



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

10

11 Veröffentlichungsnummer: **0 293 427**  
**B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: 02.05.90

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C 10 M 177/00,**  
**C 10 M 157/02 // C10M145/36,**  
**C10M145/28, C10M147/02,**  
**C10N40/00**

71 Anmeldenummer: 87907956.4

72 Anmeldetag: 02.12.87

66 Internationale Anmeldenummer:  
PCT/EP87/00748

67 Internationale Veröffentlichungsnummer:  
WO 88/04314 16.06.88 Gazette 88/13

54 **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER PTFE-DISPERSION ALS SCHMIERÖL ODER  
SCHMIERÖLZUSATZ.**

30 Priorität: 13.12.86 DE 3642617

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.12.88 Patentblatt 88/49

46 Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
02.05.90 Patentblatt 90/18

84 Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

56 Entgegenhaltungen:  
DE-A-2 732 686  
US-A-4 615 817

73 Patentinhaber: HUTH, Marc  
Pschorrstrasse 5  
D-8133 Feldafing (DE)

72 Erfinder: Huth, Malte  
Pschorrstrasse 5  
D-8133 Feldafing (DE)

EP 0 293 427 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Courier Press, Leamington Spa, England.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer PTFE-Dispersion in Öl als Schmieröl oder Schmierölzusatz, wobei PTFE in Pulverform oder als wässrige Dispersion in Gegenwart eines nichtionischen Tensids als Antistatikum mit einem handelsüblichen Mineralöl vermischt wird.

Ein derartiges Verfahren ist in der deutschen Offenlegungsschrift 27 32 686 beschrieben. Die Bildung einer stabilen Dispersion ist dabei allenfalls zeitlich begrenzt durch Zugabe eines Neutralisationsmittels, z.B. Aluminiumoxid, möglich. Da sich aber die Ionenträger insbesondere mit zunehmender Verschmutzung des Schmieröls rasch umorientieren, ist kurzfristig mit einem irreversiblen Absetzen agglomerierter PTFE-Teilchen zu rechnen.

Im Handel unter dem Sammelbegriff der Öladditive erhältliche Dispersionen auf der Basis von Polytetrafluoräthylen (PTFE) besitzen bekanntermaßen einen extrem niedrigen Reibungskoeffizienten, so daß es nahe liegt, sie als Schmiermittelzusatz z.B. im Motoröl oder Getriebeöl oder zur Verschleißminderung bei Maschinenführungen, in Gewindegängen oder ähnlichen Anwendungsfällen, bei welchen zwei Reibungspartner hohen Lasten ausgesetzt sind, einzusetzen. Die besondere Problematik dieses Einsatzes besteht jedoch darin, daß PTFE von Natur antiadhäsiv ist. In der Dispersion mit Öl kommt es zu einer elektrostatischen Aufladung der PTFE-Partikelchen und damit zu Abstößungsreaktionen gegenüber den zu schmierenden Metalloberflächen.

Andererseits ist bekannt, das Benetzungsvmögen der Dispersion durch Zugabe von Benetzungsmitteln, sogenannten Tensiden, zu erhöhen. Vor kationischen Dispergenzien wird jedoch gewarnt, da diese besonders in Ölen leicht zum Koagulieren der Dispersion führen.

Ionogene PTFE-Dispersionen haben allgemein den Nachteil, daß sie nur in Medien mit korrespondierender Ladung eingebaut werden können, was eine entsprechende Anwendungsbeschränkung bedeutet. Aber selbst wenn diese Voraussetzung gegeben ist, muß in verschmutzten Medien wie Schmierölen schon nach kurzer Betriebszeit mit einer PTFE-Agglomeration gerechnet werden.

Demnach läßt sich aufgrund der bekannten Überlegungen die gewünschte dauerhafte Verteilung bzw. Anlagerung der PTFE-Partikel auf einer zu schmierenden Metalloberfläche nicht erzielen.

Demgegenüber liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der gattungsgemäßen Art zu schaffen, welches die Herstellung einer PTFE-Dispersion in Öl ermöglicht, bei deren schmiertechnischem Einsatz die gewünschte Filmbildung auf metallischen Oberflächen dauerhaft verwirklicht werden kann und wobei es auf einen bestimmten Ionisierungszustand des Öls nicht ankommt.

Diese Aufgabe wird bei dem gattungsgemäßen Verfahren dadurch gelöst, daß eine bleibende Anlagerung des nichtionischen Tensids an die PTFE-Partikel durch eine nachfolgende Wärmebehandlung mit mehreren Temperaturzonen erzielt wird, wobei die Mischung zuerst eine Schockzone mit maximaler Temperatur und danach eine oder mehrere Temperzonen mit zunehmend niedrigeren Temperaturen durchstößt und wobei die maximale Temperatur höchstens dem Grenzwert für die Wärmebeständigkeit des Tensids entspricht.

Nach dieser Verfahrensregel gelingt es, mit einem netzaktiven Stoff in Form eines Tensids die PTFE-Partikeln dauerhaft zu ummanteln, so daß deren statische Aufladung verhindert, zumindest beträchtlich reduziert wird, was wiederum deren gleichmäßige Benetzung der Metalloberflächen begünstigt bzw. überhaupt erst ermöglicht. Die auf diese Weise in einen neutralen Ladungszustand übergeführten PTFE-Partikel bleiben auf der kathodischen Metalloberfläche haften, wo sie einen dünnen homogenen Film bilden, welcher ursächlich ist für eine entscheidende Verbesserung des Reibungsverhaltens der beschichteten Metalloberfläche.

Diese überraschend vorteilhafte Wirkung konnte durch Versuche eindrucksvoll bestätigt werden. Mit einem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schmierölzusatz beschichtete Metallproben wurden unter dem Elektronenmikroskop untersucht. Bei Bestrahlung mit Elektronen ergab die Elektronenreflexion unscharfe Konturen der Metalloberfläche, verursacht durch den PTFE-Film auf der Metalloberfläche. Nach einer anderen Untersuchungsmethode wurde der Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops benutzt, welcher die sich auf der Metalloberfläche befindlichen Elemente zur Aussendung einer charakteristischen Röntgenstrahlung anregt. Die erhaltenen Diagramme zeigten einen Ausschnitt des gesamten Spektrums im Wellenlängegebiet des Elementes Fluor, welches das charakteristische Element im PTFE darstellt.

Verschleißversuche mittels der Radioisotopenmethode haben überdies die verschleißmindernde Wirkung des erfindungsgemäßen Schmierölzusatzes bestätigt. An einer untersuchten Kolbenringauflage ergab sich zwei Stunden nach Zugabe des erfindungsgemäßen Schmierölzusatzes eine Verschleißminderung von 54%.

Die beschriebenen vorteilhaften Wirkungen des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schmieröls bzw. Schmierölzusatzes gehen ursächlich zurück auf die erfindungsgemäß vorgeschlagene Wärmebehandlung, durch welche eine bleibende Anlagerung der Tensid-Ionen an die PTFE-Partikel erzielt wird. Dabei bewirkt die Schockzone, daß am PTFE vorhandene Ladungsträger abgegeben werden; dadurch kommt es zu einer Benetzung des PTFE, dessen ladungsfreie Teilchen durch Anlagerung des nichtionogenen Tensids dauerhaft ummantelt werden. Durch die nachfolgenden Temperzonen wird ein Zersetzen des Tensids verhindert mit der überraschenden

Wirkung einer langzeitstabilen Neutralität des Gemisches auf PTFE mit dem nichtionischen Tensid.

Durch die erfindungsgemäße Wärmebehandlung wird ferner erreicht, daß sich die in der noch unbehandelten Mischung vorhandenen PTFE-Aglomerate auflösen. Somit sind die wesentlichen Voraussetzungen für die Bildung eines homogenen PTFE-Films über den zu behandelnden Metalloberflächen geschaffen.

Dadurch, daß die erfindungsgemäße Dispersion ladungsneutral ist kann sie gleichermaßen bei kationisch und anionisch sowie nichtionogen aufgebauten Motorölen verwendet werden. Durch die Tensidummantelung ist das PTFE für fremde Ladungsträger nicht mehr zugänglich; es kann sich dadurch weder agglomerieren noch absetzen. Ein gegebenenfalls entstehender Bodensatz läßt sich durch leichtes Schütteln oder Umrühren redispersieren.

In Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Tensid Nonylphenolpolyglykol-ether verwendet. In Anpassung an dieses Tensid beträgt die in der Schockzone angewandte maximale Temperatur 280°C.

Nach einem weiteren Vorschlag der Erfindung folgen auf die Schockzone zwei bis vier Temperzonen, wobei die Temperatur der letzten Temperzone 40—60°C beträgt. Zweckmäßig sind drei Temperzonen vorgesehen, wobei die Temperaturen in der ersten und zweiten Temperzone etwa 200°C und 120°C betragen.

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Mischung mit Umgebungstemperatur in einen Strömungskanal strömt, in welchem die der Wärmebehandlung entsprechenden Temperaturzonen aufeinanderfolgen, und daß der Strömungskanal durch eine der Umgebungstemperatur ausgesetzte Beruhigungsstrecke verlängert ist, welche aus einem PTFE-Rohr besteht. Anstelle des PTFE-Rohrs kommt auch ein mit PTFE ausgekleidetes Kanalstück in Frage.

Durch das PTFE-Rohr, welches vorteilhaft den Abfluß für die fertig behandelte Mischung darstellt wird die Aufrechterhaltung der elektroneutralen Eigenschaften der Mischung gewährleistet.

Das PTFE-Rohr ist vorteilhaft in den Strömungskanal hinein bis maximal zur ersten Temperzone verlängert. Bei Anwendung von drei Temperzonen reicht das PTFE-Rohr zweckmäßig bis in die mittlere Temperzone hinein.

Eine besonders einfache Verfahrensführung sieht vor, daß die Temperaturzonen entlang einem vertikalen Strömungskanal dicht aufeinanderfolgen. Für die apparative Ausgestaltung ergeben sich dabei verhältnismäßig geringe Anforderungen. Es genügt ein Strömungskanal mit voneinander isolierten, getrennt temperaturregelbaren Abschnitten, beispielsweise in der bei bekannten Extrudern vorhandenen Ausgestaltung.

Durch geeignete Kalibrierung des PTFE-Rohrs können auf einfache Weise sowohl die Durchflußmenge als auch die Verweilzeiten in dem PTFE-

Rohr vorgeschalteten Strömungsabschnitten beeinflusst werden.

Im folgenden wird ein Verfahrensbeispiel anhand der Zeichnung erläutert.

Diese zeigt in verkürzter Darstellung einen Strömungskanal 1, welcher von oben nach unten aus vier Abschnitten 2, 3, 4 und 5 zusammengesetzt ist. Die Temperaturen der einzelnen Abschnitte sind unabhängig voneinander regelbar. Zwischen den Abschnitten befindet sich jeweils eine Einlage 8 aus einem wärmeisolierenden Werkstoff. Von unten her ist in den Strömungskanal 1 ein PTFE-Rohr 7 eingeschoben, welches eine sogenannte Beruhigungsstrecke bildet und unmittelbar in einen nicht dargestellten Abfüllbehälter mündet. Einrichtungen zum Heizen der einzelnen Abschnitte und zum Regeln der Temperatur sind in der Zeichnung zugunsten einer übersichtlichen Darstellung weggelassen.

Der oberste Abschnitt 2 des Strömungskanals 1 ist unmittelbar an einen Einfülltrichter 6 angeschlossen, in welchen die Mischung aus der PTFE-Öl-Dispersion und dem Tensid bei einer Umgebungstemperatur  $T_U$  von etwa 20°C eingefüllt wird. Das Verfahren kann chargenweise oder im Durchlaufbetrieb gefahren werden. Im Rahmen der Erfindung kann auch ein Umlaufbetrieb bei mehrfachem Umlauf einer Charge zweckmäßig sein. Die einzelnen Abschnitte des Strömungskanals 1 können etwa die gleiche Länge aufweisen, wobei die Gesamtlänge des Strömungskanals etwa einen Meter oder darüber betragen sollte. Die Durchmesser des Strömungskanals bzw. des PTFE-Rohrs sind so zu wählen, daß die Flüssigkeit in den einzelnen Abschnitten jeweils nahezu die Temperatur des jeweiligen Abschnitts annimmt. In einem konkreten Ausführungsbeispiel beträgt der Durchmesser  $D$  des Strömungskanals etwa das Doppelte des PTFE-Rohrs, letzterer etwa 10 mm, bei einem Flüssigkeitsdurchsatz von 2—5 Liter pro Minute.

Der oberste Abschnitt 2 entspricht der Schockzone  $Z_0$  mit einer Temperatur  $T_0$  von ca. 280°C. Der nächste Abschnitt 3 bildet eine erste Temperzone  $Z_1$  mit einer Temperatur  $T_1$  von etwa 200°C. Der nachfolgende Abschnitt 4 bildet eine mittlere Temperzone  $Z_2$  mit einer Temperatur  $T_2$  von ca. 120°C; der unterste Abschnitt 5 bildet die letzte Temperzone  $Z_3$  mit einer Temperatur  $T_3$  von etwa 40—60°C.

Das PTFE-Rohr 7 ist von unten in den Strömungskanal 1 eingeschoben, so daß es dichtend an der Innenwand des letzten Abschnittes 5 und zum Teil des vorletzten Abschnittes 4 anliegt. Das PTFE-Rohr 7 ist kalibriert in Abstimmung auf einen bestimmten Mengendurchsatz der Flüssigkeit. Die wesentliche Funktion des PTFE-Rohres besteht darin, eine Berührung der behandelten Flüssigkeit mit den stählernen Abschnitten des Strömungskanals 1 im Bereich der niedrigen Temperaturen zu vermeiden, d.h. den PTFE-Partikeln in der Flüssigkeit soll keine Gelegenheit gegeben werden durch Benetzen von Metalloberflächen bereits vor dem Abfüllen in geeignete Kunststoffbehälter einen Ladungsaustausch mit

der Metalloberfläche zu vollziehen.

Das als disperse Phase zugemischte PTFE-Pulver soll möglichst fein sein; die bevorzugte Teilchengröße der PTFE-Agglomerate beträgt zwischen 0,1 und 1,0 Mikrometer. Untersuchungen unter dem Rasterelektronenmikroskop haben eine Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 0,3 Mikrometer ergeben.

Als Trägermedium eignet sich jedes einfache Mineralöl, übliche Motor- oder Getriebeöle, bevorzugt paraffinbasierte Mineralöle ohne Zusätze. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Verhältnisanteile in der Dispersion entweder so gewählt werden, daß ein fertiges Schmieröl oder nur ein Schmierölzusatz entsteht, wobei letzterer ein Additivkonzentrat darstellt, welches vor der Anwendung noch mit Öl verdünnt wird.

Beispielsweise erfolgt die Herstellung eines geeigneten Schmierölzusatzes nach dem erfindungsgemäßen Verfahren derart, daß zunächst ein Mineralölanteil von 10 Gew.-% vorgelegt wird; darin werden 0,5 Gew.-% Nonylphenolpolyglykoether und danach 2 Gew.-% PTFE eingerührt bis eine homogene Paste entsteht. Die Paste wird dann mit weiteren 87,5 Gew.-% Mineralöl verrührt. Diese Flüssigkeitsmischung wird dann den erfindungsgemäßen Wärmebehandlungsverfahren unterzogen.

Für die Anwendung als Zusatz zum Motorenöl empfiehlt sich dessen Mischung mit dem erfindungsgemäß hergestellten Schmierölzusatz im Verhältnis von 4:1 Teilen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer PTFE-Dispersion in Öl als Schmieröl oder Schmierölzusatz, wobei PTFE in Pulverform oder als wässrige Dispersion in Gegenwart eines nichtionischen Tensids als Antistatikum mit einem handelsüblichen Mineralöl vermischt wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine bleibende Anlagerung des nichtionischen Tensids an die PTFE-Partikel durch eine nachfolgende Wärmebehandlung mit mehreren Temperaturzonen erzielt wird, wobei die Mischung zuerst eine Schockzone (Z0) mit maximaler Temperatur und danach eine oder mehrere Temperaturzonen (Z1, Z2, Z3) mit zunehmend niedrigeren Temperaturen durchströmt und wobei die maximale Temperatur höchstens dem Grenzwert für die Wärmebeständigkeit des Tensids entspricht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Tensid Nonylphenolpolyglykoether verwendet wird und die maximale Temperatur 280°C beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Schockzone (Z0) zwei bis vier Temperaturzonen folgen, wobei die Temperatur der letzten Temperaturzone 40—60°C beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß drei Temperaturzonen (Z1, Z2, Z3) vorgesehen sind, wobei die Temperaturen in der ersten (Z1) und zweiten Temperaturzone (Z2) etwa 200°C und 120°C betragen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mit Umgebungstemperatur in einen Strömungskanal (1) strömt, in welchem die der Wärmebehandlung entsprechenden Temperaturzonen aufeinanderfolgen, und daß der Strömungskanal (1) durch eine der Umgebungstemperatur ausgesetzte Beruhigungsstrecke verlängert ist, welche aus einem PTFE-Rohr (7) besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das PTFE-Rohr (7) in den Strömungskanal (1) hinein bis maximal zur ersten Temperaturzone (Z1) verlängert ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei drei Temperaturzonen (Z1, Z2, Z3) das PTFE-Rohr (7) bis in die mittlere Temperaturzone (Z2) hineinreicht.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturzonen entlang einem vertikalen Strömungskanal (2) direkt aufeinanderfolgen.

#### Revendications

1. Le procédé de production d'une dispersion de PTFE dans de l'huile en tant qu'huile lubrifiante ou en tant qu'additif à de l'huile lubrifiante — dans lequel le PTFE est mélangé à de l'huile minérale du type commerciale, sous forme de poudre ou de dispersion aqueuse avec un agent de surface non-ionique qui sert d'agent antistatique, est caractérisé par une fixation de l'agent de surface non-ionique aux particules de PTFE, grâce à un traitement à la chaleur dans plusieurs zones de températures; le mélange passe d'abord à travers une zone de choc (Z0), qui présente une température maximale, et ensuite à travers plusieurs zones de températures (Z1, Z2, Z3) dont les températures sont de plus en plus basses; la température la plus haute correspond — au maximum — à la valeur limite de la résistance à la chaleur de l'agent de surface.

2. L'utilisation de l'agent de surface nonyphénolpolyglycoléther et la température maximale de 280°C caractérisent le procédé no. 1.

3. Le procédé selon la revendication no. 1 ou 2 est caractérisé par une zone de choc (Z0) qui est suivie de 2 à 4 différentes zones de températures; la température de la dernière zone s'élève à 40—60°C.

4. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 3 est caractérisé par trois zones de températures (Z1, Z2, Z3); dans les deux premières zones (Z1 et Z2), les températures s'élevant à 200°C environ, dans la troisième, elles s'élèvent à 120°C.

5. Le procédé selon la revendication no. 1 est caractérisé par un mélange qui, à la température ambiante, passe à travers un canal d'écoulement (1); dans celui-ci suivent les traitements à la chaleur; le canal d'écoulement (1) est prolongé par un passage d'apaisement exposé à la température ambiante qui consiste en un tuyau de PTFE (7).

6. Le procédé selon la revendication no. 5 est caractérisé par un tuyau de PTFE (7) qui est

prolongé dans le canal d'écoulement (1), jusqu'à la première zone de températures (Z1) au maximum.

7. Le procédé selon la revendication no. 6 est caractérisé par un tuyau de PTFE (7), qui arrive jusqu'à la seconde zone de températures (Z2), sur trois zones (Z1, Z2, Z3).

8. Le procédé selon la revendication no. 5 est caractérisé par trois zones de températures qui suivent directement un canal d'écoulement (1).

#### Claims

1. Method for producing a PTFE dispersion in oil as a lubricant or as a lubricating additive whereby PTFE in the form of powder or as an aqueous dispersion is mixed with a commercial mineral oil in the presence of a non-ionic wetting agent serving as an antistatic agent. The method is characterized by a permanent addition of the non-ionic wetting agent to the PTFE particles by means of a subsequent heat treatment in several temperature zones; the mixture initially flows through a shock zone (Z0) at maximum temperature and then is subjected to one or more temperature zones (Z1, Z2, Z3) at progressively lower temperatures, the maximum temperature equals at most the limiting value of the wetting agent decomposition temperature.

2. A method, as set forth in claim 1 characterized by the fact that the non-ionic wetting agent is nonylphenol glycol ether and the maximum temperature is 280°C.

3. A method as set forth in claims 1 or 2 characterized by the fact that the shock zone (Z0) is followed by two to four temperature zones whereby the temperature of the last temperature zone is 40°—60°C.

4. A method as set forth in claims 1 to 3 characterized by the fact that there are three temperature zones (Z1, Z2, Z3) whereby temperatures of the first (Z1) and second (Z2) temperature zone are approximately 200° and 120°C respectively.

5. A method as set forth in claim 1 characterized by the fact that the mixture passes through a flow conduit (1), initially at ambient temperature, subsequently through successive heat treatments in successive temperature zones, and by the fact that the flow conduit (1) is extended into a temperature abatement zone having ambient temperature and consisting of a PTFE tube (7).

6. A method as set forth in claim 5 characterized by the fact that the PTFE tube (7) extends into the flow conduit (1), but not further than into the first temperature zone (Z1).

7. A method as set forth in claim 6 characterized by the fact that with three temperature zones (Z1, Z2, Z3) the PTFE tube (7) extends into the central temperature zone (Z2).

8. A method as set forth in claim 5 characterized by the fact that the temperature zones directly follow each other inside a vertical flow conduit (1).

35

40

45

50

55

60

65

5