



(11)

EP 2 164 934 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
04.07.2018 Patentblatt 2018/27

(21) Anmeldenummer: **08758646.7**

(22) Anmeldetag: **20.05.2008**

(51) Int Cl.:

C10M 133/22 (2006.01)	C10M 133/40 (2006.01)
C10M 133/44 (2006.01)	C10M 133/46 (2006.01)
C10M 133/48 (2006.01)	C10M 133/50 (2006.01)
C10M 135/10 (2006.01)	C10M 135/36 (2006.01)
C10M 137/12 (2006.01)	C10M 171/00 (2006.01)
C10N 20/00 (2006.01)	C10N 30/02 (2006.01)
C10N 30/04 (2006.01)	C10N 30/06 (2006.01)
C10N 30/10 (2006.01)	

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/004036

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/154998 (24.12.2008 Gazette 2008/52)

(54) **VERWENDUNG VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN ZUR VERBESSERUNG DER
EIGENSCHAFTEN VON SCHMIERSTOFFZUSAMMENSETZUNGEN**

USE OF IONIC LIQUIDS FOR IMPROVING THE PROPERTIES OF LUBRICATING COMPOSITIONS

UTILISATION DE LIQUIDES IONIQUES POUR AMÉLIORER LES PROPRIÉTÉS DE
COMPOSITIONS DE LUBRIFIANTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **20.06.2007 DE 102007028427**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.03.2010 Patentblatt 2010/12

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

(72) Erfinder:
• **BODESHEIM, Günther
81476 München (DE)**

- **SCHMIDT-AMELUNXEN, Martin
D-85244 Röhrmoos / Arzbach (DE)**
- **SOHN, Dieter
86926 Neugreifenberg/Ammersee (DE)**
- **GRUNDEL, Stefan
86415 Mering (DE)**
- **HÖPKE, Andrea
63533 Mainhausen (DE)**

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

(56) Entgegenhaltungen:
**JP-A- 2005 336 309 JP-A- 2007 112 828
US-A1- 2007 027 038**

EP 2 164 934 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von Schmierstoffzusammensetzung, die gegen thermischen und oxidativen Angriff geschützt ist.

[0002] Anwendung finden Schmierstoffe in der Fahrzeugtechnik, Fördertechnik, dem Maschinenbau, der Bürotechnik sowie in industriellen Anlagen und Maschinen, aber auch in den Bereichen der Haushaltsmaschinen und der Unterhaltungselektronik.

[0003] 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 Laufeigenschaften der Lager durch geringe Reibung nicht angegriffen werden, die Lager geräuscharm laufen, sowie langen Laufzeiten ohne Nachschmierung gefordert werden. Auch müssen Schmierstoffe Krafteinwirkungen, wie Fliehkraft, Schwerkraft und Schwingungen widerstehen.

Einschub Seite 2a

[0004] Die Anwendungsdauer und Schmierwirkung synthetischer, mineralischer und nativer Öle ist durch ihren thermischen und oxidativen Abbau begrenzt. Bisher wurden deshalb als Antioxidantien aminische und/oder phenolische Verbindungen eingesetzt. Diese haben aber den Nachteil, daß sie einen hohen Dampfdruck und eine kurze Lebensdauer aufweisen, weshalb die Öle nach relativ kurzer Anwendungszeit "verlacken", d.h. sie werden fest und können dadurch gerade im Bereich der Wälz- und Gleitlager große Schäden an den Vorrichtungen bewirken.

[0005] Ziel der vorliegenden Erfindung war es deshalb die Verwendung einer Schmierstoffzusammensetzung bereitzustellen, die den oben genannten Anforderungen genügt und deren thermische und oxidative Beständigkeit gegenüber bekannten Schmierstoffen verbessert ist. Die Erfindung ist in den Ansprüchen definiert. Dieses Ziel wurde überraschenderweise durch die Zugabe von ionischen Flüssigkeiten zu synthetischen, mineralischen und nativen Ölen erreicht. Es wird eine Schmierfettzusammensetzung bereitgestellt, die aus einem Grundöl aus einem synthetischen, mineralischen oder nativen Öl, einzeln oder in Die JP 2007 112828A betrifft eine Schmierstoffzusammensetzung, die als Hauptbestandteil eine ionische Flüssigkeit auf Basis eines 2,2-Biimidazolin-, Imidazolinium-, Piperidinium- oder Pyridiniumkations mit einem Hexafluorosphatanion enthält. Weiterhin können Verdickungsmittel und übliche Additive vorhanden sein. Es werden Schmierstoffzusammensetzungen mit geringem Verdampfungsverlust genannt, die sich zum Einsatz unter Vakuumbedingungen und hohen Temperaturen.

[0006] Die US2007/0027038 A1 offenbart ebenfalls die vorteilhaften Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten, die als Basisöl in einem Bereich von 20 bis 100 Massen% verwendet werden. Die hier beschriebenen Öle nutzen die vorteilhaften Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten aus, um ein Öl bereitzustellen, das gegen thermischen und oxidativen Abbau geschützt wird. Diese Öle sind nicht brennbar und weisen eine exzellente Hitzebeständigkeit auf. Sie sind unter radikalen Bedingungen lange lagerfähig und somit gegen oxidativen und thermischen Abbau stabil.

[0007] Die JP 2005 336309 A beschreibt Schmiermittelzusammensetzungen, die mindestens ein synthetisches fluorphreies Basisöl mit einem niedrigen Dampfdruck bei 25°C und wenigstens eine Fulleren-Verbindung und Kohlenstoffteilchen, die als Nebenprodukt bei der Herstellung der Fulleren-Verbindung anfallen enthält, sowie ein Verdickungsmittel und einen festen Schmierstoff. Es wird weder über thermische und oxidative Beständigkeit eine Aussage gemacht noch werden Mengenangaben beschrieben. Es wird lediglich auf die Möglichkeit von ionischen Flüssigkeiten hingewiesen, da diese einen niedrigen Dampfdruck aufweisen. Die hier beschriebenen Grundöle, wie Alkylcyclopentane, besitzen ebenfalls einen niedrigen Dampfdruck.

[0008] Kombination, besteht, dem ionische Flüssigkeiten und ggf. übliche Additive zugegeben werden. Es hat sich gezeigt, daß die Zugabe von ionischen Flüssigkeiten die Lebensdauer der Öle und damit die Anwendungsdauer verlängert, indem der thermische und oxidative Abbau deutlich verzögert wird.

[0009] Die synthetischen Öle werden ausgewählt aus einem Ester einer aromatischen oder aliphatischen Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure mit einem oder in Mischung vorliegenden C₇- bis C₂₂-Alkoholen, aus einem Polyphenylether oder alkyliertem Di- oder Triphenylether, aus einem Ester von Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit mit aliphatischen C₇ bis C₂₂-Carbonsäuren, aus C₁₈-Dimersäureestern mit C₇- bis C₂₂-Alkoholen, aus Komplexeestern, als

Einzelkomponenten oder in beliebiger Mischung. Weiterhin kann das synthetische Öl ausgewählt werden aus Poly- α -Olefinen, alkylierten Naphthalinen, alkylierten Benzolen, Polyglykolen, Silikonölen, Perfluorpolyethern.

[0010] Die mineralischen Öle können ausgewählt werden aus parafinbasischen-, naphthenbasischen-, aromatischen Hydrocrackölen; GTL-Fluids. GTL heißt Gas-to Liquid Verfahren und beschreibt ein Verfahren zur Kraftstoffherstellung aus Erdgas. Erdgas wird per Dampfreformierung zu Synthesegas umgewandelt, dieses wird dann per Fischer-Tropsch-Synthese zu Kraftstoffen mittels Katalysatoren umgewandelt. Die Katalysatoren und die Prozeßbedingung steuern die Kraftstoffart, also ob Benzin, Kerosin, Diesel oder Öle hergestellt werden. Auf die gleiche Art kann nach dem Coal-to-Liquid Verfahren (CTL) Kohle als Rohstoff und im Biomass-to-Liquid (BTL) Verfahren Biomasse als Rohstoff verwendet werden.

[0011] Als native Öle können Triglyzeride aus tierischer/pflanzlicher Quelle verwendet werden, die nach bekannten Verfahren wie beispielsweise Hydrogenierung veredelt sein können. Die besonders bevorzugten Triglyceridöle sind genetisch modifizierte Triglyceridöle. Typische hierin verwendete und genetisch modifizierte Pflanzenöle mit hohem Ölsäuregehalt sind Safloröl, Maisöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Sojabohnenöl, Leinsamenöl, Erdnußöl, Lesquerella-Öl, Meadowfoam-Öl und Palmenöl.

[0012] Insbesondere die Verwendung von nativen Ölen auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen ist auf Grund ihrer Vorteile hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit, der Verminderung bzw. Vermeidung von CO₂-Emissionen von Bedeutung, da auf den Rohstoff Erdöl verzichtet werden kann und mit nativen Ölen identische wenn nicht bessere Ergebnisse erzielt werden können.

Ionische Flüssigkeiten, im weiteren auch als IL (= Ionic Liquid) bezeichnet, sind sogenannte Salzschnmelzen, die vorzugsweise bei Raumtemperatur flüssig sind bzw. per Definition einen Schmelzpunkt <100°C haben. Sie haben nahezu keinen Dampfdruck, und zeigen deshalb keine Kavitationseigenschaften. Darüber hinaus wird bei den ionischen Flüssigkeiten durch die Wahl der Kationen und Anionen erreicht, daß bei der Schmierstoffzusammensetzung die Lebensdauer und Schmierwirkung erhöht wird, die oben beschriebene Verlackung verzögert wird, durch Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit die Anwendung in Vorrichtungen, bei denen elektrische Ladung auftritt, ermöglicht wird. Geeignete IL sind:

Butylmethylpyrrolidinium- bis(trifluormethylsulfonyl)imid (MBPimid), Methylpropylpyrrolidinium- bis(trifluormethylsulfonyl)imid (MPPimid), Hexylmethylimidazolium- tris(perfluorethyl)trifluorophosphat (HMIMPFET), Hexylmethylimidazolium- bis(trifluormethylsulfonyl)imid (HMIMimid), Hexylmethylpyrrolidinium- bis(trifluormethylsulfonyl)imid (HMP), Tetrabutylphosphonium-tris(perfluorethyl)trifluorophosphat (BuPPFET), Oktymethylimidazolium-hexafluorophosphat (OMIM PF6), Hexylpyridinium-bis(trifluormethyl)sulfonylimid (Hpyimid), Methyltriethylammonium-trifluoracetat (MOAac), Butylmethylpyrrolidinium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat (MBPPFET), Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (HPDimid),

Darüber hinaus enthalten die Schmierstoffzusammensetzungen übliche Additive oder Additivgemische, die ausgewählt werden aus Korrosionsschutzmittel, Oxidationsschutzmittel, Verschleißschutzmittel, Mittel zur Reibungsminde- rung, Mittel zum Schutz gegen Metalleinflüsse, die als Chelatverbindungen, Radikalfänger, UV-Stabilisatoren, Reaktionsschichtbildner vorhanden sind, sowie anorganische oder organische Festschmierstoffe, wie beispielsweise Polyimid, Polytetrafluorethylen (PTFE), Graphit, Metalloxide, Bornitrid, Molybdändisulfid und Phosphat. Insbesondere werden Additive in Form von phosphor- und schwefelhaltigen Verbindungen z.B. Zinkdialkyldithiophosphat, Borsäureester als Antiwear/Extrempressure eingesetzt, Metallsalze, Ester, stickstoffhaltige Verbindungen, heterocyclische Verbindungen als Mittel zur Korrosionsverhinderung eingesetzt, Glycerin-mono- oder di-ester als Reibungsschutzmittel sowie Polyisobutylen, Polymethacrylat als Viskositätsverbesserer eingesetzt.

[0013] Die Schmierstoffzusammensetzungen enthalten 5 bis 95 Gewichts-% Grundöl oder Grundölmischung, 0,05 bis 40 Gewichts-% ionische Flüssigkeit und ggf. 0,1 bis 10 Gewichts-% Additive.

[0014] Die Schmierstoffzusammensetzungen können durch die Zugabe der ionischen Flüssigkeiten als Hochtemperaturkettenöle eingesetzt werden, da sie bei Temperaturen von bis 250°C einsetzbar sind. Sie können außerdem durch die Senkung des elektrischen Widerstandes der Öle in Bereichen eingesetzt werden, bei denen es durch fließenden Strom immer wieder durch Stromdurchschläge, wie bei Eisenbahnradlagern, Wälzlagern mit Stromdurchgang, im Automobilbereich oder bei Elektromotoren zu Schäden kommt.

[0015] Durch die Löslichkeit in organischen Systemen bzw. Lösungsmitteln bzw. aufgrund des extrem niedrigen Dampfdruckes sind ionische Flüssigkeiten als thermische und oxidative Stabilisatoren gegenüber den Antioxidantien auf phenolischer oder aminischer Basis oder perfluorierten Salzen überlegen. Auch in hohen Anteilen bilden sich in den Schmierstoffen mit ionischen Flüssigkeiten keine Kristalle, die dann z.B. bei Gleitringdichtungen zu Geräuscentwicklungen und Verstopfungen führen und damit diese Bauteile beschädigen können.

[0016] Die thermische und oxidative Stabilität der Schmierstoffzusammensetzungen zeigt sich in der Verzögerung der Verdampfung und des Viskositätsanstiegs, wodurch die Verlackung des Systems bei hohen Temperaturen verlangsamt wird und die Schmierstoffe länger eingesetzt werden können.

[0017] Die Vorteile der Schmierstoffzusammensetzungen werden anhand der nachfolgenden Beispiele gezeigt.

Beispiele

[0018] Die %-Angaben sind in Gewichtsprozent, es sei denn, es wird anders angegeben.

1. Senkung des elektrischen Widerstand der Öle durch Zugabe von ionischen Flüssigkeiten

[0019] Es wurden verschiedene Grundöle allein und in Kombination mit verschiedenen ionischen Flüssigkeiten in verschiedenen Konzentrationen gemessen. Bei dem verwendeten Polypropylenglykol handelt es sich um ein Butanol gestartetes Polypropylenglykol. Bei dem synthetischen Ester handelt es sich Dipentaerythrester mit kurzkettigen Fettsäuren, der unter der Bezeichnung Hatco 2926 erhältlich ist.

[0020] Die Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes wurden mit Plattenelektroden mit einer Fläche von 2,5 cm² und einem Abstand von 1,1 cm, mit einer 10 V Meßspannung (Gleichstrom) gemessen. Es wurden jeweils drei Messungen durchgeführt und der Mittelwert der Messungen ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Schmierfettzusammensetzung ($\Omega \cdot \text{cm}$)	spezifischer	elektrischer	Widerstand
100% Polypropylenglykol		10×10^{10}	
99,0% Polypropylenglykol + 1% HDPimid		6×10^6	
100% Synthetischer Ester		7×10^{10}	
99,0% Synthetischer Ester + 1% HDPimid		7×10^6	
95,0% Synthetischer Ester + 5% HDPimid		1×10^6	
100% Solvent Raffinat N 100/40 rein		$<10^{13}$	
99,0% Solvent Raffinat N 100/40 + 1% PCI		1×10^{11}	
99,9% Solvent Raffinat N 100/40 + 0,1% PCI		1×10^{12}	
HDPimid: Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid			
PCI: Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid			

[0021] Die erhaltenen Meßergebnisse zeigen, daß durch die Zugabe von ionischen Flüssigkeiten der spezifische elektrische Widerstand der Schmierölzusammensetzung gesenkt wird.

2. Einfluß der ionischen Flüssigkeiten auf den Reibungswert und den Verschleiß am Beispiel eines Polypropylenglykols

[0022] Es wurde n-Butanol-gestartetes Polyalkylenglykol verwendet, das unter der Bezeichnung Synalox 55-150B erhältlich ist. Es wurde ein Schwingreibverschleißtest (SRV) in Anlehnung an DIN 51834, Testbedingung Kugel/Scheibe, 200 N Last, 50°C, 1 mm Hub 50 Hz, 120 Min. durchgeführt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Schmierfettzusammensetzung ahl	Verschleißfaktor/VerlaufReibungsz
100% Polyalkylenglykol	2850 / leicht wellig / 0,15
99,5% Polyalkylenglykol + 0,5% OMIM PF6	41 / sehr glatt / 0,11
98,0% Polyalkylenglykol + 2% OMIM PF6	108/ sehr glatt / 0,11
OMIM PF6: Oktylmethylimidazolium-hexafluorphosphat	

[0023] Diese Ergebnisse zeigen den positiven Einfluß der ionischen Flüssigkeiten auf den Reibwert und den Verschleiß der Schmierfettzusammensetzung.

3. Einfluß der ionischen Flüssigkeiten auf die Viskosität und des Verdampfungsverlust von Schmierstoffzusammensetzungen

[0024] Diese Untersuchungen wurden zum einen bei 150°C mit 1g Einwaage der Schmierfettzusammensetzung durchgeführt. Dazu wurden die Proben in Aluminiumschälchen eingewogen und im Umluftofen getempert, in vorliegendem Falle für 96 und 120 h. Nach der Prüfzeit wurden die erkalteten Schalen ausgewogen und der Massenverlust bezogen

EP 2 164 934 B1

auf das Ausgangsgewicht bestimmt. Sowohl von den Frischölen als auch von den Gebrauchtölen wurde die scheinbar dynamische Viskosität mit einem Kegel/Platte Rheometers bei 300 1/sec, 25°C, nach 60 sec Meßzeit bestimmt.

[0025] Zum anderen wurden Thermogravimetrische Analysen (TGA) mit einem Gerät der Fa. Seiko, TG/DTA 6200 mit 10 mg +/- 0,2 mg Einwaage im AluTiegel offen, Spülgas Luft, Temperaturrampe 1k/min von 100 bis 260°C durchgeführt.

[0026] Für diese Analysen wurde als synthetischer Ester Dipentaerythester mit kurzkettigen Fettsäuren, der unter der Bezeichnung Hatco 2926 erhältlich ist, verwendet. Die %-Angaben sind in Gewichtsprozent. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Muster scheinbare dyn. Zähigkeit frisch	100% SYNTH. ESTER pur 130 mPas	99,5% SYNTH. ESTER + 0,5 % HDPimid 140 mPas	98,0% SYNTH. ESTER + 2 % HDPimid 140 mPas	89,6% SYNTH. ESTER + 10,4% HDPimid 160 mPas
VDV und scheinbare dynamische Viskosität nach 96 Std. bei 150°C	39,6 % 13500 mPas	21,3 % 1400 mPas	13,6 % 580 mPas	8,5 % 360 mPas
VDV und scheinbare dynamische Viskosität nach 120 Std. bei 150°C	46,5 % 70000 mPas	25,3 % 2400 mPas	15,7 % 700 mPas	10,6 % 460 mPas
TGA VDV bis 260°C nach KL Standard	40,0 %	35,4 %	32,5 %	23,2 %
VDV: Verdampfungsverlust; HDPimid: Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid				

[0027] Diese Ergebnisse zeigen, daß bei Hochtemperaturölen durch die Zugabe von ionischen Flüssigkeiten ohne Zugabe von weiteren Antioxidantien in der Schmierfettzusammensetzung eine deutliche Viskositätsenkung und Senkung des Verdampfungsverlustes unter Temperaturbelastung TGA-VDV (5 g Einwaage bei 230°C) gezeigt werden kann.

4. Einfluß der ionischen Flüssigkeiten auf die Viskosität und die Verdampfung unter Temperaturbelastung (1 g Einwaage bei 200°C) des Schmieröles in Verbindung mit einem bekannten Antioxidant

[0028] Es wurde ein aminisches Antioxidant (Naugalube 438L) in einer Konzentration von 1 Gewichts-% in allen nachfolgend untersuchten Proben verwendet, als Basisöl wurde ein synthetischer Ester verwendet. Bei dem synthetischen Ester handelt es sich um einen Dipentaerythester mit kurzkettigen Fettsäuren, der unter der Bezeichnung Hatco 2926 erhältlich ist. Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten sind nachstehend genannt.

Tabelle 4

Auswirkung auf die Viskosität					
ionische Flüssigkeit	Öl	Anfangsviskosität. * in mPas	Viskosität in mPas nach 24h	Viskosität in mPas nach 48h	Viskosität in mPas nach 72h
-	99,0% SYNTH. ESTER	173	verlackt	verlackt	verlackt
0,1% MBPimid	98,9% SYNTH. ESTER	182	verlackt	verlackt	verlackt
0,3% MBPimid	98,7% SYNTH. ESTER	192	93517	verlackt	verlackt
0,1% HMP	98,9% SYNTH. ESTER	176	176740	verlackt	verlackt
0,3% HMP	98,7% SYNTH. ESTER	187	63402	verlackt	verlackt

EP 2 164 934 B1

(fortgesetzt)

Auswirkung auf die Viskosität					
ionische Flüssigkeit	Öl	Anfangsviskosität. * in mPas	Viskosität in mPas nach 24h	Viskosität in mPas nach 48h	Viskosität in mPas nach 72h
0,1% HMIMimid	98,9% SYNTH. ESTER	176	verlackt	verlackt	verlackt
0,3% HMIMimid	98,7% SYNTH. ESTER	185	30100	verlackt	verlackt
0,1% BuPPFET	98,9% SYNTH. ESTER	176	verlackt	verlackt	verlackt
0,3% BuPPFET	98,7% SYNTH. ESTER	181	70776	verlackt	verlackt
0,1% HPYimid	98,9% SYNTH. ESTER	185	25208	verlackt	verlackt
0,3% HPYimid	98,7% SYNTH. ESTER	176	4314	24367	verlackt
0,1% MoAac	98,9% SYNTH. ESTER	176	verlackt	verlackt	verlackt
0,3% MoAac	98,7% SYNTH. ESTER	178	verlackt	verlackt	verlackt
0,1% MBPPFET	98,9% SYNTH. ESTER	179	21164	verlackt	verlackt
0,3% MBPPFET	98,7% SYNTH. ESTER	181	14817	22392	verlackt
0,1% HMIMPfET	98,9% SYNTH. ESTER	178	79979	verlackt	verlackt
0,3% HMIMPfET	98,7% SYNTH. ESTER	179	verlackt	verlackt	verlackt
1,0% MBPimid	98,0% SYNTH. ESTER	181	14726	46721	verlackt
0,1% HDPimid	98,9% SYNTH. ESTER	174	90883	verlackt	verlackt
0,3% HDPimid	98,7% SYNTH. ESTER	178	55759	verlackt	verlackt
* scheinbare dynamische Viskosität, nach 60s Scherzeit bei 300 1/sec, Kegel / Platte / 20°C MBPimid = Butylmethylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, HMP = Hexylmethylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, HMIMimid = Hexylmethylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, BuPPFET = Tetrabutylphosphonium-tris(perfluorethyl)trifluorphosphat, HPYimid = Hexylpyridinium-bis(trifluoromethyl)sulfonylimid, MOAac = Methyltrioktylammonium-trifluoracetat, MBPPFET = Butylmethylpyrrolidinium-tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, HMIMPfET = Hexylmethylimidazolium-tris(perfluorethyl)trifluorphosphat HPDimid = Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid.					

Tabelle 4a Auswirkung auf den Verdampfungsverlust

ionische Flüssigkeit	Öl	Verdampfungsverlust nach 24 h
-	99,0% SYNTH. ESTER	70 - 75 %
0,3% HMP	98,7% SYNTH. ESTER	53 %
0,3% HPYimid	98,7% SYNTH. ESTER	39 %
0,3% HDPimid	98,7% SYNTH. ESTER	53 %

[0029] Die obigen Ergebnisse zeigen, daß durch die Zugabe einer ionischen Flüssigkeit der Anstieg der Viskosität und der Verdampfungsverlust der Schmierstoffe verringert werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß ein Schmierstoff, der nur ein aminisches Antioxidant enthält, bereits nach 24 Stunden "verlackt", wohingegen durch die Zugabe der ionischen Flüssigkeit eine Verlackung erst nach 24 bis 48 Stunden eintritt, bei Zugabe von 0,3 Gewichts-% HPYimid bzw. MBPPFET sowie 1,0 Gewichts-% MBPimid tritt eine Verlackung des Schmierstoffes erst zwischen 48 bis 72 Stunden auf. Außerdem wird der Verdampfungsverlust der Schmierstoffe erniedrigt. Tabelle 5 zeigt zusammengefaßt die Ergebnisse von Tabelle 4.

Tabelle 5

Schmierstoffzusammensetzung	Verlackungszeit
99,0% SYNTH. ESTER + 1% AMINISCHER ANTIOXIDANT	< 7h
98,9 bzw. 98,7% SYNTH. ESTER + 1% AMINISCHER ANTIOXIDANT + 0,1 bzw 0,3 % MBPimid; HMP; HMIMimid; BuPPFET; MBPPFET; HIMIMPFET; HDPimid bzw. 0,1% HPYimid oder 0,1 % MBPPFET	> 24h und < 48h
98,9 bzw. 98,7% SYNTH. ESTER + 1% AMINISCHER ANTIOXIDANT + 0,3% (HPYimid oder MBPPFET oder 1,0 % MBPimid	> 48h und < 72h

5. Einfluß von ionischen Flüssigkeiten auf native Esteröle hinsichtlich Verdampfung und Viskosität unter Temperaturbelastung von 1 g Einwaage bei 140°C

[0030] Es wurde als natives Esteröl geblasenes Rüböl "Rümanol 404" verwendet. Es wurde ein aminisches Antioxidant (Naugalube 438L) in einer Konzentration von 1 Gewichts-% in allen nachfolgend untersuchten Proben verwendet. Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten sind nachstehend genannt.

Tabelle 6

ionische Flüssigkeit	Öl	Anfangsviskosität * in mPas	Viskosität in mPas nach 24h	Viskosität in mPas nach 48h	Viskosität in mPas nach 72h
-	99,0% NAT. ESTERÖL	112	20152	verlackt	verlackt
0,1% MOAac	98,9% NAT. ESTERÖL	123	505	39177	verlackt
0,3% MOAac	98,7% NAT. ESTERÖL	127	176	21856	verlackt
0,1% Ecoeng 500	98,9% NAT. ESTERÖL	121	72249	verlackt	verlackt
0,3% Ecoeng 500	98,7% NAT. ESTERÖL	117	34383	verlackt	verlackt

EP 2 164 934 B1

(fortgesetzt)

ionische Flüssigkeit	Öl	Anfangsviskosität * in mPas	Viskosität in mPas nach 24h	Viskosität in mPas nach 48h	Viskosität in mPas nach 72h
0,1% HDPimid	98,9% NAT. ESTERÖL	114	14641	verlackt	verlackt
0,3% HDPimid	98,7% NAT. ESTERÖL	118	15303	verlackt	verlackt
1,0% MOAac	98,0% NAT. ESTERÖL	124	120	1613	verlackt
* scheinbare dynamische Viskosität, nach 60s Scherzeit bei 300 1/sec, Kegel / Platte / 20°C MOAac = Methyltrioktylammonium-trifluoracetat, HPDimid = Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Ecoeng 500 = PEG-5-cocomonium-methylsulfat.					

Tabelle 6 a

ionische Flüssigkeit	Öl	Verdampfungsverlust nach 24 h
-	99,0% NAT. ESTERÖL	7,0 %
0,1% MOAac	98,9% NAT. ESTERÖL	2,6 %
0,3% MOAac	98,7% NAT. ESTERÖL	1,8 %
0,1% HDPimid	98,9% NAT. ESTERÖL	2,9 %
0,3% HDPimid	98,7% NAT. ESTERÖL	3,0 %
1,0% MOAac	98,0% NAT. ESTERÖL	2,0 %

[0031] Die obigen Ergebnisse zeigen, daß durch die Zugabe einer ionischen Flüssigkeit der Anstieg der Viskosität und der Verdampfungsverlust des nativen Esteröls verringert werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß ein natives Esteröl, das nur ein aminisches Antioxidant enthält, bereits nach 24 bis 48 Stunden "verlackt", wohingegen durch die Zugabe der ionischen Flüssigkeit eine Verlackung erst nach 48 bis 72 Stunden eintritt. Tabelle 7 zeigt zusammengefaßt die Ergebnisse von Tabelle 6.

Tabelle 7

Schmierfetzusammensetzung	Verlackungszeit
99% NAT. ESTERÖL + 1% AMINISCHER ANTIOXIDANT	> 24h und < 48h
NAT. ESTERÖL + 1% AMINISCHER ANTIOXIDANT + MOAac in unterschiedlichen Konzentrationen von 0,1 bis 1 %	> 48h und < 72h zusätzlich Viskositätserniedrigung gegenüber Standard!

6. Einfluß von ionischen Flüssigkeiten auf natürliche Esteröle hinsichtlich Verdampfung und Viskosität unter Temperaturbelastung von 1 g Einwaage bei 140°C

[0032] Es wurde als natürliches Esteröl Sonnenblumenöl verwendet. Es wurde ein aminisches Antioxidant (Naugalube 438L) in einer Konzentration von 1 Gewichts-% in allen nachfolgend untersuchten Proben verwendet. Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten sind nachstehend genannt.

Tabelle 8

ionische Flüssigkeit	Öl	Anfangsviskosität * in mPas	Viskosität in mPas nach 24h	Viskosität in mPas nach 48h	Viskosität in mPas nach 72h
-	99,0% Sonnenblumenöl	102	14190	verlackt	verlackt
0,1% MOAac	98,9% Sonnenblumenöl	113	142	51891	verlackt
0,3% MOAac	98,7% Sonnenblumenöl	108	173	13820	verlackt
0,1% Ecoeng 500	98,9% Sonnenblumenöl	106	4652	verlackt	verlackt
0,1% HDPimid	98,9% Sonnenblumenöl	113	5580	verlackt	verlackt
0,3% HDPimid	98,7% Sonnenblumenöl	114	4002	verlackt	verlackt
1,0% MOAac	98,0% Sonnenblumenöl	109	116	1999	verlackt
scheinbare dynamische Viskosität, nach 60s Scherzeit bei 300 1/sec, Kegel / Platte / 20°C MOAac = Methyltrioktylammonium-trifluoracetat, HPDimid = Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Ecoeng 500 = PEG-5-cocomonium-methylsulfat.					

Tabelle 8 a

ionische Flüssigkeit	Öl	Verdampfungsverlust nach 24 h
-	99,0% Sonnenblumenöl	4,5 %
0,1% MOAac	98,9% Sonnenblumenöl	1,9 %
0,3% MOAac	98,7% Sonnenblumenöl	0,6 %
0,1% HDPimid	98,9% Sonnenblumenöl	4,4 %
0,3% HDPimid	98,7% Sonnenblumenöl	4,2 %
1,0% MOAac	98,0% Sonnenblumenöl	1,4 %

[0033] Die obigen Ergebnisse zeigen, daß durch die Zugabe einer ionischen Flüssigkeit der Anstieg der Viskosität und der Verdampfungsverlust des natürlichen Esteröls verringert werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß ein natürliches Esteröl, das nur ein aminisches Antioxidant enthält, bereits nach 24 bis 48 Stunden "verlackt", wohingegen durch die Zugabe von MoAac als ionischer Flüssigkeit eine Verlackung erst nach 48 bis 72 Stunden eintritt. Tabelle 9 zeigt zusammengefaßt die Ergebnisse von Tabelle 8.

Tabelle 9

Musterzusammensetzung	Verlackungszeit
99% Sonnenblumenöl + 1% AMINISCHER ANTIOXIDANT	> 24h und < 48h
Sonnenblumenöl + 1% AMINISCHER ANTIOXIDANT + IL (Ecoeng 500; HDPimid)	> 24h und < 48h; aber Viskositätserniedrigung gegenüber Standard
98,9 bis 98% Sonnenblumenöl + 1% AMINISCHER ANTIOXIDANT + MOAac in Konzentrationen von 0,1 bis 1 %	> 48h und < 72h Viskositätserniedrigung gegenüber Standard

[0034] Die vorstehenden Beispiele zeigen die vorteilhafte Wirkung der Zugabe von ionischen Flüssigkeiten zu synthetischen, mineralischen und natürlichen Ölen, hinsichtlich der Viskositätsniedrigung, der Erniedrigung des Verdampfungsverlustes, sowie der Verringerung des oxidativen und thermischen Abbaus der Schmierstoffzusammensetzungen.

5

Patentansprüche

1. Verwendung einer Schmierstoffzusammensetzung enthaltend

- (a) 5 bis 95 Gew.-% eines Grundöl oder Grundölmischung auf Basis von synthetischen, mineralischen oder nativen Ölen, die einzeln oder in Kombination verwendet werden,
 (b) 0,05 bis 40 Gew.-% einer ionischen Flüssigkeit ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Butylmethylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Methylpropylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Hexylmethylimidazolium-tris(perfluorethyl)-trifluorophosphat, Hexylmethylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Hexylmethylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Tetrabutylphosphonium-tris(perfluorethyl)trifluorophosphat, Oktylmethylimidazolium-hexafluorophosphat, Methyltrioktylammonium-trifluoracetat, Butylmethylpyrrolidinium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid und
 (c) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Additivs oder eines Additivgemisches, zum Schutz der Schmierstoffzusammensetzung gegen oxidativen und thermischen Abbau als Kettenöl im Hochtemperaturbereich bis 250°C, zur Senkung des elektrischen Widerstandes der Öle in Eisenbahnradlagern, in Wälzlagern mit Stromdurchgang, im Automobilbereich und in Elektromotoren.

2. Verwendung der Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Grundöl auf der Basis von synthetischem Öl ausgewählt wird aus einem Ester einer aliphatischen oder aromatischen Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure mit einem oder in Mischung vorliegenden C₇- bis C₂₂-Alkoholen, aus einem Polyphenylether oder alkylisiertem Di- oder Triphenylether, aus einem Ester von Trimethylolpropan, aus Pentaerythrit oder Dipentaerythrit mit aliphatischen C₇ bis C₂₂-Carbonsäuren, aus C₁₈-Dimersäureestern mit C₇- bis C₂₂-Alkoholen, aus Komplexeestern, als Einzelkomponenten oder in beliebiger Mischung besteht, oder ausgewählt wird aus Poly- α -Olefinen, alkylierten Naphthalinen, alkylierten Benzolen, Polyglykolen, Silikonölen, Perfluorpolyethern und Gas to Liquid (GTL)-Fluids, Biomass to Liquid (BTL)-Fluids oder Coal to Liquid (CTL)-Fluids.

3. Verwendung der Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Grundöl auf der Basis von mineralischem Öl ausgewählt wird aus parafinbasischen-, naphthenbasischen-, aromatischen Hydrocrackölen.

4. Verwendung der Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Grundöl auf der Basis von nativem Öl ausgewählt wird aus genetisch modifiziertem Triglyceridöl, genetisch modifiziertem Pflanzenöl einschließlich Safforöl, Maisöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Sojabohnenöl, Leinsamenöl, Erdnußöl, Lesquerella-Öl, Meadowfoam-Öl und Palmenöl.

Claims

1. Use of a lubricating composition containing

- (a) 5 to 95 wt% of a base oil or a base oil mixture, based on synthetic, mineral or native oils, which are used individually or in combination;
 (b) 0.05 to 40 wt% of an ionic liquid selected from the group consisting of butylmethylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, methylpropylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, hexylmethylimidazolium tris(perfluoroethyl)trifluorophosphate, hexylmethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, hexylmethylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, tetrabutylphosphonium tris(perfluoroethyl)trifluorophosphate, octylmethylimidazolium hexafluorophosphat, methyltrioktylammonium trifluoroacetate, butylmethylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate, trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide; and
 (c) 0.1 to 10 wt% of an additive or additive mixture;
 for protecting the lubricating composition against oxidative and thermal degradation as chain oil in high-temperature regions up to 250°C, for reducing the electrically resistance of the oils in railway wheel bearings, in

roller bearings with a current feed-through, in the automotive field and in electric motors.

2. The use of a lubricating composition as claimed in claim 1, **characterized in that** the basis oil based on a synthetic oil is selected from an ester of aromatic or aliphatic di-, tri- or tetracarboxylic acids with one or a mixture of C₇ to C₂₂ alcohols, a polyphenyl ether or alkylated di- or triphenyl ether, an ester of trimethylolpropane, pentaerythritol or dipentaerythritol with aliphatic C₇ to C₂₂ carboxylic acids, from C₁₈ dimeric acid esters with C₇ to C₂₂ alcohols, from complex esters, as single components or in any mixture; or is selected from poly- α -olefins, alkylated naphthalenes, alkylated benzenes, polyglycols, silicone oils, perfluoropolyethers and gas-to-liquid (GTL) fluids, coal-to-liquid process (CTL) fluids or biomass-to-liquid (BTL) fluids.
3. The use of the lubricating composition as claimed in claim 1, **characterized in that** the base oil based on a mineral oil is selected from paraffin-based oils, naphthene-based and aromatic hydrocracking oils.
4. The use of the lubricating composition as claimed in claim 1, **characterized in that** the base oil based on native oils is selected from genetically modified triglyceride oils, genetically modified vegetable oils including safflower oil, corn oil, canola oil, sunflower oil, soy oil, linseed oil, peanut oil, lesquerella oil, meadowfoam oil and palm oil.

Revendications

1. Utilisation d'une composition de lubrifiant contenant

(a) 5 à 95 % en poids d'une huile de base ou d'un mélange d'huiles de base à base d'huiles synthétiques, minérales ou natives, qui sont utilisées individuellement ou en combinaison,

(b) 0,05 à 40% en poids d'un liquide ionique sélectionné parmi le groupe constitué de butyl-méthylpyrrolidinium-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide, méthylpropylpyrrolidinium-bis(trifluorométhyl-sulfonyle)imide, hexylméthylimidazolium-tris(perfluoréthyl)-trifluorophosphate, hexylméthylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide, hexylméthylpyrrolidinium-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide, tétrabutylphosphonium-tris(perfluoréthyl)trifluorophosphate, octylméthylimidazolium-hexafluorophosphate, méthyltriocetylammmonium-trifluoracétate, butylméthylpyrrolidinium-tris(pentafluoréthyl)trifluorophosphate, trihexyl(tétradécyl)phosphonium-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide et

(c) 0,1 à 10% en poids d'un additif ou d'un mélange d'additifs, pour la protection de la composition de lubrifiant contre la dégradation oxydative et thermique comme huile de chaîne dans la plage des températures élevées jusqu'à 250°C, pour la réduction de la résistance électrique des huiles dans des paliers de roues de voitures de chemin de fer, dans des paliers de roulement avec passage de courant électrique, dans le domaine automobile et dans des moteurs électriques.

2. Utilisation de la composition de lubrifiant suivant la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'huile de base à base d'huile synthétique est sélectionnée parmi un ester d'un acide di-, tri- ou tetracarboxylique aliphatique ou aromatique avec un alcool ou plusieurs alcools en C₇ à C₂₂ présents en mélange, un polyphényléther ou un di- ou triphényléther alkylé, un ester de triméthylolpropane, le pentaérithritol ou le dipentaérithritol avec des acides carboxyliques en C₇ à C₂₂ aliphatiques, des esters d'acide dimérique en C₁₈ avec des alcools en C₇ à C₂₂, des esters complexes, comme composants individuels ou sous forme de n'importe quel mélange, ou sélectionnée parmi des poly- α -oléfines, des naphthalènes alkylés, des benzènes alkylés, des polyglycols, des huiles de silicone, des perfluoropolyéthers et des produits gaz-à-liquide (GTL), des produits biomasse-à-liquide (BTL) ou des fluides charbon-à-liquide (CTL).
3. Utilisation de la composition de lubrifiant suivant la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'huile de base à base d'huile minérale est sélectionnée parmi des huiles hydrocraquées paraffiniques, naphthéniques, aromatiques.
4. Utilisation de la composition de lubrifiant suivant la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'huile de base à base d'huile native est sélectionnée parmi de l'huile triglycéride génétiquement modifiée, de l'huile végétale génétiquement modifiée, y compris l'huile de carthame, l'huile de maïs, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de lin, l'huile d'arachide, l'huile de lesquerella, l'huile de limnanthes et l'huile de palme.

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

- JP 2007112828 A [0005]
- US 20070027038 A1 [0006]
- JP 2005336309 A [0007]