
Herstellung polyharnstoffverdickter Schmierfette mit verbesserten
Schmierungseigenschaften und Alterungsstabilität

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Feld der Schmierfetherstellung, insbesondere der Herstellung polyharnstoffverdickter Schmierfette. Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von Schmierfettvorstufen, sowie zu Herstellung des finalen Schmierfettes bereit. Weiterhin wird die Verwendung einer Vorrichtung zu Herstellung eines erfindungsgemäßen Schmierfettes bereitgestellt sowie ein erfindungsgemäßes Schmierfett.

Für Tribosysteme, wie sie in vielen technischen Anwendungen eingesetzt werden, ist es zur Verringerung der Reibung und des Verschleißes an den Kontaktflächen beweglicher Teile wichtig, Schmierstoffe einzusetzen. Dabei können je nach Einsatzgebiet Schmierstoffe unterschiedlicher Konsistenz eingesetzt werden. Schmieröle weisen eine flüssige und fließfähige Konsistenz auf, während Schmierfette eine halbfeste bis feste - oft gelartige - Konsistenz haben.

Kennzeichen eines Schmierfettes ist, dass eine flüssige Öl-Komponente von einer Verdickerkomponente aufgenommen und festgehalten wird. Die gelartige Beschaffenheit eines Schmierfettes und seine Eigenschaft, streichfähig und plastisch leicht verformbar zu sein, sorgt zusammen mit der Eigenschaft, haftfähig zu sein, dafür, dass das Schmierfett die Schmierstelle benetzt und sich die Schmierwirkung an den tribologisch beanspruchten Oberflächen entfaltet. Schmierfette umfassen neben Additiven im Wesentlichen ein Verdickungsmittel, das in einem Basisöl verteilt vorliegt.

Zu den wichtigsten rheologischen Eigenschaften eines Schmierfettes zählen die Konsistenz bzw. seine Fließgrenze, die Vermeidung von Nachhärtung und übermäßiger Ölabscheidung unter thermischer und mechanischer Belastung sowie ein stabiles Viskositäts-Temperatur-Verhalten und Viskositäts-Scherverhalten. Um in Abhängigkeit von den Anwendungsanforderungen ein Schmierfett von hohem Gebrauchswert zu schaffen, bedarf es eines hohen Maßes an praktischen Erfahrungen.

Im Bereich der Schmierfette ist es wichtig, dass der Verdicker in kleiner und gleichmäßiger Teilchengröße verteilt vorliegt und gleichzeitig die Verdickermoleküle mit hoher Selektivität und stark reduzierten chemischen Nebenreaktionen hergestellt werden, um alterungsstabile und werkstoffverträgliche Schmierfette zu produzieren. Derartig hergestellte Schmierfette führen zu verlängerter Wälzlagerlebensdauer, größerer Lagerstabilität, sehr gutem Geräuschverhalten, verbesserter Verträglichkeit mit Dichtungswerkstoffen, geringerer Gesundheitsbelastung von Anwendern und besserer Umweltverträglichkeit.

Die Herstellung von polyharnstoffverdickten Schmierfetten ist ein zentrales Forschungsthema. So offenbart GB 776548A ein Verfahren zur Herstellung von metallseifenverdickten Schmierfetten, welches vom Verfahrensprinzip auch bei Polyharnstofffetten angewendet werden kann, bei dem das Reaktionsgemisch in einer Reaktionszone stark geschert wird. Alternativ kann ein ganz oder teilweise abreagiertes Reaktionsgemisch unter Zugabe neuer Reaktanden zwischen einer gescherten und einer nicht gescherten Zone zirkuliert werden.

EP 1062307B1 offenbart ein diskontinuierliches Herstellungsverfahren, welches neben seifenverdickten Fetten auch Polyharnstoff-Schmierfette beschreibt. Hierzu wird ein Polyharnstoff-Schmierfett während dessen Herstellung im Kreislauf über eine Homogenisiervorrichtung gefahren und dabei geschert. Hierdurch soll ein gutes Geräuschverhalten gemäß Prüfung mit der SKF BeQuiet Methode erzielt werden.

EP 1322732B1 offenbart die diskontinuierliche Herstellung eines geräuscharmen Schmierfettes mit einer definierten Verdickerpartikelgröße von 95% kleiner 100µm. Zunächst wird dazu der Verdicker durch Reaktion von Diisocyanaten und Aminen hergestellt. Anschließend wird eine Mischung aus einem Verdicker und einem Basisöl für einige Zeit bei einer Temperatur von 35°C bis 55°C auf die gewünschte Partikelgröße geschert, danach auf einer Temperatur von 150°C bis 175°C erhitzt und anschließend auf eine Temperatur von 25°C bis 105°C gekühlt. Danach wird das Fett gemahlen, um ein homogenes Schmierfett zu erhalten.

US 2010/0029526A1 offenbart die Herstellung von geräuscharmen Polyhamstoff-Schmierfetten durch die sequenzielle Zugabe von zwei oder mehr in Öl vorgelösten Aminen zu einem sich im Reaktor befindenden in Öl vorgelösten Isocyanat.

EP1322732B1 offenbart die kontinuierliche Herstellung von Polyhamstoff-Schmierfetten durch „Reactive Injection Molding“. Dabei werden die Reaktionspartner Amin und Isocyanat separat in einem Lösungsmittel verdünnt/gelöst und dann unter hohem Druck, gleichzeitig in eine Hochdruck-Injektionseinheit eingespritzt, wobei der Polyhamstoffverdicker entsteht.

US8703671B2 offenbart die kontinuierliche Herstellung von Polyhamstoff-Schmierfetten mittels Reaktiv-(Doppel-)schneckenextruder. Merkmal hierbei ist, dass Reaktionskomponenten, wie Isocyanate und Amine, an verschiedenen Stellen des Extruders zugegeben werden, während an anderen Stellen des Extruders Basisöl hinzudosiert werden kann. Die Zuführung von in Öl vorgelösten Reaktionskomponenten wird ebenfalls beschrieben. Weiterhin werden die Temperaturen in den einzelnen Reaktionszonen beschrieben („Misch-Kühlzone“).

EP3031888B1 beschreibt die Herstellung von Polyhamstoff-Schmierfetten durch gleichzeitiges Einbringen von in Öl vorgelösten Aminen und in Öl gelösten Isocyanaten in eine Scherzelle mit einer definierten Scherrate von größer 10^2 1/s. Dabei wird die Scherrate definiert als Quotient aus der Relativgeschwindigkeit zwischen einer rotierenden inneren Komponente und der inneren Wand der Scherzelle und dem kleinsten Abstand zwischen diesen beiden Komponenten. Die Scherung der in Öl vorgelösten Reaktionskomponenten erfolgt innerhalb von 15min nach deren Zusammenbringen. Die Reaktion von Isocyanat und Amin findet bei 60 - 120 °C statt.

EP3255130A1 beschreibt die Herstellung eines geräuscharmen Schmierfettes auf Basis von mindestens einem aromatischen Amin und weiteren Aminen gemäß Verfahren aus EP3031888 bei dem dieses so angewendet wird, dass die mittlere Verdickerpartikelgröße entsprechend hergestellten Schmierfettes ein arithmetisches Mittel von $<1,6 \mu\text{m}$ aufweist. Die Bestimmung der mittleren Partikelgröße erfolgt nach der Methode der statischen Lichtstreuung.

EP 3150688 B1 beschreibt die Herstellung eines Schmierfettes auf Basis von Isocyanat und einer Mischung aus alicyclischen und aliphatischen Aminen gemäß dem Verfahren von EP3031888. Die Geräuschanforderungen des entsprechend hergestellten Schmierfettes beträgt „Peak High 32-64s von ≤ 1.5 und ein Level High 32-64s von ≤ 10 “ und wird über die FAG-Methode (auch bekannt als ISO 21250-3 „Methode MQ“) definiert.

JP 2017115109A beschreibt eine spezielle Ausführung der unter EP 3031888 genannten Rotor/Stator-Scherzelle, bei der durch Variation der Scherspaltweite die Scherrate von in Öl vorgelösten Aminen und in Öl vorgelösten Isocyanaten unabhängig von der Drehzahl der rotierenden Komponente eingestellt werden kann.

Der Stand der Technik führt nicht dazu aus, dass die Reaktionstemperatur für die Qualität des erhaltenen Schmierfettes eine große Rolle spielt. Die bisher bekannten Herstellungsverfahren für Polyharnstoff-Schmierfette beschreiben entweder kontinuierliche Produktionsprozesse, welche nicht in den in der Schmierstoffindustrie weit verbreiteten Rührreaktoren zur Batchfertigung von Schmierfetten verwendet werden können, oder diskontinuierliche Verfahren, bei denen keine Lösung für das Problem der auftretenden Schererwärmung bei hohen Scherraten und der exothermen Reaktion von Aminen, Alkoholen und Isocyanaten gefunden wurde. Dieses führt zur Bildung von unerwünschten chemischen Neben- oder Zerfallsprodukten bei der Verdickersynthese und somit zu nachteiligen Schmierfetteigenschaften.

So können bei einer temperaturbedingten Dissoziation der Harnstoffgruppe rückgebildete freie Amine zu einer erhöhten Kunststoffunverträglichkeit und Hautunverträglichkeit führen. Auch können freie Amine eine erhöhte Geruchsbelästigung darstellen. Freie Amine stellen außerdem ein toxikologisches Gesundheitsrisiko für die Anwender dar. Weiterhin könnte eine erhöhte Reaktionstemperatur dazu führen, dass ggf. noch nicht mit Isocyanat abreagierte leicht flüchtige Amine oder Alkohole (wie z.B. Cyclohexylamin / Cyclohexanol) verdampfen und dadurch nicht zu dem gewünschten Polyharnstoffverdicker und dessen Eigenschaften (z.B. Verdickungsleistung) führen. Auch könnte der Effekt auftreten, dass noch nicht mit Aminen und Alkoholen abreagierte Isocyanate aufgrund von zu hoher Temperatur und ggf. in den Ölen vorhandener Restfeuchte über intermediär gebildeter Carbaminsäure und anschließender Decarboxylierung ebenfalls zu freien aromatischen Aminen zerfallen, die wie bereits beschrieben, eine Reihe von Nachteilen mit sich bringen. Freie Isocyanate stellen außerdem ein toxikologisches Gesundheitsrisiko für die Anwender dar. Weiterhin könnte eine mögliche Oligomerisierung von Isocyanaten (Uretdionbildung, Isocyanuratebildung) oder die Bildung von Biuret-Oligomeren oder Allophanat-Oligomeren zu einer verminderten Verdickungsleistung und einer erhöhten thermischen und oxidativen Alterung von Schmierfetten führen. Freie Amine, Alkohole oder Isocyanate führen erfahrungsgemäß oft zu einer unbeabsichtigten Nachverfestigung von Polyharnstoff-Schmierfetten bei der Lagerung oder deren Anwendung.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung eines Polyharnstoffverdickten Schmierfettes bereitzustellen, welches eine hohe Qualität und Alterungsstabilität besitzt, sowie die Begrenzung der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten im Schritt der Verdickerherstellung.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß in einem ersten Aspekt durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung mindestens eines polyharnstoffverdickten Schmierfett-Zwischenproduktes, bestehend aus oder umfassend die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen mindestens einer ersten Verdickervorstufe;
- b) Bereitstellen mindestens einer zweiten Verdickervorstufe;
- c) Dosieren der bereitgestellten Verdickervorstufen aus Schritt a) und b) in eine Mischkammer, optional zusätzliches Hinzufügen mindestens eines Additivs;
- d) Mischen der mindestens zwei Verdickervorstufen sowie des optional mindestens einen weiteren Additivs in der Mischkammer und Reaktion der beiden Verdickervorstufen;
- e) Erhalten mindestens eines polyharnstoffverdickten Schmierfett-Zwischenproduktes;

wobei zum Erreichen einer Kühlung während der Reaktion in Schritt d) mindestens eine der in Schritt a) und b) bereitgestellten Verdickervorstufen und/oder das mindestens eine Additiv aus Schritt c) eine Temperatur in einem Bereich von 0 °C bis unter 40°C, vorzugsweise in einem Bereich von 10 °C bis unter 40°C aufweist.

Die vorliegende Erfindung befasst sich allgemein mit der Herstellung von Schmierfetten auf Basis von verschiedenen Basisölen und Verdickern auf organisch substituierten Harnstoff- und/oder Urethan-Molekülen mit aliphatischen, cycloaliphatischen als auch aromatischen Kohlenwasserstoff-Gruppen. Entsprechende Schmierfette werden aufgrund des Vorliegens von gleichzeitig mehreren Harnstoff- oder Urethangruppen Polyharnstoff- oder Polyurethan-Schmierfette genannt oder als Mischform auch Polyharnstoff-/Polyurethan-Schmierfette. Als Überbegriff werden generell Polyharnstoff-Schmierfett oder polyharnstoffverdicktes Schmierfett verwendet.

Ein „Schmierfett-Zwischenprodukt“ im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Produkt, welches die Basis für ein Schmierfett darstellt, jedoch noch weiterverarbeitet wird, damit es in fettgeschmierten Tribosystemen eingesetzt werden kann. Das Schmierfett-Zwischenprodukt ist üblicherweise ein Verdicker, welcher bereits zusammen mit mindestens einem Basisöl und/oder mindestens einem Additiv vorliegen kann und durch weitere Verfahrensschritte wie z.B. Erhitzen und/oder Mahlen zu einem Endprodukt umgewandelt wird. Weiterhin kann das Schmierfett-Zwischenprodukt bzw. der Verdicker, bevorzugt ein Polyharnstoffverdicker sein, welcher anschließend unter Zugabe von

weiteren Basisölen und weiteren Additiven in weiteren Verfahrensschritten zu einem polyharnstoffverdickten Schmierfett-Endprodukt umgesetzt wird.

Die in Schritt a) und b) bereitgestellten Verdickervorstufen sind Edukte, die im Misch- und Reaktionsschritt d) zum Verdicker bzw. zum Schmierfett-Zwischenprodukt reagieren. Diese sind vorzugsweise Amine und/oder Alkohole und Isocyanate wie nachfolgend beschrieben.

Das in Schritt c) hinzugefügte Additiv ist eine optionale Komponente in der Schmierfetherstellung und kann zur Verbesserung bzw. zum Erreichen bestimmter Eigenschaften des Schmierfettes hinzugegeben werden.

In einer Ausführungsform ist das Schmierfett-Zwischenprodukt ein Polyharnstoff-Verdicker aus Reaktionsprodukten aus Aminen und Isocyanaten. Nach einer Ausführungsform ist der Polyharnstoff-Verdicker als Reaktionsprodukt von Diisocyanaten mit C6- bis C20-Hydrocarbyl-Monoaminen erhältlich. Es können aber auch die Reaktionsprodukte von Mono-Isocyanaten, ggf. plus zusätzlich Diisocyanaten, mit Diaminen vorliegen. Die Polyharnstoffverdicker haben bevorzugterweise keinen polymeren Charakter, sondern sind z.B. Dimere, Trimere, Tetramere oder weitere Oligomere. Zusätzlich zu den Polyisocyanaten können somit auch Isocyanate des Typs R-NCO (Monoisocyanate) eingesetzt werden, wobei R einen Kohlenwasserstoff-Rest mit vorzugsweise 5 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt.

Bevorzugt sind Diharnstoffe erhältlich aus Diisocyanaten und Monoaminen oder Tetraharnstoffe erhältlich aus Diisocyanaten, Monoamin und Diamin, jeweils wie oben definiert. Insbesondere bevorzugt sind Diharnstoffe auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) und aliphatischen, aromatischen und/oder cyclischen primären Mono-Aminen oder Tetraharnstoffe auf Basis von MDI oder TDI und aliphatischen, aromatischen und/oder cyclischen Mono- und Diaminen.

Der Schritt d), in welchem die beiden in Schritt a) und b) bereitgestellten Verdickervorstufen miteinander gemischt werden, ist dafür verantwortlich, dass das Schmierfett-Zwischenprodukt, vorzugsweise der Polyharnstoff- Verdicker, hergestellt wird. Hierzu reagieren ein vorzugsweise bereitgestelltes Amin und/oder ein bereitgestellter Alkohol mit einem Isocyanat exotherm zu Harnstoff bzw. Urethan.

Die bei der Reaktion der Polyharnstoffverdicker entstehenden Konzentrationen an gewünschten Harnstoff- / Urethanmolekülen und unerwünschten Nebenprodukten hängt maßgeblich von deren Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichtslagen ab. Die

Gleichgewichtslage ist auf Grund der Exothermie der Reaktionen weit hin zu den Produkten verschoben. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Reaktionskinetik und dem Stofftransport ab. Die Reaktionskinetik steigt mit steigender Temperatur. Der Stofftransport ist maßgeblich von der Konzentration der Edukte und dem Strömungsverhalten (z.B. Durchmischung / Viskosität) abhängig und ist damit auch indirekt mit der Temperatur verknüpft. Reaktionen sind bei hoher Reaktionskinetik in der Regel stoffübergangslimitiert, während der Stoffübergang bei kinetisch limitierten Reaktionen häufig von geringerer Bedeutung ist. Die Kinetik der Harnstoff- / Urethanbildung durch Reaktion von Aminen / Alkoholen mit Isocyanaten ist sehr hoch. Sie ist daher eher stoffübergangslimitiert, weshalb im Stand der Technik häufig während der Reaktion gesichert wird. Die Kinetik der unerwünschten Nebenreaktionen ist gegenüber der Harnstoffbildungsreaktion langsam und damit überwiegend kinetisch limitiert. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur erhöht sich die Kinetik der Nebenreaktionen, wohingegen die Harnstoff- / Urethanbildungsreaktion durch die Stoffübergangslimitierung sich nicht signifikant verändert. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt somit zu einer erhöhten Nebenproduktbildung.

Es wurde erfindungsgemäß überraschend herausgefunden, dass die Entstehung von Nebenprodukten limitiert werden kann, indem mindestens eine der Verdickervorstufen und/oder mindestens ein Additiv bei einer Temperatur zwischen 0 °C bis unter 40°C, vorzugsweise in einem Bereich von 10 °C bis unter 40°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10°C bis unter 35°C, hinzugegeben wird. Dies ist besonders überraschend, da im Stand der Technik zur Kontrollierung der Temperatur insbesondere in einem Rühr-Reaktor der Reaktormantel gekühlt wird. Diese Kühlung über den Reaktormantel reicht jedoch nicht aus, um die Temperatur im Reaktor so einzustellen, dass die Bildung von Nebenprodukten minimiert wird. Eine unzureichende Kühlung über den Reaktormantel ist insbesondere dann zu beobachten, wenn die Verdickungswirkung des hergestellten Schmierfettzwischenproduktes einsetzt und der konvektive Wärmeübergang stark reduziert wird. Im Gegensatz zum oben angegebenen Stand der Technik, der insoweit größtenteils keine Informationen zum Einfluss der Temperatur oder einer Kühlung enthält, wird erfindungsgemäß durch den angegebenen Temperaturbereich ein besonders vorteilhaftes Verfahren definiert.

Vorzugsweise wird in Schritt c) ein gekühltes Additiv mit einer Temperatur von 0 bis 40 °C, vorzugsweise mit einer Temperatur von 10°C bis unter 40°C, besonders bevorzugt mit einer Temperatur von 10°C bis unter 35°C hinzugefügt. Besonders bevorzugt ist es, wenn das Additiv ein gekühltes Basisöl ist.

Vorzugsweise kann das mindestens eine Additiv mit einer Temperatur von unter 0°C in Schritt d) hinzugegeben werden, um eine Kühlung zu erreichen. Vorzugsweise wird bei einer Zugabe bei einer Temperatur von unter 0°C die Bildung von Kondensfeuchte durch

dem Fachmann bekannte Maßnahmen vermieden, beispielsweise durch die Verwendung einer trockenen Atmosphäre oder Inertgas.

Bevorzugt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die in Schritt a) bereitgestellte erste Verdickervorstufe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus primären Aminen, vorzugsweise Monoaminohydrocarbyl-, Di- oder Polyaminohydrocarbylen-Verbindungen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Alkoholen mit Hydrocarbyl- oder Hydrocarbylen-Gruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen aus den vorstehend genannten, wobei die erste Verdickervorstufe als Reinstoff oder als Gemisch mit mindestens einem Basisöl vorliegt.

Geeignete Amine als erste Verdickervorstufe sind z.B. in der EP 0508115 A1 von Seite 1, Zeile 51 bis Seite 16 unten genannt. Die geeigneten Alkohole können ebenfalls Hydrocarbyl- oder Hydrocarbylen-Gruppen aufweisen, vorzugsweise jeweils 6 bis 20 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 6 bis 18 Kohlenstoffatome. Die Hydrocarbylen-Gruppe weist bevorzugt aliphatische Gruppen auf, insbesondere handelt es sich um Alkyl- oder Alkylen-Gruppen. Aromatische Gruppen können ebenfalls angewendet werden. Es können Monoalkohole, Diöle oder Polyole sein. Bevorzugt sind Mono-Alkohole und Di-Alkohole, besonders bevorzugt Mono-Alkohole mit einer Kettenlänge von 6 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Das Basisöl kann als Mineralöl oder Syntheseöl klassifiziert werden. Als Mineralöle werden z.B. naphthenbasierte Mineralöle und paraffinbasierte Mineralöle, gemäß Klassifizierung nach API Group I, betrachtet. Chemisch modifizierte Aromaten- und schwefelarme Mineralöle mit geringem Anteil an gesättigten Verbindungen und gegenüber API Group I-Ölen verbessertem Viskositäts-/Temperatur-Verhalten, klassifiziert nach API Group II und III, sind ebenfalls geeignet.

Als Syntheseöle werden insbesondere Polyether, Ester, Polyalphaolefine, Polyglykole und Alkylaromaten und deren Mischungen, sowie Silikonöle verstanden. Die Polyether-Verbindung kann freie Hydroxylgruppen aufweisen, aber auch vollständig verethert oder Endgruppen verestert sein und/oder aus einer Startverbindung mit einer oder mehreren Hydroxy- und/oder Carboxylgruppen (-COOH) hergestellt sein. Möglich sind auch Polyphenylether, ggf. alkyliert, als alleinige Komponenten oder besser noch als Mischkomponenten. Geeignet einsetzbar sind Ester einer aromatischen Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure, mit einem oder in Mischung vorliegenden C2- bis C22- Alkoholen, Ester von Adipinsäure, Sebacinsäure, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit mit aliphatischen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten C2 bis C22-Carbonsäuren, C18-Dimersäureestern mit C2- bis C22-Alkoholen, Komplexester, als Einzelkomponenten oder in Mischung.

Weiterhin bevorzugt bezieht sich das erfindungsgemäße Verfahren auf ein solches, wobei die in Schritt b) bereitgestellte mindestens zweite Verdickervorstufe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Isocyanaten, vorzugsweise aus Mono- und/oder Polyisocyanaten mit 5 bis 20, besonders bevorzugt 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen aus den vorstehend genannten, wobei die zweite Verdickervorstufe als Reinstoff oder als Gemisch mit mindestens einem Basisöl vorliegt.

Als Isocyanat-Komponente (zweite Verdickervorstufe) sind Mono- und/oder Polyisocyanate geeignet, wobei die Polyisocyanate vorzugsweise Kohlenwasserstoffe mit zwei Isocyanat-Gruppen sind. Die Isocyanate weisen 5 bis 20, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffe auf und enthalten vorzugsweise aromatische Gruppen.

Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei das mindestens eine Additiv ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Basisölen, flüchtigen Kohlenwasserstoffen, gekühlten oder verflüssigten Gasen, Aminen, Alkoholen, Isocyanaten, Antioxidationsmitteln, Verschleißschutzmitteln, Korrosionsschutzmitteln, Detergenzien, Farbstoffen, Schmierfähigkeitsverbesserern, Haftverbesserern, Viskositätsadditiven, Reibungsminderern, Hochdruckadditiven oder Metalldeaktivatoren, einfachen und/oder Komplex-Seifen, bevorzugt vorliegend als Lithium-, Natrium-, Magnesium-, Calcium-, Aluminium- oder Titanseifen, Wasser oder Mischungen daraus.

Diese Seifen können entweder als Additiv hinzugegeben werden oder alternativ auch während der Herstellung der Fette in situ gebildet werden. Bevorzugt wird das polyhamstoffverdickte Schmierfett-Zwischenprodukt bzw. der Polyhamstoff-Verdicker und der Seifen- oder Komplexseifenverdicker gemeinsam eingesetzt und zu einem Endprodukt weiterverarbeitet, wobei Lithium-Seifen, Aluminium- bzw. Aluminiumkomplexseifen, Calciumsulfonat bzw. Calciumsulfonatkomplesseifen, Calcium-Seifen bzw. Calcium-Komplesseifen besonders bevorzugt sind, vorzugsweise in einem Mischverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 5 : 1 bis 1 : 5 (jeweils Masse : Masse). Seifen- oder Komplexseifenverdicker und Polyhamstoff-Verdicker werden dann vorzugsweise zusammen zu 5 bis 25 Gew.% in Bezug auf das polyhamstoffverdickte Schmierfett (Endprodukt) eingesetzt, wobei das polyhamstoffverdickte Schmierfett-Zwischenprodukt bzw. der Polyhamstoff-Verdicker zumindest zu 1 Gew.% eingesetzt wird, vorzugsweise zumindest zu 1,5 Gew.%, jeweils in Bezug auf das polyhamstoffverdickte Schmierfett (Endprodukt).

Bevorzugt können als Additive Festschmierstoffe wie Polymerpulver, vorzugsweise Polyamide, Polyimide oder PTFE, Melamincyanurat, Graphit, Metalloxide, Bornitrid, Silikate, z.B. Magnesiumsilikathydrat (Talkum), Natriumtetraborat, Kaliumtetraborat,

Metallsulfide wie z. B. Molybdändisulfid, Wolframdisulfid oder Mischsulfide auf Basis von Wolfram, Molybdän, Bismuth, Zinn und Zink, anorganische Salze beispielsweise der Alkali- und Erdalkalimetalle, wie z.B. Calcium-Carbonat, Natrium- und Calciumphosphate, eingesetzt werden. Weiterhin bevorzugt können Ruß oder andere auf Kohlenstoff basierende Festschmierstoffe wie beispielsweise Nanotubes als Additive hinzugegeben werden. Ebenso können Lignin-Derivate, wie Alkali- oder Erdalkaliligninsulfonate, insbesondere Calciumligninsulfonate, zum Erzielen spezifischer Eigenschaften eingesetzt werden, z.B. 2 bis 15 Gew.-% (gemäß WO2011095155A1 oder US 8507421 B2).

Weiterhin können als Additive organische Carbonate zugesetzt werden, welche die Gebrauchseigenschaften der erfindungsgemäßen polyharnstoffverdickten Schmierfette verbessert, sowie die Verträglichkeit von polyharnstoffverdickten Schmierfetten mit fluorierten Elastomeren durch Einsatz von organischen Carbonaten verbessert. Die organischen Carbonate weisen bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatome auf. Die Reste oder Bestandteile der organischen Carbonate sind Kohlenwasserstoffe (abgesehen von der Carbonatgruppe selbst), d.h. das organische Carbonat ist nicht Heteroatom-substituiert. Bevorzugt sind cyclische Carbonate, insbesondere mit 4 bis 8, insbesondere 4 oder 5 Kohlenstoffatomen. Das organische cyclische Carbonat kann dem erfindungsgemäßen polyharnstoffverdickten Schmierfett während der Herstellung, vorzugsweise aber nach Herstellung des polyharnstoffverdickten Schmierfett-Zwischenproduktes in der Abkühlphase als Additiv zugegeben werden.

Weitere Additive, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise hinzugefügt werden können, sind vorzugsweise ausgewählt aus:

- primären Antioxidationsmitteln wie Amin-Verbindungen (z.B. Alkylamine oder 1-Phenylaminonaphthalin), aromatische Amine, wie z.B. Phenyl-naphthylamine oder Diphenylamine oder polymere Hydroxychinoline (z. B. TMQ), Phenol-Verbindungen (z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol), Zinkdithiocarbamat oder Zinkdithiophosphat;
- sekundären Antioxidationsmitteln wie Phosphite, z.B. Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit oder Bis(2,4-ditert-butylphenyl)-pentaerythritoldiphosphit oder Thioether (z.B. Kresolthioether);
- Hochdruckadditiven und/oder Verschleißschutzadditiven wie Schwefel oder organische Schwefelverbindungen wie z.B. Polysulfide oder geschwefelte Olefine, überbasische Calciumsulfonate, Thiophosphate, Phosphorverbindungen wie z.B. aminneutralisierte Alkylphosphate;

- anorganischen oder organischen Borverbindungen, Zinkdialkyldithiophosphat, organische Bismuthverbindungen; Thiophosphonate wie z.B. Triphenylthiophosphat, Phosphonate (Phosphite) wie z.B. Dioctylphosphonat, Alkylsulfonate, Thiocarbamate wie z.B. Methylen-bis(dibutyldithiocarbamate und Dithiocarbamate.
- die "Öligkeit" verbessernde Wirkstoffe wie C2- bis C6- Polyole, Fettsäuren, Fettsäureester oder tierische oder pflanzliche Öle;
- Antikorrosionsmitteln wie Sulfonate wie z.B. Petroleumsulfonat, Dinonylnaphtalinsulfonat oder Sorbitanester; neutrale oder überbasische Calciumsulfonate, Magnesiumsulfonate, Natriumsulfonate, Calcium- und Natrium-Naphtalinsulfonate, Sulfonsäureester, Dinatriumsebacat, Calcium-Salicylate, Aminphosphate, Succinate;
- Metalldeaktivatoren wie Benzotriazole, z.B. Methylbenzotriazoldialkylamin, sterisch gehinderte Phenole, Natriumnitrit;
- Viskositätsverbesserern wie z.B. Polymethacrylat, Polyisobutylen, oligo Dec-1-ene, Polystyrole;
- Reibungsminderern teilweise mit Verschleißschutzeigenschaften wie Organomolybdänkomplexe (OMC), Molybdän-di-alkyl-dithiophosphate, Molybdän-di-alkyl-dithiocarbamate, insbesondere Molybdän-di-n-butyldithiocarbamat und Molybdän-di-alkyldithiocarbamat ($\text{Mo}_{2m}\text{S}_n(\text{dialkylcarbamate})_2$ mit $m = 0$ bis 3 und $n = 4$ bis 1), Zinkdithiocarbamat oder Zinkdithiophosphat; oder eine dreikernige Molybdänverbindung, die der Formel



entspricht, in der L unabhängig ausgewählte Liganden sind, die Organogruppen mit Kohlenstoffatomen aufweisen, wie sie in der US 6172013 B1 offenbart sind, um die Verbindung in dem Öl löslich oder dispergierbar zu machen, wobei n von 1 bis 4 reicht, k von 4 bis 7 reicht, Q aus der Gruppe von neutralen Elektronendonator-Verbindungen, bestehend aus Aminen, Alkoholen, Phosphinen und Ethern, ausgewählt ist, und z im Bereich von 0 bis 5 liegt und nicht-stöchiometrische Werte umfasst (vergleiche DE 102007048091);

- organische Säuren wie z.B. Isostearinsäure, funktionelle Polymere wie z.B. Oleylamide, organische Verbindungen auf Polyether- und Amidbasis, z.B. Alkylpolyethylenglykoltetradecylglykoether, PIBSI (Polyisobutylenbernsteinsäureimid) oder PIBSA (Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrid), Partialglyceride, Dialkylhydrogenphosphonate, Alkylsuccinate.

Weiterhin bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei eine Kühlung der Reaktion im Schritt d) ferner dadurch erreicht wird, dass verdampfende Komponenten als Additive in Schritt c) hinzugefügt werden.

Bei der Verwendung von verdampfenden Komponenten erfolgt die Kühlung durch Nutzen der Verdampfungsenthalpie dieser Komponenten. Bevorzugt liegt der Siedepunkt dieser Komponente unterhalb der sich einstellenden Reaktionstemperatur der beiden Verdickervorstufen.

Weiterhin bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei eine Kühlung der Reaktion im Schritt d) ferner dadurch erreicht wird, dass sublimierende Komponenten als Additive in Schritt c) hinzugefügt werden.

Bevorzugt bezieht sich das erfindungsgemäße Verfahren auf ein solches, wobei das Basisöl eine kinematische Viskosität von 12 bis 2500 mm²/s, bevorzugt von 30 bis 500 mm²/s bei einer Temperatur von 40 °C aufweist.

Es ist ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dass das Mischen in Schritt d) in der Mischkammer unter Scherung stattfindet.

Vorzugsweise können bei Scherung in der Mischkammer in Basisöl schlecht- oder unlösliche Edukte zu einem Schmierfett-Zwischenprodukt umgesetzt werden. Auch können vorzugsweise durch Scherung solche Edukte wie hierin beschrieben umgesetzt werden, die bei Temperaturen unter 20°C in Basisöl schlecht- oder unlöslich sind.

Bei der Bildungsreaktion des polyharnstoffverdickten Schmierfett-Zwischenproduktes (Verdickers) aus Aminen (oder Alkohol) und Isocyanat kann sich – abhängig von den gewählten Rohstoffen und ihrer Stöchiometrie – beispielsweise Di- oder Tetraharnstoff bilden. Diese Moleküle können sich zusammen lagern und über den Erhitzungsprozess eine dreidimensionale Verdickerstruktur ausbilden, wobei man hierbei auch von Verdickerpartikeln reden kann. Die Kinetik inklusive der Temperaturführung und mechanischer Scherung in Misch- und/oder Scherkammer können die dreidimensionale Ausbildung des Verdickers und damit dessen Eigenschaften beeinflussen.

Besonders bevorzugt erfolgt die Scherung mit einer Scherrate von mindestens 10^2 1/s , bevorzugt mit einer maximalen Scherrate von 10^7 1/s , besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 10^2 1/s bis maximal 10^6 1/s .

Bevorzugt bestimmt sich die Scherrate aus einem Verhältnis zwischen dem Geschwindigkeitsunterschied der benachbarten rotierenden bzw. nicht rotierenden Komponenten (z. B. Rotor und Stator) und deren Abstand.-

Ebenfalls bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es, wenn die Scherung mittels wenigstens einem der folgenden erfolgt:

- Rotor-Rotor-Schereinrichtung,, d. h. z.B. und bevorzugt einer Homogenisier-Vorrichtung mit zwei rotierbaren innerhalb eines Gehäuses oder Behälters angeordneten Scher-Elementen die gegensinnig oder gleichsinnig antreibbar sind, wie beispielsweise angegeben in einem europäischen Patent mit der Nummer EP 1125625 oder EP 1825 907.
- Rotor-Stator-Schereinrichtung, d. h. z.B. und bevorzugt einer Homogenisier-Vorrichtung mit einem rotierbaren innerhalb eines Gehäuses oder Behälters angeordneten Scher-Element, welches relativ zu einem ortsfesten Stator bewegbar ist, wie beispielsweise angegeben in dem europäischen Patent EP3031888B1 oder EP3255130A1,
- Rotor-Stator-Rotor-Schereinrichtung, d. h. z.B und bevorzugt einer Homogenisier-Vorrichtung mit zwei rotierbaren innerhalb eines Gehäuses oder Behälters angeordneten Scher-Elementen die gegensinnig oder gleichsinnig antreibbar sind und einen zusätzlichen ortsfesten Stator, wie beispielsweise angegeben in dem besagten europäischen Patent mit der Nummer EP 1125625 oder EP 1825 907.
- Hochdruckeinspritzkammer,
- Statischer Mischer,
- Extruder, insbesondere Schneckenextruder.
- Pumpaggregat / Pumpe.

Besonders bevorzugt erfolgt die Scherung in einem Rotor-Rotor-Stator System wie in EP 1125625 oder EP 1825 907 beschrieben. In einer bevorzugten Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren ein solches zur Herstellung eines polyharnstoffverdickten

Schmierfettes sein, bestehend aus oder umfassend die Schritte wie oben beschrieben und zusätzlich umfassend die Schritte:

- f) Erhitzen des in Schritt e) erhaltenen Zwischenprodukts auf eine Temperatur von über 100 °C unter Rühren;
- g) Abkühlen des erhitzten Zwischenproduktes aus Schritt f) auf eine Temperatur von unter 100 °C, bevorzugt von unter 80°C;
- h) Erhalten eines polyharnstoffverdickten Schmierfettes.

Das ist Schritt h) erhaltene polyharnstoffverdickte Schmierfett ist vorzugsweise als Endprodukt zur Anwendung in Tribosystemen anzusehen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines polyharnstoffverdickten Schmierfett-Zwischenproduktes, bestehend aus oder umfassend die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen mindestens einer ersten Verdickervorstufe;
- b) Bereitstellen mindestens einer zweiten Verdickervorstufe;
- c) Dosieren der bereitgestellten Verdickervorstufen aus Schritt a) und b) in eine Mischkammer, optional zusätzliches Hinzufügen mindestens eines Additivs;
- d) Mischen der mindestens zwei Verdickervorstufen sowie des optional mindestens einen weiteren Additivs in der Mischkammer und Reaktion der beiden Verdickervorstufen;
- e) Erhalten eines polyharnstoffverdickten Schmierfett-Zwischenproduktes,

wobei als die erste Verdickervorstufe reines Amin oder eine Mischung aus reinen Aminen und/oder Alkohol bereitgestellt wird.

Als reines Amin und/oder ist eine Verdickervorstufe zu verstehen, die komplett oder im Wesentlichen frei von Basisölen und/oder Additiven wie hierin beschrieben ist.

Bevorzugterweise und wie bereits beschrieben, ist dass in Schritt a) als bereitgestellte erste Verdickervorstufe mindestens ein Amin ausgewählt ist, vorzugsweise ausgewählt aus der

Gruppe bestehend aus primären Aminen, vorzugsweise Monoaminohydrocarbyl-, Di- oder Polyaminohydrocarbylen-Verbindungen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen aus den vorstehend genannten,

und/oder

dass in Schritt a) als bereitgestellte erste Verdickervorstufe mindestens ein Alkohol ausgewählt ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen mit Hydrocarbyl oder Hydrocarbylen-Gruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen aus den vorstehend genannten,

und,

die in Schritt (b) bereitgestellte zweite Verdickervorstufe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Isocyanaten, vorzugsweise aus Mono- und/oder Polyisocyanaten mit 5 bis 20, besonders bevorzugt 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen aus den vorstehend genannten,

wobei die erste und/oder die zweite Verdickervorstufe als Reinstoff oder als Gemisch mit mindestens einem Basisöl vorliegt.

Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Verfahren wie vorstehend beschrieben zusätzlich die Schritte:

- f) Erhitzen des in Schritt e) erhaltenen Zwischenprodukts auf eine Temperatur von über 100 °C unter Rühren;
- g) Abkühlen des erhitzten Zwischenproduktes aus Schritt f) auf eine Temperatur unter 100 °C, bevorzugt von unter 80°C;
- h) Erhalten eines polyharnstoffverdickten Schmierfettes.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung erhaltenes polyharnstoffverdicktes Schmierfett ist wie bereits ausgeführt das Verfahrensprodukt aus der in-situ-Reaktion der hierin beschriebenen Amine und Isocyanate, vorzugsweise im Basisöl, welches im Anschluss an die Zwischenproduktherstellung erhitzt wird und anschließend wieder abgekühlt wird, um als Endprodukt das polyharnstoffverdickte Schmierfett zu erhalten.

Die Erfindung ist vorstehend unter Bezugnahme auf ein Verfahren beschrieben worden. In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Vorrichtung bzw. die Verwendung einer

Vorrichtung. Die Erfindung löst die eingangs bezeichnete Aufgabe in Bezug auf die Vorrichtung bzw. die Verwendung, in dem die Vorrichtung eine Mischkammer zum Mischen der Verdickervorstufen und ein Rührreaktor umfasst. Die Mischkammer weist vorzugsweise ein Scherelement und mindestens zwei Dosiereinlässe zum Dosieren der Verdickervorstufen auf. Vorzugsweise ist die Mischkammer über eine Leitung mit dem Rührreaktor verbunden. Der Rührreaktor vorzugsweise einen Rührer auf. Ferner weist der Rührreaktor vorzugsweise einen Kühlmantel auf, der dazu eingerichtet ist, den Rührreaktor abzukühlen. Gemäß einer Ausführungsform ist der Rührreaktor über eine Verbindung mit der Mischkammer verbunden.

Die Vorrichtung sowie die Verwendung machen sich die gleichen Vorteile und bevorzugten Ausführungsformen zunutze wie das erfindungsgemäße Verfahren und umgekehrt. Diesbezüglich wird auf die obigen Ausführungen verwiesen und deren Inhalt hier miteinbezogen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines polyhamstoffverdickten Schmierfettes, vorzugsweise erhalten oder erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ausführungsbeispiele, enthaltend

- a) 55 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 90 Gew.-% Basisöl;
- b) 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 15 Gew.-% Polyhamstoffverdicker;

und optional mindestens eine weitere Komponente

- c) 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% Additive;
- d) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, anorganische Verdicker, bevorzugt Siliziumoxid;
- f) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-%, Festschmierstoffe;
- g) 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, weitere organische Verdicker, bevorzugt Seifen- oder Komplexseifenverdicker auf Basis von Calcium-, Lithium- oder Aluminiumseifen.
- h) 1 bis 15 Gew.-% Ligninderivate,

wobei das polyhamstoffverdickte Schmierfett im Wesentlichen frei von Biuret ist.

Biuret bildet sich als unerwünschtes Nebenprodukt, z.B. als Biuret-Oligomere bei der Reaktion von freien und/oder partiell mit Aminen umgesetzten Isocyanaten. Dies ist unerwünscht, da es zu einer verminderten Verdickungsleistung sowie einer erhöhten thermischen und oxidativen Alterung von Schmierfetten führen kann. Weiterhin kann Biuret im Laufe des Prozesses so dissoziieren, dass eine freie Amingruppe vorliegt. Wie bereits oben beschrieben, können bei einer temperaturbedingten Dissoziation der Harnstoffgruppe rückgebildete freie Amine zu einer erhöhten Kunststoff- und/oder Elastomerunverträglichkeit und Hautunverträglichkeit führen. Auch können freie Amine eine erhöhte Geruchsbelästigung darstellen. Freie Amine stellen außerdem ein toxikologisches Gesundheitsrisiko für die Anwender dar.

„Im Wesentlichen frei von“ im Kontext der vorliegenden Erfindung meint Werte für bestimmte Stoffe, die unterhalb der Nachweisgrenze oder in einer Menge von maximal 2000 ppm, vorzugsweise 1000 ppm, besonders bevorzugt 500 ppm, vorliegen.

Bevorzugt besitzt das erfindungsgemäße polyharnstoffverdickte Schmierfett einen Konuspenetrationswert von 200 bis 400 mm/10, bevorzugt von 265 bis 385 mm/10, bestimmt nach DIN ISO 2137.

Unter der Penetration eines Schmierfettes versteht man die Eindringtiefe – gemessen in 0,1 mm – eines Standardkonus unter definierten Bedingungen.

Bevorzugt ist es, wenn als Komponente g) ein Seifen- oder Komplexseifenverdicker im polyharnstoffverdickten Schmierfett vorliegt. Falls dies der Fall ist, erfolgt die Zugabe des Seifen- oder Komplexseifenverdickers beispielsweise nach Herstellung des Basisfettes während der Abkühlkurve bei geeigneter Temperatur (z.B. bei 140 bis 115°C Zugabe des Seifen- oder Komplexseifenverdickers, insbesondere der Calcium-Seife bzw. der Calcium-Komplex-Seife).

Vorzugsweise wird zur Herstellung des Basisfettes auf Temperaturen von über 100°C oder besonders bevorzugt größer 130°C erhitzt. Die Erhitzung findet nach Reaktion der Verdickervorstufen zum Schmierfett-Zwischenprodukt statt. Die Umsetzung zum Basisfett erfolgt in einem beheizten Reaktor, der auch als Autoklav oder Vakuumreaktor ausgeführt sein kann.

Nachfolgend wird in einem zweiten Schritt durch Abkühlen die Bildung der Verdickerstruktur vervollständigt und ggf. weitere Bestandteile wie Additive und/oder Basisöl zur Einstellung der gewünschten Konsistenz oder des gewünschten Eigenschaftsprofils zugegeben. Der zweite Schritt kann in dem Reaktor des ersten Schrittes ausgeführt werden, vorzugsweise wird aber das Basisfett aus dem Reaktor in

einen separaten Rührkessel zum Abkühlen und Einmischen der ggf. weiteren Bestandteile überführt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die beigegefügte Figur näher beschrieben.

Hierbei zeigt Fig. 1 ein Ausführungsbeispiel einer Anlage 2 für das das erfindungsgemäße Verfahren sowie die erfindungsgemäße Verwendung. Die Anlage 2 weist eine Mischkammer 16 zum Mischen der Verdickervorstufen sowie einen Rührreaktor 11 auf. Die Mischkammer 16 weist ein Scherelement 17 und Dosiereinlässe 18 zum Dosieren der Verdickervorstufen auf. In der Figur sind beispielhaft vier separate Dosiereinlässe A-D gezeigt, wobei für das hier vorgeschlagene Verfahren insbesondere drei Einlässe ausreichend sind. Die Mischkammer 16 ist über eine Leitung 13 mit dem Rührreaktor 11 verbunden. Der Rührreaktor 11 weist einen Rührer 12 und einen Kühlmantel 14 auf. Der Rührreaktor 11 ist über eine Verbindung 15 mit der Mischkammer 16 verbunden.

Die Mischkammer 16 weist das Scherelement 17 auf, wobei das Scherelement 17 - wie dargestellt – als rotierendes Scherelement 17 ausgebildet sein kann oder als Rotor-Rotor-Schereinrichtung, Rotor-Stator-Schereinrichtung, Rotor-Stator-Rotor-Schereinrichtung, Hochdruckeinspritzkammer, Statischer Mischer, Extruder, insbesondere Schneckenextruder oder als Pumpaggregat / Pumpe.

Unter Bezugnahme auf Fig. 1 kann das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt beschrieben werden: Die erste Verdickervorstufe und die zweite Verdickervorstufe werden über Dosiereinlässe 18, beispielsweise die Dosiereinlässe A und B in die Mischkammer 16 dosiert. Die Verdickervorstufen werden in der Mischkammer 16 unter Reaktion der Verdickervorstufen gemischt und mittels des Scherelements 17 geschert. Optional kann, beispielsweise über den Dosiereinlass C, ein Additiv in die Mischkammer 16 dosiert werden. Wenigstens eine der Verdickervorstufen und/oder das Additiv werden dabei erfindungsgemäß mit einer Temperatur in einem Bereich von 0 °C bis unter 40 °C zugegeben. Das Gemisch kann über die Leitung 13 in den Rührreaktor 11 überführt werden und dort mittels des Rührers 12 gerührt werden. Darüber hinaus kann das in dem Rührreaktor 11 enthaltende Fluid mittels des Kühlmantels 14 gekühlt werden. Über die Verbindung 15 kann das Fluid aus dem Rührreaktor 11 in die Mischzone 16 übergeben werden. Um aus dem polyharnstoffverdickten Schmierfett-Zwischenprodukt das polyharnstoffverdickte Schmierfett zu erhalten, wird das Zwischenprodukt vorzugsweise in dem Rührreaktor 11 auf eine Temperatur von über 100 °C unter Rühren erhitzt, sodann abgekühlt und schließlich das polyharnstoffverdickte Schmierfett erhalten.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines polyharnstoffverdickten Schmierfett-Zwischenproduktes, bestehend aus oder umfassend die folgenden Schritte:
- 5 a) Bereitstellen mindestens einer ersten Verdickervorstufe;
 b) Bereitstellen mindestens einer zweiten Verdickervorstufe;
 c) Dosieren der bereitgestellten Verdickervorstufen aus Schritt a) und b) in eine Mischkammer, optional zusätzliches Hinzufügen mindestens eines Additivs;
 d) Mischen der mindestens zwei Verdickervorstufen sowie des optional
10 mindestens einen weiteren Additivs in der Mischkammer und Reaktion der beiden Verdickervorstufen;
 e) Erhalten mindestens eines polyharnstoffverdickten Schmierfett-Zwischenproduktes;
- wobei zum Erreichen einer Kühlung während der Reaktion in Schritt d) mindestens eine
15 der in Schritt a) und b) bereitgestellten Verdickervorstufen und/oder das mindestens eine Additiv aus Schritt c) eine Temperatur in einem Bereich von 0 °C bis unter 40°C, vorzugsweise in einem Bereich von 10 °C bis unter 40°C aufweist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die in Schritt a) bereitgestellte erste Verdickervorstufe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus primären Aminen,
20 vorzugsweise Monoaminohydrocarbyl-, Di- oder Polyaminohydrocarbylen-Verbindungen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Alkoholen mit Hydrocarbyl oder Hydrocarbylen-Gruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen aus den vorstehend genannten,
wobei die erste Verdickervorstufe als Reinstoff oder als Gemisch mit mindestens einem
25 Basisöl vorliegt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die in Schritt b) bereitgestellte mindestens zweite Verdickervorstufe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Isocyanaten, vorzugsweise aus Mono- und/oder Polyisocyanaten mit 5 bis 20, besonders bevorzugt 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen aus den vorstehend genannten,
30 wobei die zweite Verdickervorstufe als Reinstoff oder als Gemisch mit mindestens einem Basisöl vorliegt.
4. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Additiv ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Basisölen, flüchtigen Kohlenwasserstoffen, gekühlten oder verflüssigten Gasen, Aminen, Alkoholen,
35 Isocyanaten, Antioxidationsmitteln, Verschleißschutzmitteln, Korrosionsschutzmitteln, Detergenzien, Farbstoffen, Schmierfähigkeitsverbesserern, Haftverbesserern, Viskositätsadditiven, Reibungsminderern, Hochdruckadditiven und Metalldeaktivatoren,

einfachen und/oder Komplex-Seifen, bevorzugt vorliegend als Lithium-, Natrium-, Magnesium-, Calcium-, Aluminium- oder Titanseifen, Wasser oder Mischungen daraus.

5. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, wobei eine Kühlung der Reaktion im Schritt d) ferner dadurch erreicht wird, dass verdampfende oder sublimierende
5 Komponenten als Additive in Schritt c) hinzugefügt werden.

6. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Basisöl eine kinematische Viskosität von 12 bis 2500 mm²/s, bevorzugt von 30 bis 500 mm²/s bei einer Temperatur von 40 °C aufweist.

7. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Mischen in
10 Schritt d) in der Mischkammer unter Scherung stattfindet.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei die Scherung mit einer Scherrate von mindestens 10² 1/s erfolgt, bevorzugt mit einer maximalen Scherrate von 10⁷ 1/s, besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 10² 1/s bis maximal 10⁶ 1/s.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, wobei die Scherung mittels wenigstens einem
15 der Folgenden erfolgt:

- Rotor-Rotor-Schereinrichtung,
- Rotor-Stator-Schereinrichtung,
- Rotor-Stator-Rotor-Schereinrichtung,
- Hochdruckeinspritzkammer,
- 20 - Statischer Mischer,
- Extruder, insbesondere Schneckenextruder,
- Pumpaggregat / Pumpe.

10. Verfahren zur Herstellung eines polyharnstoffverdickten Schmierfettes, bestehend
25 aus oder umfassend die Schritte gemäß einem der vorangehenden Ansprüche und zusätzlich die Schritte:

- f) Erhitzen des in Schritt e) erhaltenen Zwischenprodukts auf eine Temperatur von über 100 °C unter Rühren;
- g) Abkühlen des erhitzten Zwischenproduktes aus Schritt f) auf eine Temperatur
30 von unter 100 °C, bevorzugt von unter 80°C;
- h) Erhalten eines polyharnstoffverdickten Schmierfettes.

11. Verfahren zur Herstellung mindestens eines polyharnstoffverdickten Schmierfett-Zwischenproduktes, bestehend aus oder umfassend die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen mindestens einer ersten Verdickervorstufe;
- b) Bereitstellen mindestens einer zweiten Verdickervorstufe;
- 5 c) Dosieren der bereitgestellten Verdickervorstufen aus Schritt a) und b) in eine Mischkammer, optional zusätzliches Hinzufügen mindestens eines Additivs;
- d) Mischen der mindestens zwei Verdickervorstufen sowie des optional mindestens einen weiteren Additivs in der Mischkammer und Reaktion der beiden Verdickervorstufen;
- 10 e) Erhalten eines polyharnstoffverdickten Schmierfett-Zwischenproduktes, wobei als die erste Verdickervorstufe reines Amin oder eine Mischung aus reinen Aminen und/oder Alkohol bereitgestellt wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei in Schritt a) als bereitgestellte erste Verdickervorstufe mindestens ein Amin ausgewählt ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus primären Aminen, vorzugsweise Monoaminohydrocarbyl-, Di- oder Polyaminohydrocarbylen-Verbindungen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen aus den vorstehend genannten, und/oder

20 wobei in Schritt a) als bereitgestellte erste Verdickervorstufe mindestens ein Alkohol ausgewählt ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen mit Hydrocarbyl oder Hydrocarbylen-Gruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen aus den vorstehend genannten, und,

25 wobei die in Schritt (b) bereitgestellte zweite Verdickervorstufe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Isocyanaten, vorzugsweise aus Mono- und/oder Polyisocyanaten mit 5 bis 20, besonders bevorzugt 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen aus den vorstehend genannten, wobei die erste und/oder die zweite Verdickervorstufe als Reinstoff oder als Gemisch mit mindestens einem Basisöl vorliegt.

13. Verfahren zur Herstellung eines polyharnstoffverdickten Schmierfettes, bestehend aus oder umfassend die Schritte gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12 und zusätzlich die Schritte:

- f) Erhitzen des in Schritt e) erhaltenen Zwischenprodukts auf eine Temperatur von über 100 °C unter Rühren;

- g) Abkühlen des erhitzten Zwischenproduktes aus Schritt f) auf eine Temperatur unter 100 °C, bevorzugt von unter 80°C;
- h) Erhalten eines polyharnstoffverdickten Schmierfettes.

5 14. Verwendung einer Vorrichtung umfassend

- eine Mischkammer (16) zum Mischen der Verdickervorstufen,
- einen Rührreaktor (11),

wobei die Mischkammer (16) ein Scherelement (17) und mindestens zwei Dosiereinlässe (18) zum Dosieren der Verdickervorstufen aufweist und über eine Leitung (13) mit dem
10 Rührreaktor verbunden ist, insbesondere wobei der Rührreaktor (11) über einen Rührer (12) und einen Kühlmantel (14) verfügt und optional über eine Verbindung (15) mit der Mischzone (16) verbunden ist, zur Herstellung eines polyharnstoffverdickten Schmierfettes (10) oder eines polyharnstoffverdickten Schmierfett-Zwischenproduktes mit einem Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche.

15 15. Polyharnstoffverdicktes Schmierfett, vorzugsweise erhalten oder erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, enthaltend

- a) 55 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 90 Gew.-% Basisöl;
- b) 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 15 Gew.-% Polyharnstoffverdicker;

und optional mindestens eine weitere Komponente

- 20 c) 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% Additive;
- d) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, anorganische Verdicker, bevorzugt Siliziumoxid;
- f) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-%, Festschmierstoffe;
- g) 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, weitere organische
25 Verdicker, bevorzugt Seifen- oder Komplexseifenverdicker auf Basis von Calcium-, Lithium- oder Aluminiumseifen,
- h) 1 bis 15 Gew.-% Ligninderivate,

wobei das polyharnstoffverdickte Schmierfett im Wesentlichen frei von Biuret ist.

30 16. Polyharnstoffverdicktes Schmierfett gemäß Anspruch 15, wobei das polyharnstoffverdickte Schmierfett einen Konuspenetrationswert von 200 bis 400mm/10, bevorzugt im Bereich von 265 bis 385 mm/10, bestimmt nach DIN ISO 2137, besitzt.