

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
11 DE 3642617 C1

21 Aktenzeichen: P 36 42 617.2-43
22 Anmeldetag: 13. 12. 86
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 21. 4. 88

51 Int. Cl. 4:
C10M 177/00

C 10 M 147/02
C 10 M 161/00
C 10 N 30/06
// C10M 101/02
(C10M 157/02,
147:02,145:36)
(C10M 161/00,
147:02)C10M 129:16,
C10N 70:00

DE 3642617 C1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Huth, Malte, 8133 Feldafing, DE

74 Vertreter:
Grättinger, G., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.,
Pat.-Anw., 8130 Starnberg

72 Erfinder:
gleich Patentinhaber

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften.
DE-OS 27 32 686

54 Verfahren zur Herstellung einer PTFE-Dispersion als Schmieröl oder Schmierölzusatz

Bei einem Verfahren zur Herstellung einer PTFE-Dispersion in Öl als Schmieröl oder Schmierölzusatz wird eine benetzungsaktive Flüssigkeitsmischung dadurch erzielt, daß in die Dispersion als Antistatikum ein nicht-ionisches Tensid eingemischt wird, dessen bleibende Anlagerung an die PTFE-Partikel durch eine nachfolgende Wärmebehandlung mit mehreren Temperaturzonen erzielt wird.

DE 3642617 C1

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 Temperzonen (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 Temperzonen folgen, wobei die Temperatur der letzten Temperzone 40–60°C beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß drei Temperzonen (Z1, Z2, Z3) vorgesehen sind, wobei die Temperaturen in der ersten (Z1) und zweiten Temperzone (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 Temperzone (Z1) verlängert ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei drei Temperzonen (Z1, Z2, Z3) das PTFE-Rohr (7) bis in die mittlere Temperzone (Z2) hineinreicht.
8. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperaturzonen entlang einem vertikalen Strömungskanal (1) direkt aufeinanderfolgen.

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 irre-

versiblen Absetzen agglomerierter PTFE-Teilchen zu rechnen.

Im Handel unter dem Sammelbegriff der Öladitive 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 aus antiadhäsiv ist. In der Dispersion mit Öl kommt es zu einer elektrostatischen Aufladung der PTFE-Partikelchen und damit zu Abstoßungsreaktionen gegenüber den zu schmierenden Metalloberflächen.

Andererseits ist bekannt, das Benetzungsvermögen 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 schmiermetallischem 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 durchströmt 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 herge-

stellten 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 Wellenlängengebiet 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 aus PTFE mit dem nichtionischen Tensid.

Durch die erfindungsgemäße Wärmebehandlung wird ferner erreicht, daß sich die in der noch unbehandelten Mischung vorhandenen PTFE-Agglomerate 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 redispergieren.

In Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Tensid Nonylphenolpolyglykoether 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 ausge-

kleidetes 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 Z0 mit einer Temperatur T_0 von ca. 280°C. Der nächste Abschnitt 3 bildet eine erste Temperzone Z1 mit einer Temperatur T_1 von etwa 200°C. Der nachfolgende Abschnitt 4 bildet eine mittlere Temperzone Z2 mit einer Temperatur T_2 von ca. 120°C; der unterste Abschnitt 5 bildet die letzte Temperzone Z3 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 kali-

briert 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 Getriebeöl, 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.-% Nonylphenolpolyglykolether 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 Motoröl empfiehlt sich dessen Mischung mit dem erfindungsgemäß hergestellten Schmierölzusatz im Verhältnis von 4 : 1 Teilen.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

