



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 31 769 T2 2005.04.28**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 958 337 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 31 769.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/17130**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 943 543.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/015605**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.09.1997**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **16.04.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.11.1999**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **24.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.04.2005**

(51) Int Cl.7: **C10M 105/72**

**C10M 105/74, C10M 111/02, C10M 135/10,  
C10M 137/08, C10M 141/08, C10M 171/00,  
C10M 141/10**

(30) Unionspriorität:

**729252            10.10.1996    US**  
**795194            04.02.1997    US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

**Penzoil - Quaker State Co., Houston, Tex., US**

(72) Erfinder:

**GUNSEL, Selda, The Woodlands, US;  
LOCKWOOD, E., Frances, Georgetown, US**

(74) Vertreter:

**JUNG HML, 80799 München**

(54) Bezeichnung: **NICHTWÄSSRIGE LÖSUNGSMITTELFREIE LAMELLARE FLÜSSIGKRISTALLINE SCHMIERMITTEL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf nichtwässrige lamellare flüssigkristalline Zusammensetzungen, welche als Schmiermittel nützlich sind. Spezieller bezieht sich die vorliegende Erfindung auf nichtwässrige lamellare flüssigkristalline Zusammensetzungen, welche eine organische Säurekomponente oder ein Salz hievon und eine organische Aminkomponente umfassen, aber von einem nichtwässrigen Lösungsmittel frei sind.

**[0002]** In US-A-2,285,854 ist ein Schmiermittel beschrieben, welches aus einem mineralischen Schmieröl und einem aliphatischen Ester einer schwefelfreien Phosphorsäure besteht, das im allgemeinen in einem flüssigen Trägermedium oder einem Fett verwendet wird.

**[0003]** In EP-A-0 711 822 ist ebenfalls eine Schmierölszusammensetzung beschrieben, welche ein Grundöl, ein die Reibung reduzierendes Mittel, umfassend einen Phosphorsäureester oder ein Alkylammoniumsalz, einen Phosphorsäureester oder eine Fettsäure, und ein lineares Alkylamin umfaßt.

**[0004]** In US-A-5,320,767 ist ebenfalls ein Schmieröl beschrieben, umfassend ein Schmierölträgermaterial und ein alkoxyliertes Aminsatz einer Hydrocarbylsulfonsäure.

**[0005]** Im US-Patent Nr. 4,999,122 sind flüssigkristalline Zusammensetzungen beschrieben, welche ein nichtwässriges Lösungsmittel enthalten, das notwendig ist, um die flüssigkristallinen Eigenschaften der Zusammensetzung aufrecht zu erhalten. Die vorliegende Erfindung basiert teilweise auf der überraschenden und unerwarteten Entdeckung flüssigkristalliner Zusammensetzungen, welche als Schmiermittel nützlich sind, aber von nichtwässrigem Lösungsmittel frei sind.

**[0006]** Es ist daher ein Ziel der vorliegenden Erfindung neue lamellare flüssigkristalline Zusammensetzungen bereitzustellen und spezieller nichtwässrige lamellare flüssigkristalline Zusammensetzungen bereitzustellen, welche als Schmiermittel nützlich sind.

**[0007]** Es ist ein zusätzliches Ziel der vorliegenden Erfindung nichtwässrige lamellare flüssigkristalline Zusammensetzungen bereitzustellen, welche die Flüssigkristallinität über einen breiten Temperaturbereich beibehalten.

**[0008]** Es ist ein weiteres Ziel der Erfindung lamellare flüssigkristalline Zusammensetzungen bereitzustellen, welche niedrige Viskositäts-Druck-Koeffizienten zeigen.

**[0009]** Diese und zusätzliche Ziele werden von den nichtwässrigen lamellaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung gewährleistet. Die vorliegenden Zusammensetzungen umfassen eine organische Säurekomponente oder ein Salz hievon und eine organische Aminkomponente, welche einen Flüssigkristall mit der Säure oder dem Salz hievon ausbildet. Die Zusammensetzungen sind von nichtwässrigem Lösungsmittel frei. Die organische Säurekomponente ist vorzugsweise eine langkettige Säure, ausgewählt von der Gruppe bestehend aus Alkylphosphorsäuren, Arylphosphorsäuren, Alkylsulfonsäuren und Arylsulfonsäuren. Die Gewichtsverhältnisse der Komponenten sind derart, daß die Zusammensetzungen lamellare flüssigkristalline Eigenschaften zeigen, wobei das Gewichtsverhältnis von der organischen Säure zum organischen Amin im Bereich von 1:1 bis 5:1 beträgt. Die Komponenten können innerhalb dieser Parameter variiert werden, um die Viskosität, die Übergangstemperatur und/oder die Löslichkeit gegenüber Additiven einzustellen, wobei die flüssigkristalline Phase aufrechterhalten wird.

**[0010]** Diese und andere Ziele und Vorteile werden im Hinblick auf die folgende detaillierte Beschreibung vollständiger verständlich werden.

**Detaillierte Beschreibung der Erfindung**

**[0011]** Die nichtwässrigen lamellaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung bestehen aus einer organischen Säurekomponente oder einem Salz hievon und einer organischen Aminkomponente, sind aber von nichtwässrigem Lösungsmittel frei. Die organische Säure und das Amin bilden ein amphophiles Salz mit hydrophoben und hydrophilen Anteilen aus. Nur bestimmte Verhältnisse der Säure oder des Salzes mit dem Amin liefern stabile flüssigkristalline Zusammensetzungen.

**[0012]** Die organische Säurekomponente umfaßt eine langkettige Säure und ist vorzugsweise von der Grup-

pe bestehend aus Alkylphosphorsäuren, Arylphosphorsäuren, Alkylsulfonsäuren und Arylsulfonsäuren ausgewählt. Die organische Säurekomponente kann durch ein Salz von einer der angeführten Säuren ersetzt werden. Vorzugsweise umfaßt die Alkylgruppe, welche in der Alkylphosphorsäure oder der Alkylsulfonsäure enthalten ist, wenigstens 6 Kohlenstoffatome und stärker bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatome. Die Arylsäuren und Salze hievon können einen oder mehrere aromatische Ringe umfassen.

**[0013]** Die Aminkomponente kann jedes beliebige Mono-, Di- oder Triamin sein, welches mit der organischen Säure oder dem Salz hievon eine flüssigkristalline Struktur ausbildet. Bevorzugte Amine umfassen Triethanolamin, Diethanolamin und Ethanolamin, Ethyldiethanolamin und analoge Amine, langkettige Amine wie Talgamin oder jede seiner Aminkomponenten wie n-Dodecyl-1,3-diaminopropan, n-Oleyl-1,3-diaminopropan, n,n-Dimethylaminothioether, und dergleichen. Eine bevorzugte Aminkomponente umfaßt Talgamin.

**[0014]** Wie vorstehend angeführt, liefern nur bestimmte Verhältnisse der Säure und des Salzes hievon mit dem Amin stabile flüssigkristalline Zusammensetzungen. Es ist daher wichtig, daß die Gewichtsverhältnisse dieser beiden Komponenten derart geregelt werden, daß die Zusammensetzung lamellare flüssigkristalline Eigenschaften zeigt. Das Verhältnis von organischer Säure oder dem Salz hievon zum Amin sollte im Bereich von 1:1 bis 5:1 liegen. Vorzugsweise sollte das Gewichtsverhältnis von der Säure oder dem Salz hievon zum Amin im Bereich von 1:1 bis 3:1 liegen.

**[0015]** Die nichtwässerigen lamellaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen werden durch Mischen der organischen Säurekomponente und der organischen Aminkomponente hergestellt. Anschließend können die weiteren Additive wie Oxidationsinhibitoren, Höchstdruckmittel, Korrosionsinhibitoren und dergleichen in die Zusammensetzungen eingemischt werden.

**[0016]** Die flüssigkristallinen Zusammensetzungen der Erfindung sind vorteilhaft, da sie ihre Flüssigkristallinität über einen breiten Temperaturbereich beibehalten. Zusätzlich können ihre Viskositäten, ihre Übergangstemperaturen und die Löslichkeit gegenüber Additiven durch Variieren des Säure/Amin-Verhältnisses eingestellt werden, während die flüssigkristalline Phase aufrechterhalten wird. Die Zusammensetzungen zeigen verbesserte Normalspannungen bei Scherströmung, in einigen Fällen bis zu zwei Größenordnungen größer als herkömmliche Fluide. Die flüssigkristallinen Zusammensetzungen zeigen niedrige Viskositäts-Druck-Koeffizienten und verdünnen sich bei Scherung. Aufgrund dieser Eigenschaften ist die Fluidfilmreibung der Zusammensetzungen unter Bedingungen steigender Scherung und/oder steigenden Drucks gering, insbesondere im Vergleich zu herkömmlichen Fluiden. Die Zusammensetzungen zeigen eine geringe bis außerordentlich geringe Reibung unter Langsamgleitbedingungen und Vergleiche mit herkömmlichen Fluiden und Fetten vergleichbarer Viskosität wiesen darauf hin, daß die flüssigkristallinen Zusammensetzungen eine äußerst verringerte Reibung zeigen. Im Hinblick auf diese Eigenschaften sind die flüssigkristallinen Zusammensetzungen als Schmiermittel für viele Anwendungen nützlich.

**[0017]** Das folgende Beispiel veranschaulicht mehrere nichtwässrige lamellare flüssigkristalline Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung:

#### Beispiele

**[0018]** Es wurden erfindungsgemäße nichtwässrige lamellare flüssigkristalline Zusammensetzungen hergestellt, welche Dodecylbenzolsulfonsäure und Talgamin umfassen.

**[0019]** Die Zusammensetzungen wurden durch Abwiegen der Komponenten in Glasphiolen und Mischen mit einem Vortex-Vibromischer hergestellt. Im einzelnen wurde eine erste Zusammensetzung (Zusammensetzung P-1) durch Mischen von Dodecylbenzolsulfonsäure und Talgamin, sodaß das Gewichtsverhältnis von der Säure zum Amin 2:1 betrug, hergestellt. Eine zweite Zusammensetzung (Zusammensetzung P-2) wurde durch Mischen von Dodecylbenzolsulfonsäure und Talgamin, sodaß das Gewichtsverhältnis von der Säure zum Amin 1:1 betrug, hergestellt. Die Zusammensetzungen wurden hinsichtlich der flüssigkristallinen Struktur durch optische Mikroskopie unter Verwendung von kreuzpolarisierenden Linsen analysiert.

**[0020]** Langsamgleitexperimente wurden auf einer selbst angefertigten Anordnung durchgeführt, in welcher eine 52100 Stahlkugel von 1,28 cm Durchmesser vor und zurück über eine 52100 Stahlfläche mit 0,02 µm Finish geleitet wurde. Die Temperatur war Raumtemperatur und die Feuchtigkeit betrug 60 bis 80°C. Der berechnete mittlere Hertz-Druck bei einer Last von 100 g betrug 0,27 GPa. Der Test wurde bei einer 100 g Last durchgeführt; in einigen Fällen wurde die Last jedoch bis zu 500 g (0,46 GPa) variiert. Die Gleitgeschwindigkeit betrug 2,54 cm/min. Zur Durchführung der Viskositäts- und Filmstärkeberechnungen wurde ein Schergefälle in

der Kontaktzone berechnet, wobei von einer typischen Dicke des EHD-Films von 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$  ausgegangen wurde. Der berechnete Schergefällebereich von 210 bis 2.100  $\text{s}^{-1}$  wurde anschließend zur Bewertung der Viskositäten der untersuchten nicht-Newtonschen Fluide verwendet. Die rheologischen Messungen wurden auf einem mechanischen Kegel- und Plattenspektrometer mit einem Kegelradius von 1,25 cm und einem Winkel von 0,1 rad durchgeführt. Das Schergefälle wurde von 25 bis 2.500  $\text{s}^{-1}$  variiert und die Temperatur wurde bei 295 bis 296 K gehalten. Die Scherdauer wurde bei 5 s gehalten, um eine viskose Erhitzung zu vermeiden. Der angeführte Reibungskoeffizient ist ein Beharrungswert. Wie festgestellt werden kann, zeigten die flüssigkristallinen Zusammensetzungen P-1 und P-2 eine außerordentlich geringe Reibung. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Tabelle 1 gezeigt.

**[0021]** Die Filmstärkeberechnungen, die in Tabelle 2 angeführt sind, wurden nach dem Verfahren von Foord et al. in Optical Elastohydrodynamics, Proc. J. Mech. E., 184, Teil 1 Nr. 28 (1969), durchgeführt. Diese Berechnungen sind ungefähre Berechnungen, da die LC-Viskosität vom Schergefälle abhängig ist und das Schergefälle in der Kontaktzone schwierig abzuschätzen ist. Die Filmparameter (d.i. das Verhältnis der Filmstärke zur Rauheit der Zusammensetzungsoberfläche) sind ebenfalls in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 1. Langsamgleitreibungskoeffizienten von Flüssigkristallen

<u>Flüssigkristall</u>	<u>Reibungs-</u> <u>koeffizient</u>	<u>Viskosität</u> <u>(p) **</u>	<u>Isotrope Über-</u> <u>gangstemp. (°C)</u>
P-1	0,020	348,0	185
P-2	0,080	145,0	58
N	0,070	0,2	60,6
Halogenkohlen- stofffett	0,16	540,0	

N - Nematischer Flüssigkristall

\* Wiederholte Steady-State-Durchgänge des langsamen Gleitens (2,5 cm/min), Kugel auf Fläche, Umgebungstemperatur, 52100 Stahl, Ra - 0,02  $\mu\text{m}$ , -70% Feuchtigkeit, 0,27 GPa Hertz-Druck.

\*\* Gemessen bei 1.000  $\text{s}^{-1}$  und Umgebungstemperatur.

Tabelle 2. Berechnete Filmstärke für Flüssigkristall und Kohlenwasserstofffett im Langsamgleitexperiment

<u>Material</u>	<u>Scher- gefälle</u> ( $s^{-1}$ )	<u>Viskosität</u> ( $p$ )	<u>Viskositäts- Druck-Koeffizient</u> ( $Pa^{-1}$ )	<u>Film- stärke</u> $\mu m$	<u>Film- parameter</u>
P-1	250	1800	$5 \cdot 10^{-9}$	0,1	3,5
			$2 \cdot 10^{-8}$	0,3	8,7
	1000	350	$5 \cdot 10^{-9}$	0,04	1,3
			$2 \cdot 10^{-8}$	0,08	2,9
	2500	125	$5 \cdot 10^{-9}$	0,2	0,6
			$2 \cdot 10^{-8}$	0,04	1,5
Halogen-	250	1930	$6 \times 10^{-8}$	0,50	17,7
kohlen-	1000	540	$6 \times 10^{-8}$	0,2	7,5
stoff-	2500	240	$6 \times 10^{-8}$	0,1	4,4
fett					

**[0022]** Die Filmparameter weisen darauf hin, daß das Schmiermittelregime im Langsamgleittest ein "gemischter Film" ist. Die für das Halogenkohlenstofffett berechnete Filmstärke weist darauf hin, daß dieses Material ein elastohydrodynamisches Regime und stärkere Filme als der Flüssigkristall P-1 zeigen sollte.

**[0023]** Es zeigte jedoch eine sehr hohe Reibung; 0,16. Dies kann auf seinen hohen Viskositäts-Druck-Koeffizienten zurückzuführen sein. Dieses Material kann während eines Gleitexperiments einem Glasübergang unterliegen, welcher eine hohe Reibung hervorrufen würde. Die niedrigen Viskositäts-Druck-Koeffizienten der Flüssigkristalle sind zum Hervorrufen einer geringen Reibung vorteilhaft.

### Patentansprüche

1. Nichtwässrige flüssige Schmiermittelzusammensetzung, die lamellare flüssigkristalline Eigenschaften zeigt, bestehend aus:

(a) einer organischen Säurekomponente, ausgewählt unter Alkylphosphorsäuren, Arylphosphorsäuren, Alkylsulfonsäuren und Arylsulfonsäuren oder einem Salz davon; und

(b) einer organischen Aminkomponente,

worin das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a) und (b) im Bereich von 1:1 bis 5:1 liegt und

worin die nichtwässrige flüssige Schmiermittelzusammensetzung frei von nichtwässrigem Lösungsmittel ist.

2. Nichtwässrige flüssige Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Säurekomponente oder das Salz davon eine Alkylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen umfaßt.

3. Nichtwässrige flüssige Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 2, worin die Säurekomponente Dodecylbenzolsulfonsäure umfaßt.

4. Nichtwässrige flüssige Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Aminkomponente unter Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ethyldiethanolamin, Talgamin, n-Dodecyl-1,3-diaminopropan, n-Oleyl-1,3-diaminopropan und n,n-Dimethylaminothioethern ausgewählt ist.

5. Nichtwässrige flüssige Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 4, worin die Aminkomponente Talgamin oder einen seiner Bestandteile umfaßt.

6. Nichtwässrige flüssige Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a) und (b) im Bereich von 1:1 bis 3:1 liegt.

7. Nichtwässrige flüssige Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a) und (b) 2:1 beträgt.

8. Nichtwässrige flüssige Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Aminkomponente Talgamin oder einer seiner Bestandteile ist.

9. Nichtwässrige flüssige Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, die zusätzlich wenigstens ein Additiv, ausgewählt unter Oxidationsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren und Höchstdruckmitteln, einschließt.

10. Nichtwässrige flüssige Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Komponente (a) eine unter Alkylsulfonsäuren und Alkylphosphorsäuren oder einem Salz davon ausgewählte organische Säurekomponente ist; und die Komponente (b) Triethanolamin ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen