** >95% aller Peaks sind  $\leq 10 \mu\text{m/s}$ ; > 98% aller Peaks sind  $\leq 20 \mu\text{m/s}$ ; > 100% aller Peaks sind  $\leq 40 \mu\text{m/s}$

(gutes Geräuschverhalten)

**GN4:** >95% aller Peaks sind  $\leq 5 \mu\text{m/s}$ ; > 98% aller Peaks sind  $\leq 10 \mu\text{m/s}$ ; > 100% aller Peaks sind  $\leq 20 \mu\text{m/s}$   
(sehr gutes Geräuschverhalten)

5 **[0010]** Je besser das Geräuschverhalten eines Schmierfettes, desto geringer sind die durch den Schmierstoff erzwungenen Schwingungen des Lagers. Dies ist gleichbedeutend mit einer geringen Belastung des Lagers und führt zu einer längeren Funktionsdauer der Lagerung.

**[0011]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Hochtemperaturfett bereitzustellen, das den oben genannten Anforderungen entspricht. Insbesondere soll das Schmieröl- bzw. fett bei hoher Temperatur über einen  
10 langen Zeitraum eine gute Schmierwirkung zeigen. Des Weiteren sollen die gebildeten Verackungsrückstände nicht verlacken, sondern durch Frischfett wieder anlösbar sein. Ferner soll der Hochtemperaturschmierstoff eine gute hydrolytische Stabilität aufweisen, korrosions- und verschleißresistent sein, sowie eine gute Oxidationsbeständigkeit und ein an die Anforderung angepasstes gutes Tieftemperaturverhalten besitzen. Dies wird bei Schmierölen durch den Pourpoint und bei Schmierfetten durch den Fließdruck bei tiefen Temperaturen definiert. Außerdem soll das Hochtemperaturfett  
15 ein gutes Geräuschverhalten zeigen, lange Laufzeiten aufweisen und im wesentlichen keine Verschleißerscheinungen der Vorrichtung bewirken.

**[0012]** Es ist aus der EP 0 892 038 A1 bekannt Schmierfettzusammensetzungen bestehend aus einem oder mehreren Estern aromatischer Tri- oder Tetracarbonsäuren mit einem Alkohol und/oder einem oder mehreren Ester von Trime-  
20 thylolpropan, Pentaerytritol oder Dipentaerytritol mit aliphatischen Carbonsäuren, einem Verdickungsmittel auf Harnstoffbasis und Verschleißschutzmitteln. Eine Verwendung von Polymeren, insbesondere teil- oder vollhydrierte Polyisobutylene, ist nicht beschrieben.

**[0013]** Die DE 10 2006 043 747 A1 offenbart die Verwendung von Trimellitatestergrundstoffen in Verbindung mit Polyolesterverbindungen und einem Komplexester-Grundstoff sowie einem Additivpaket zur Bereitstellung eines Hoch-  
25 temperaturöls. Auf Grund dieser Zusammensetzung ist zu erwarten, dass die rein auf Ester aufgebauten Formulierungen zur Verlackung neigen.

**[0014]** Die EP 2 714 872 B1 offenbart eine Hochtemperaturöl auf der Basis von aromatischen Estern, wie beispielsweise Trimellitsäureester, Pyromellitsäureester, Trimesinsäure oder deren Mischungen und hydriertem Polyisobutylene, das ohne Lösungsvermittler bereitgestellt wird, um so Verdampfungsverluste bei der Anwendung zu vermeiden.

**[0015]** Die US 2006/0073989 A1 betrifft eine Fettzusammensetzung, die bei hohen Temperaturen und Geschwindig-  
30 keiten in elektrischen Teilen von Kraftfahrzeugen oder Hilfsmaschinen von Motoren verwendet wird und besteht aus einem aromatischen Esteröl, wie beispielsweise Trimellitsäureesteröl oder Pyromellitsäureesteröl und einem Diharnstoffverdickungsmittel.

**[0016]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Hochtemperaturfett umfassend folgende Komponenten gelöst:

- 35 a) 91,9 bis 25 Gew.-% mindestens eines Öls, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimellitsäureestern, oder einem Gemisch aus verschiedenen Trimellitsäureestern, bei dem die Alkoholgruppe des Esters eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen ist,  
b) 6 bis 45 Gew.-% eines Polymers, nämlich eines hydrierten oder vollhydrierten Polyisobutylene oder einer Mischung aus hydrierten oder vollhydrierten Polyisobutylene;  
40 c) 0,1 bis 10 Gew.-% Additive einzeln oder in Kombination, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Korrosionsschutzadditiven, Antioxidantien, Verschleißschutzadditiven, UV-Stabilisatoren, anorganischen oder organischen Feststoffschmierstoffen und  
d) 2 bis 20 Gew.-% Verdickungsmittel.

45 **[0017]** Überraschend wurde gefunden, dass sich das Hochtemperaturfett durch eine hervorragende Leistungsfähigkeit auszeichnen. So zeigt das erfindungsgemäße Hochtemperaturfett eine hohe thermische Stabilität kombiniert mit einer hohen Lebensdauer und guten Schmiereigenschaften.

**[0018]** Das erfindungsgemäße Hochtemperaturfett umfasst als eine Esterverbindung einen Trimellitsäureester oder ein Gemisch aus verschiedenen Trimellitsäureestern, wobei die Alkoholgruppe des Esters eine lineare oder verzweigte  
50 Alkylgruppe mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen ist. Je nach Wahl des aromatischen Esters können die Eigenschaften des Schmierstoffs, beispielsweise die Viskosität, das Viskositäts-Temperatur-Verhalten, die Oxidationsbeständigkeit und Rückstandsverhalten angepasst werden.

**[0019]** Das erfindungsgemäße Hochtemperaturfett kann ein zweites Öl enthalten, das einen Alkylaromaten umfasst. Bevorzugt wird ein Aromat eingesetzt. Unter einem Aromaten wird erfindungsgemäß ein monocyclisches, bicyclisches oder tricyclisches Ringsystem mit vier bis fünfzehn Kohlenstoffatomen verstanden, wobei das monocyclische Ringsystem aromatisch ist oder zumindest einer der Ringe in einem bi- oder tricyclischen Ringsystem aromatisch ist. Bevorzugt wird ein bicyclisches Ringsystem, das vorzugsweise 10 Kohlenstoffatome aufweist, eingesetzt.

**[0020]** Bevorzugt ist der Aromat mit einem oder mehreren aliphatischen Substituenten substituiert. Besonders bevor-

zugt ist der Aromat mit ein bis vier aliphatischen Substituenten und insbesondere mit zwei oder drei aliphatischen Substituenten substituiert.

**[0021]** Eine Alkylgruppe ist erfindungsgemäß eine gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 20, noch bevorzugter 4 bis 17 und insbesondere 6 bis 15 Kohlenstoffatomen. Eine Alkylgruppe kann linear oder verzweigt sein und ist wahlweise mit einem oder mehreren der oben genannten Substituenten substituiert.

**[0022]** Das erfindungsgemäße Hochtemperaturfett umfasst des weiteren ein Polyisobutylen. Durch geeignete Wahl des Polyisobutylen, insbesondere im Hinblick auf Hydrierungsgrad und Molekulargewicht, können die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Fetts, beispielsweise deren kinematische Viskosität, in erwünschter Weise beeinflusst werden. Das Polyisobutylen kann in hydrierter oder vollhydrierter Form eingesetzt werden, ebenso kann eine Mischung aus hydriertem und vollhydriertem Polyisobutylen verwendet werden. Bevorzugt werden vollhydrierte Polyisobutylene eingesetzt. Das Polyisobutylen ist in einer Menge von 6 bis 45 Gew.-% in der Zusammensetzung vorhanden, bevorzugt werden 10 bis 45 Gew.-%, insbesondere 15 bis 45 Gew.-% eingesetzt.

**[0023]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Polyisobutylen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 115 bis 10.000 g/mol, vorzugsweise von 160 bis 5000 g/mol auf.

**[0024]** Das erfindungsgemäße Hochtemperaturfett umfasst des weiteren von 0,1 bis 10 Gew.-%, Additive, die einzeln oder in Kombination eingesetzt werden und aus der Gruppe bestehend aus Korrosionsschutzadditiven, Antioxidantien, Verschleißschutzadditiven, UV-Stabilisatoren, anorganischen oder organischen Feststoffschmierstoffen, ausgewählt werden.

**[0025]** Das erfindungsgemäße Hochtemperaturfett umfasst außerdem ein Verdickungsmittel. Das Verdickungsmittel in dem erfindungsgemäßen Hochtemperaturfett der Schmierstoffzusammensetzung ist entweder ein Reaktionsprodukt aus einem Diisocyanat, vorzugsweise 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanatophenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodi-phenyl, 4,4'-Diisocyanato-3-3'-dimethylphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethylphenylmethan, die einzeln oder in Kombination verwendet werden können, mit einem Amin der allgemeinen Formel  $R'_2-N-R$ , oder einem Diamin der allgemeinen Formel  $R'_2-N-R-NR'_2$ , wobei R ein Aryl-, Alkyl- oder Alkylenrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen ist und R' identisch oder verschieden ein Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkylen- oder Arylrest ist, oder mit Gemischen aus Aminen und Diaminen

oder wird aus gewählt aus Al-Komplexseifen, Metall-Einfachseifen der Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, Metall-Komplexseifen der Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, Bentonite, Sulfonate, Silikate, Aerosil, Polyimide oder PTFE oder einer Mischung der vorgenannten Verdickungsmittel.

**[0026]** Als Additive für Hochtemperaturfette haben die nachfolgend genannten Additive besonders gute physikalische und chemische Eigenschaften:

Der Zusatz von Antioxidantien kann die Oxidation des erfindungsgemäßen Öls oder Fetts, insbesondere bei seinem Einsatz, verringern oder gar verhindern. Bei einer Oxidation können unerwünschte freie Radikale entstehen und infolgedessen vermehrt Zersetzungsreaktionen des Hochtemperaturschmierstoffes auftreten. Durch die Zugabe von Antioxidantien wird das Hochtemperaturfett stabilisiert.

**[0027]** Erfindungsgemäß besonders geeignete Antioxidantien sind die folgenden Verbindungen:

Styrolisierte Diphenylamine, diaromatische Amine, Phenolharze, Thiophenolharze, Phosphite, butyliertes Hydroxytoluol, butyliertes Hydroxyanisol, Phenyl-alphanaphthylamin, Phenyl-beta-naphthylamin, octyliertes/butyliertes Diphenylamin, dialpha-Tocopherol, di-tert.-butyl-Phenyl, Benzolpropansäure, schwefelhaltige Phenolverbindungen, Phenolverbindungen und Mischungen dieser Komponenten.

**[0028]** Weiterhin kann das Hochtemperaturfett Korrosionsschutzadditive, Metalldesaktivatoren oder Ionen-Komplexbildner enthalten. Hierzu zählen Triazole, Imidazoline, N-Methylglycin (Sarcosin), Benzotriazol-derivate, N,N-Bis(2-ethylhexyl)-ar-methyl-1 H-benzotriazol-1-methanamin; n-Methyl-N(1-oxo-9-octadecenyl)glycin, Gemisch aus Phosphorsäure und Mono- und Diisooctylester umgesetzt mit ( $C_{11-14}$ )-Alkylaminen, Gemisch aus Phosphorsäure und Mono- und Diisooctylester umgesetzt mit tert.-Alkylamin und primären ( $C_{12-14}$ )-Aminen, Dodekansäure, Triphenylphosphorthionat und Aminphosphate. Kommerziell erhältliche Additive sind die folgenden: IRGAMET® 39, IRGACOR® DSS G, Amin O; SARKOSYL® O (Ciba), COBRATEC® 122, CUVAN® 303, VANLUBE® 9123, CI-426, CI-426EP, CI-429 und CI-498.

**[0029]** Weitere Verschleißschutzadditive sind Amine, Aminphosphate, Phosphate, Thiophosphate, Phosphorthionate und Mischungen dieser Komponenten. Zu den kommerziell erhältlichen Verschleißschutzadditiven gehören IRGALUBE® TPPT, IRGALUBE® 232, IRGALUBE® 349, IRGALUBE® 211 und ADDITIN® RC3760 Liq 3960, FIRC-SHUN® FG 1505 und FG 1506, NA-LUBE® KR-015FG, LUBEBOND®, FLUORO® FG, SYNALOX® 40-D, ACHESON® FGA 1820 und ACHESON® FGA 1810.

**[0030]** Des weiteren kann das Fett Festschmierstoffe wie PTFE, BN, Pyrophosphat, Zn-Oxid, Mg-Oxid, Pyrophosphate, Thiosulfate, Mg-Carbonat, Ca-Carbonat, Ca-Stearat, Zn-Sulfid, Mo-sulfid, W-sulfid, Sn-Sulfid, Graphite, Graphen, Nano-Tubes, SiO<sub>2</sub>-Modifikationen oder eine Mischung daraus enthalten.

**[0031]** Praktische Versuche haben gezeigt, dass das erfindungsgemäße Hochtemperaturfett bis zu einer Temperatur von 250°C keine oder zu vernachlässigende Zersetzungserscheinungen aufweist. Hierunter wird verstanden, dass sich

weniger als 10% des Schmierstoffs zersetzen.

**[0032]** Das erfindungsgemäße Hochtemperaturfett kann als ein weiteres Grundöl ein Öl, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mineralöl, aliphatischen Carbonsäure- und Dicarbonsäureestern, Fettsäuretriglyceriden, Pyromellitsäureester, Diphenylether, Phloroglucinester und/oder Poly-alpha-olefinen, alpha-Olefinen-Copolymere enthalten.

**[0033]** Praktische Versuche haben gezeigt, dass das erfindungsgemäße Hochtemperaturfett aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften hervorragend bei der Verwendung in Ketten, Wälz- und Gleitlagern, in der Fahrzeugtechnik, der Fördertechnik, dem Maschinenbau, der Bürotechnik sowie in industriellen Anlagen und Maschinen, aber auch in den Bereichen der Haushaltsmaschinen und der Unterhaltungselektronik ist. Aufgrund seiner guten Temperaturbeständigkeit kann er auch bei hohen Einsatztemperaturen bis 260°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 150 bis 250°C eingesetzt werden.

**[0034]** Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung des oben beschriebenen Hochtemperaturfetts, bei dem die Grundöle und die Additive miteinander vermischt werden.

**[0035]** Die Erfindung wird nun anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Referenzbeispiele 1 bis 2

Herstellung eines Hochtemperaturöls

**[0036]** Es werden Estolide oder aliphatisch substituierte Naphthaline in einem Rührkessel vorgelegt. Bei 100°C wird unter Rühren das Polyisobutylene und ggf. ein weiteres Öl hinzugegeben. Anschließend wird das Gemisch 1 h gerührt, um eine homogene Mischung zu erhalten. Die Verschleißschutzmittel und das Antioxidationsmittel werden bei 60°C unter Rühren in den Kessel zugegeben. Nach ca. 1 Stunde kann das fertige Öl in die vorgesehenen Gebinde abgefüllt werden.

Zusammensetzung der Hochtemperaturöle:

**[0037]**

	Tabelle 1	
	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
Trimellitat	0,0	63,0
Estolid 1	44,0	0,0
Estolid 2	19,0	0,0
hydriertes PIB	30,4	30,4
aminisches Antioxidant	2,0	2,0
phenolisches Antioxidant	1,0	1,0
Verschleißschutz EP/WA	3,5	3,5
Korrosionsschutz	0,1	0,1
Anlösbarkeit der Rückstände	sehr gut (4)	sehr gut (4)

	Tabelle 2	
	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
Trimellitat 1	0	76,0
alkyliertes Naphthalin	76,0	0,0
hydriertes PIB	20,0	20,0
aminisches Antioxidant	4,0	4,0
Anlösbarkeit der Rückstände	sehr gut (4)	sehr gut (4)

**[0038]** Die Basisdaten der Ölbeispiele können aus Tabelle 3 entnommen werden.

Tabelle 3

Rezeptur	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
Eisenmann-Test [250°C, 72h]				
Anlösbarkeit	4	4	4	4
Basisdaten				
Flammpunkt (°C)	> 250	> 250	> 250	> 250
kin. V40	280,0	270,0	300,0	140,5
kin. V100	29,00	25,0	25,00	16,13
VI	137	120,0	105	121

[0039] Des weiteren wurde das Reibverhalten der Öle im SRV in Anlehnung an DIN 51834-2 und der Verdampfungsverlust im dynamischen TGA gemessen. Die Ergebnisse werden in den Tabellen 4 und 5 gezeigt und sind graphisch in den Figuren 1 und 2 wiedergegeben.

Tabelle 4

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
<b>SRV TST (250 N)</b>				
50 - 120°C	0,116	0,112	0,156	0,091
120 - 140°C	0,111	0,127	0,155	0,091
140 - 160°C	0,105	0,141	0,158	0,128
160 - 180°C	0,1	0,145	0,163	0,139
180 - 200°C	0,095	0,143	0,171	0,165
200 - 210°C	0,08	0,137	0,177	0,194
210 - 220°C	0,086	0,132	0,175	0,206
220 - 230°C	0,085	0,129	0,179	0,208
230 - 240°C	0,087	0,126	0,185	0,208
240 - 250°C	0,091	0,121	0,189	0,206
250°C isotherm	0,093	0,118	0,186	0,201

Tabelle 5

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
<b>TGA dynamisch</b>				
120°C	0,1	0,1	0,1	0,1
140°C	0,3	0,2	0,3	0,2
160°C	0,6	0,5	0,4	0,4
180°C	1	0,9	0,9	0,7
200°C	1,7	1,4	1,8	1,2
220°C	2,8	2,3	3,6	2,2
240°C	4,6	3,7	6,6	3,7
260°C	7,7	5,9	11,7	6,3

## EP 3 372 659 B1

Beispiele 3 und 6 sowie Referenzbeispiele 4,5, 7 und 8

Herstellung eines erfindungsgemäßen Hochtemperaturfettes

5 **[0040]** Das Grundöl wird in einem Rührkessel vorgelegt. Bei 100°C wird unter Rühren das Polyisobutylen und ggf. ein weiteres Öl und das Verdickungsmittel hinzugegeben. Das Verdickungsmittel entsteht durch eine in situ-Reaktion der eingesetzten Reaktanten im Grundöl. Anschließend wird das Gemisch auf 150°C bis 210°C erhitzt, mehrere Stunden gerührt und wieder abgekühlt. Im Abkühlprozeß bei ca. 60°C werden die notwendigen Verschleißschutzmittel, Antioxidationsmittel und Korrosionsschutzmittel hinzugegeben. Eine homogene Mischung des Fettes erhält man durch den abschließenden Homogenisierungsschritt über Walze, Kolloidmühle oder die Gaulin.

10 **[0041]** Die Zusammensetzungen der Hochtemperaturfette sind in Tabelle 6 gezeigt, wobei Beispiele 3 und 6 eine erfindungsgemäße Zusammensetzung betreffen.

Tabelle 6

Typ	Li-Komplex Beispiel 3	Li-Komplex Beispiel 4	Li-Komplex Beispiel 5	Di-Harnstoff Beispiel 6	Di-Harnstoff Beispiel 7	Di-Harnstoff Beispiel 8
Trimellitsäureester [Gew. %]	60	0	0	65,2	0	0
Estolid [Gew. %]	0	0	56	0	0	65,2
alkyliertes Naphtalin [Gew. %]	0	64	0	0	65,2	0
vollhydriertes Polyisobutylen [Gew. %]	26	25	25	25	25	25
Additiv-Package [Gew. %]	4	1	4	1	1	1
Verdicker-Konzentration [Gew. %]	10	10	15,0	8,8	8,8	8,8

35 **[0042]** Bei den in den Beispielen 3 bis 8 verwendeten Verdickungsmitteln handelt es sich um:

Beispiel 3: LiOH, 12-Hydroxystearinsäure, Azelainsäure,

Beispiel 4: LiOH, 12-Hydroxystearinsäure, Azelainsäure,

40 Beispiel 5: LiOH, 12-Hydroxystearinsäure, Azelainsäure,

Beispiel 6: Di-Harnstoff; Methylen-Di-phenyl-diisocyanat (MDI), Octylamin, Oleylamin

45 Beispiel 7: Di-Harnstoff; MDI, Octylamin, Oleylamin

Beispiel 8: Di-Harnstoff; MDI, Octylamin, Oleylamin

50 **[0043]** Die allgemeinen Kenndaten der Fettmuster 3 bis 8 werden in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7

Kenndaten	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Walpenetration nach 60 DT [DIN ISO 2137]	284	283	278	232	232	300
Walpenetration nach 100000 DT [DIN ISO 2137]	324	319	319	254	254	338

## EP 3 372 659 B1

(fortgesetzt)

Kenndaten	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Tropfpunkt [C°] [DIN ISO 2176]	>300	>300	>300	>300	280	292
Fließdruck -20°C; [mbar] [DIN 51805]	>2000	275	284	575	525	<1400
Fließdruck -30°C; [mbar] [DIN 51805]	>2000	425	675	<1400	<1400	<1400
Ölabsch 40°C/168h; [Gew. %] [DIN 51817]	3,80	3	1,70	1,2	0,10	5,60
Ölabsch 150°C/30h; [Gew. %] [FTMS 761 C]	7,4	7,5	2,50	0,20	0,30	5,00
Verdampfungsverlust 150°C/24°C [DIN 58397 Teil 1]	2	5,3	2,50	1,6	3,5	2,1
Wasserbeständigkeit statisch [DIN 51807]	1	2	1,00	0	1	1

**[0044]** Die Verdampfungsverluste der verschiedenen Fettmuster bei 150°C nach 30 h liegen zwischen 2% und 5%, was die sehr gute thermische Stabilität dieser Fettkonzepte unterstreicht.

Einen entscheidenden Einfluss auf die Schmierwirkung eines Fettes hat die Ölabscheidung. Dabei ist darauf zu achten, dass einerseits die Ölabscheidung nicht zu hoch ist und das Öl aus dem Lager läuft und somit dem Tribo-System nicht mehr zur Verfügung steht und andererseits keine Ölabscheidung zu beobachten ist und die Schmierwirkung des Fettes verloren geht. Die Ölabscheidung sollte idealerweise zwischen 0,5 und 8 Gew.-% liegen, damit sich ein optimaler Schmierfilm im Lager ausbilden kann.

**[0045]** Die Fette der Beispiele wurden einem FE 9 Wälzlagertest nach DIN 51 821 unterzogen, bei dem die Lebensdauer der untersuchten Fette ermittelt wird und die obere Gebrauchstemperatur von Schmierfetten in Wälzlager bei mittleren Drehzahlen und mittleren axialen Belastungen bestimmt wird.

Die untersuchten Fette und die Ergebnisse der L10 und L50-Werte sind in Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8

	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
FE 9 [180°C,6000 1/min,1500N]						
L 50 (h)	249	>100	207	146	>100	>100
L 10 (h)	169	>50	138	72	>50	>50

**[0046]** Die Tabelle 8 zeigt, dass die Laufzeiten durch die Verwendung von PIB in Verbindung mit verschiedenen Grundölen lange Laufzeiten aufweisen und somit für hohe Anwendungstemperaturen im Dauerbetrieb geeignet sind.

**[0047]** Des Weiteren wurde das Geräuschverhalten nach der Fette nach SKF Be Quiet + gemäß den Beispielen 3 bis 8 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9

	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Geräuschprüfung [BeQuiet+ SKF]	GN4	GN3	GN3	GN2	GN3	GN4

**[0048]** Das Geräuschverhalten der verschiedenen Fettformulierungen wird durch die Verwendung des vollhydrierten Polyisobutylens sehr positiv beeinflusst. Es können mit Ausnahme von Beispiel 6 gute bis sehr gute Geräuscheigenschaften erzielt werden.

**[0049]** Die Eigenschaften des Fetts gemäß Beispiel 3, bei dem vollhydriertes PIB verwendet wurde, wurde nun mit einem Fett (Vergleichsbeispiel 3) verglichen, das ein PIB enthielt, bei dem noch Doppelbindungen vorhanden waren, also ein nicht vollhydriertes PIB.

Die sonstige Zusammensetzung des Fetts gemäß Vergleichsbeispiel 3 entsprach der des Beispiels 3.

## EP 3 372 659 B1

Tabelle 10

	Beispiel 3	Vergleichsbeisp. 3
5		
10		
15		
20		
25		

30 **[0050]** Der Vergleich der Fette mit vollhydriertem PIB und nicht vollhydriertem PIB in Tabelle 10 zeigt, dass das Fett des Beispiels 3 eine verdoppelte Laufzeit bei der FE9 Prüfung zeigt, geringere Verdampfungsverluste und ein signifikant besseres Geräuschverhalten aufweist.

35

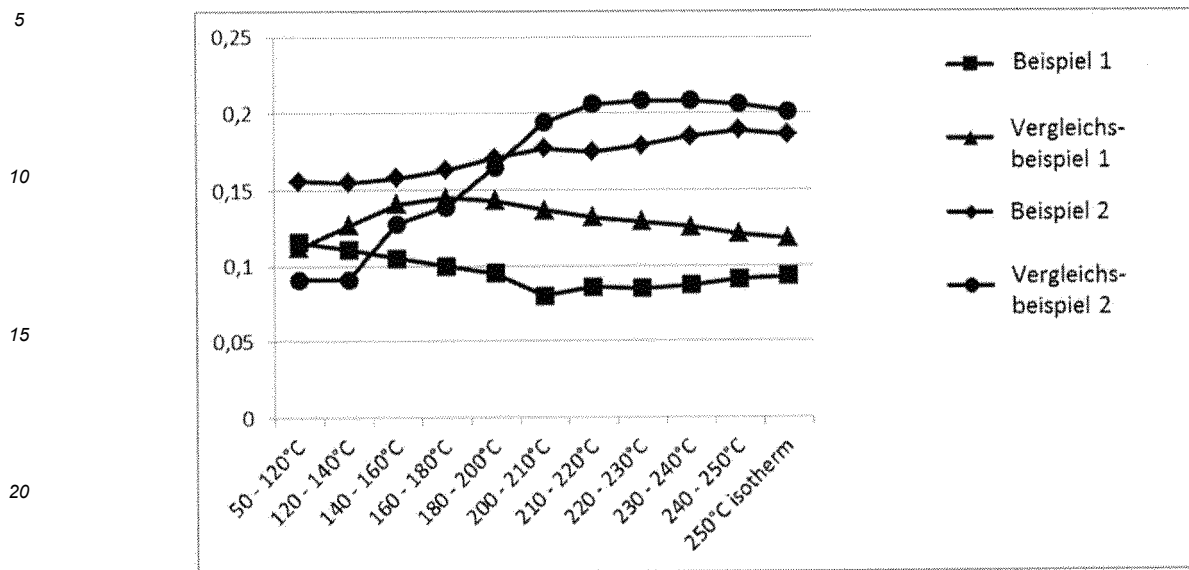
40

45

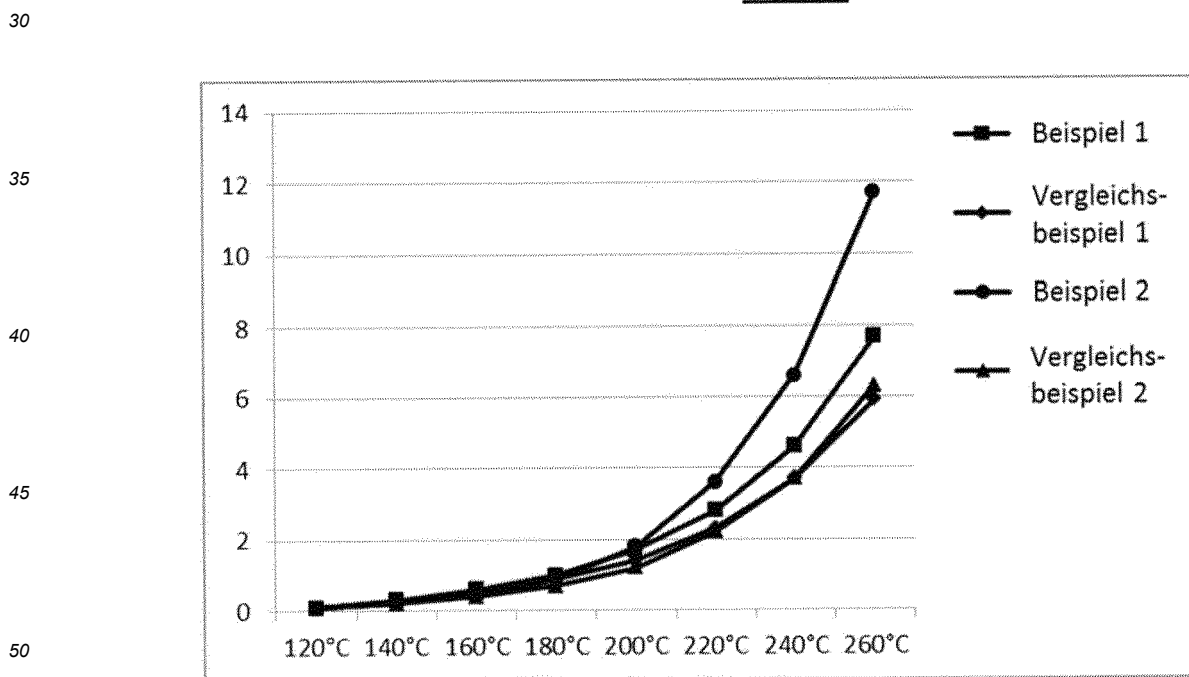
50

55

**Figur 1**



**Figur 2**



**Patentansprüche**

1. Hochtemperaturfett umfassend

a) 91,9 bis 25 Gew.-% mindestens eines Öl ausgewählt aus Trimellitithsäureestern oder einem Gemisch aus

verschiedenen Trimellitsäureestern, bei dem die Alkoholgruppe des Esters eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen ist;

b) 6 bis 45 Gew.-% eines Polymers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem hydrierten oder vollhydrierten Polyisobutylene oder einer Mischung aus hydrierten oder vollhydrierten Polyisobutylene;

c) 0,1 bis 10 Gew.-% Additive einzeln oder in Kombination, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Korrosionsschutzadditiven, Antioxidantien, Verschleißschutzadditiven, UV-Stabilisatoren, anorganischen oder organischen Feststoffschmierstoffen und

d) 2 bis 20 Gew.-% Verdickungsmittel.

2. Hochtemperaturfett nach Anspruch 1, bei dem die Ölkomponente als weiteres Öl eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mineralöl, aliphatischen Carbonsäure- und Dicarbonsäureestern, Fettsäuretriglyceriden, Pyromellitsäureester, Diphenylether, Phloroglucinerester und/oder Poly-alpha-olefinen, alpha-Olefinen-Copolymere umfasst.

3. Hochtemperaturfett nach Anspruch 1, bei dem das Verdickungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff, Al-Komplexseifen, Metall-Einfachseifen der Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, Metall-Komplexseifen der Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, Bentonite, Sulfonate, Silikate, Aerosil, Polyimide, PTFE oder einer Mischung der vorgenannten Verdickungsmittel.

4. Verwendung des Hochtemperaturfetts nach einem der vorherigen Ansprüche zum Schmieren von Wälz- und Gleitlagern, in der Fahrzeugtechnik, der Fördertechnik, dem Maschinenbau, der Bürotechnik sowie in industriellen Anlagen und Maschinen, aber auch in den Bereichen der Haushaltsmaschinen, der Unterhaltungselektronik und zur Schmierung von Ketten, Kettenlaufrollen und Bändern von kontinuierlichen Pressen.

## Claims

1. A high-temperature grease, comprising

a) 91.9 to 25 wt.-% of at least one oil, selected from trimellitic acid esters or a mixture of different trimellitic acid esters, in which the alcohol group of the ester is a linear or branched alkyl group with 8 to 16 carbon atoms;

b) 6 to 45 wt.-% of a polymer, selected from the group consisting of a hydrogenated or fully hydrogenated polyisobutylene or a mixture of hydrogenated or fully hydrogenated polyisobutylene;

c) 0.1 to 10 wt.-% of additives, alone or in combination, selected from the group consisting of corrosion-protection additives, antioxidants, wear-protection additives, UV stabilisers, inorganic or organic solid lubricants and

d) 2 to 20 wt.-% of thickener.

2. The high-temperature grease according to claim 1, in which the oil component comprises, as further oil, a compound selected from the group consisting of mineral oil, aliphatic carboxylic acid and dicarboxylic acid esters, fatty acid triglycerides, pyromellitic acid esters, diphenyl ether, phloroglucinol ester and/or polyalphaolefins, alpha olefin copolymers.

3. The high-temperature grease according to claim 1, in which the thickener is selected from the group consisting of urea, aluminium complex soaps, metal simple soaps of the elements of the first and second main group of the periodic table, metal complex soaps of the elements of the first and second main group of the periodic table, bentonites, sulfonates, silicates, aerosil, polyimides, PTFE or a mixture of the aforementioned thickeners.

4. A use of the high-temperature grease according to one of the preceding claims for lubricating rolling contact bearings and friction bearings in automotive engineering, materials handling technology, manufacturing systems engineering, office technology and in industrial installations and machines, but also in the fields of domestic machines, consumer electronics and for lubricating chains, chain rollers and belts of continuous presses.

## Revendications

1. Graisse haute température comprenant

a) 91,9 à 25% en poids d'une huile au moins sélectionnée parmi des esters d'acide trimellitique ou d'un mélange

## EP 3 372 659 B1

de différents esters d'acide trimellitique, dont le groupe alcool de l'ester est un groupe alkyle linéaire ou ramifié avec 8 à 16 atomes de carbone,

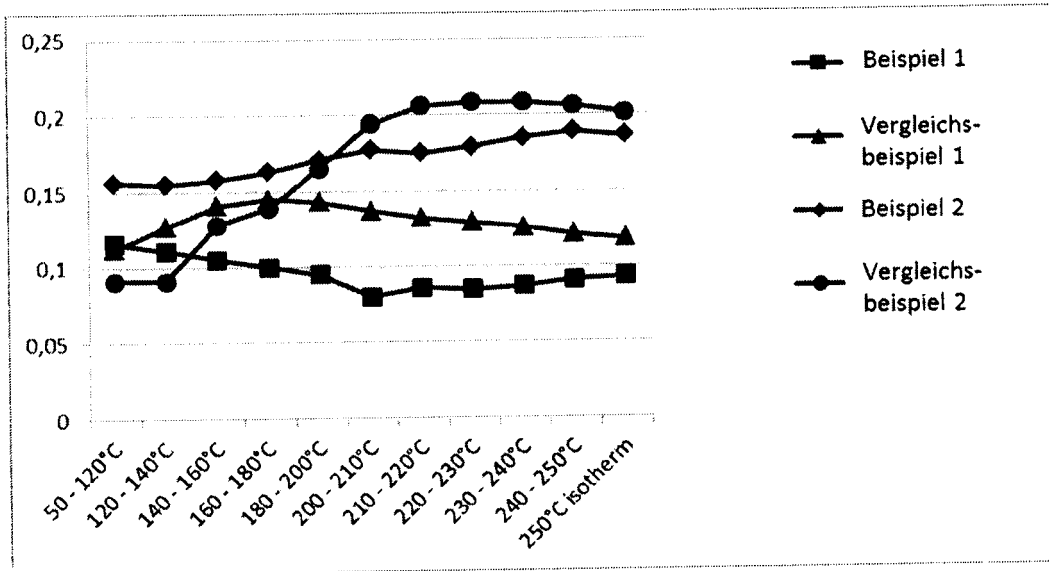
b) 6 à 45% en poids d'un polymère sélectionné parmi le groupe constitué d'un polyisobutylène hydrogéné ou intégralement hydrogéné ou d'un mélange de polyisobutylènes hydrogénés ou intégralement hydrogénés,

c) 0,1 à 10% en poids d'additifs individuellement ou en combinaison, sélectionnés parmi le groupe constitué d'additifs anti-corrosion, d'antioxydants, d'additifs anti-usure, de stabilisateurs UV, de lubrifiants solides anorganiques ou organiques, et

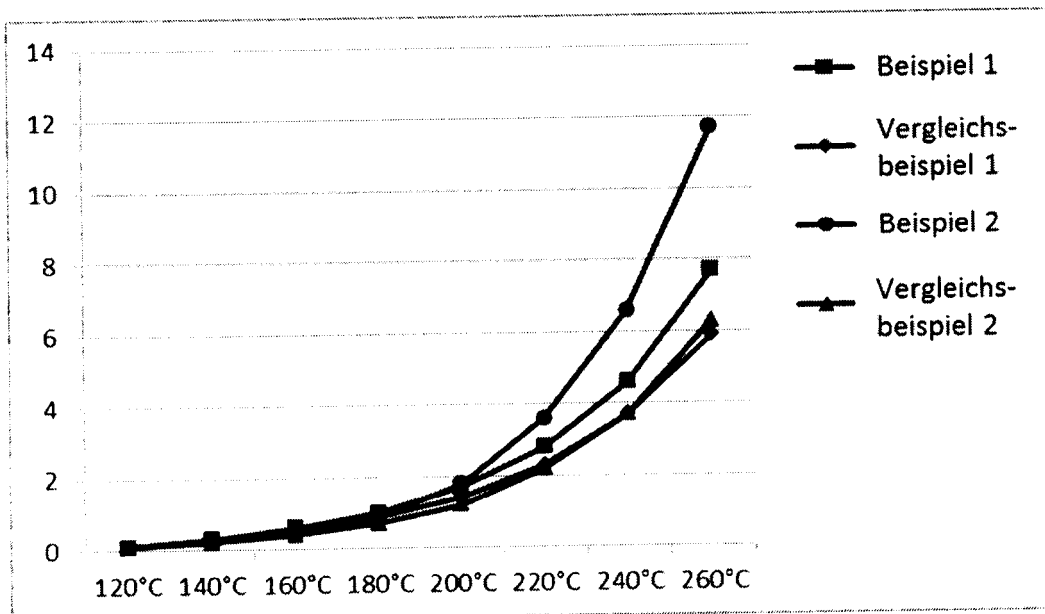
d) 2 à 20% en poids d'un épaississant.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
2. Graisse haute température suivant la revendication 1, dont le composant huileux comprend comme huile supplémentaire un composé parmi le groupe constitué d'huile minérale, d'esters carboxyliques aliphatiques et d'esters d'acide dicarboxylique, de triglycérides d'acides gras, d'ester d'acide pyromellitique, de diphényléther, d'ester de phloroglucine et/ou de poly-alpha-oléfines, de copolymères d'alpha-oléfines.
  3. Graisse haute température suivant la revendication 1, dont l'épaississant est sélectionné parmi le groupe constitué d'urée, de savons complexes d'aluminium, de savons simples métalliques des éléments du premier et second groupe principal de la classification périodique, de savons complexes métalliques des éléments du premier et second groupe principal de la classification périodique, de bentonites, de sulfonates, de silicates, d'aérosil, de polyimides, de PTFE ou d'un mélange des épaississants mentionnés ci-avant.
  4. Utilisation de la graisse haute température suivant une des revendications précédentes pour le graissage de roulements et de paliers lisses, dans les domaines de la technique automobile, de la technique de transport, de la construction de machines, de la technique bureautique ainsi que des machines et installations industrielles, mais encore dans ceux des appareils domestiques, de l'électronique grand public et au graissage de chaînes, de poulies de chaînes et de bandes de presses continues.

**Figur 1**



**Figur 2**



**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 0892038 A1 **[0012]**
- DE 102006043747 A1 **[0013]**
- EP 2714872 B1 **[0014]**
- US 20060073989 A1 **[0015]**