
Prüfungsarbeit eines Bewerbers

Ansprüche

1. Gallium - oder Galliumlegierungspartikel, wobei der Galliumgehalt der in den Galliumlegierungspartikel eingesetzten Galliumlegierung mindestens 50 Gew. - % beträgt und diese Galliumlegierung einen Schmelzpunkt zwischen 27 und 60°C hat, und wobei die Gallium - oder Galliumlegierungspartikel einen Durchmesser von nicht mehr als 150 µm haben, dadurch gekennzeichnet, dass die Gallium - oder Galliumlegierungspartikel unter Verwendung eines Beschichtungsstoffs aus der Gruppe der Paraffinwachse, oberflächenaktive Stoffe und Haftvermittler beschichtet sind.
2. Galliumlegierungspartikel nach Anspruch 1, wobei die in den Partikel verwendeten Galliumlegierungen ein Metall aus einer Gruppe bestehend aus Zink, Indium, Aluminium und Zinn ist.
3. Galliumlegierungspartikel nach Anspruch 1, wobei die in den Partikel verwendete Galliumlegierung Ga - 5Zn, Ga - 15Zn, Ga - 40In, Ga - 5Al oder Ga - 15 Al ist.
4. Gallium - oder Galliumlegierungspartikel nach Ansprüchen 1-3, wobei die Menge des Beschichtungsstoffs nicht mehr als 5 Gew. - % der Gallium - oder Galliumlegierungspartikel beträgt.
5. Gallium - oder Galliumlegierungspartikel nach Ansprüchen 1-4, wobei die Gallium - oder Galliumlegierungspartikel einen Durchmesser von nicht mehr als 50 µm haben.
6. Verfahren zur Herstellung der Gallium - oder Galliumlegierungspartikel nach Ansprüchen 1-5, umfassend folgende Schritte:
 - a) Schmelzen metallischen Galliums oder einer Galliumlegierung mit einem Schmelzpunkt zwischen 27 und 60°C unter Inertgasatmosphäre, wobei der Galliumgehalt in der Legierung mindestens 50 Gew. - % beträgt, bei einer Temperatur von höchstens 100°C, und

b) Einspritzen des geschmolzenen Galliums oder der geschmolzenen Galliumlegierung über eine vibrierende Düse bei einem für die gewünschte Partikelgröße, die einen Durchmesser von nicht mehr als 150 µm haben muss, entsprechenden Druck in ein Kühlmedium, und

c) Abtrennen der verfestigten Gallium - oder Galliumlegierungspartikel vom Kühlmedium, und

d) Beschichten der Gallium - oder Galliumlegierungspartikel mit einem Beschichtungsstoff aus der Gruppe der Paraffinwachse, oberflächenaktiven Stoffe und Haftvermittler.

7. Verfahren zur Herstellung der Gallium - oder Galliumlegierungspartikel nach Ansprüchen 1-5, wobei die Beschichtung der Partikel mit einem Beschichtungsstoff aus der Gruppe der Haftvermittler und oberflächenaktiven Stoffe ist, umfassend folgende Schritte:

a) Schmelzen metallischen Galliums oder einer Galliumlegierung mit einem Schmelzpunkt zwischen 27 und 60°C unter Inertgasatmosphäre, wobei der Galliumgehalt in der Legierung mind. 50 Gew. - % beträgt, bei einer Temperatur von höchstens 100°C, und

b) Einspritzen des geschmolzenen Galliums oder der geschmolzenen Galliumlegierung über eine vibrierende Düse bei einem für die gewünschte Partikelgröße, die einen Durchmesser von nicht mehr als 150 µm haben muss, entsprechenden Druck in ein Kühlmedium, enthaltend zusätzlich als Additiv einen Haftvermittler oder einen oberflächenaktiven Stoff, und

c) Abtrennen der verfestigten Gallium - oder Galliumlegierungspartikel vom Kühlmedium.

8. Suspensionen in flüssigen Medien enthaltend die Gallium - oder Galliumlegierungspartikel der Ansprüche 1-5.

9. Suspensionen nach Anspruch 8, wobei die flüssigen Medien entweder Motorenöle oder solche Lösungsmittel, die zur Herstellung flüssiger Skiwachse verwendet werden, sind.

10. Verfahren zur Herstellung der Suspensionen nach Ansprüchen 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die in Ansprüchen 1-5 genannten Gallium - oder Galliumlegierungspartikel in das flüssige Medium eingebracht werden.

11. Suspensionen nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Gallium - oder Galliumlegierungspartikel zwischen 0,05 Gew. - % und 5 Gew. - % des fl. Medium ist.

12. Verwendung der Gallium - oder Galliumlegierungspartikel in Motorenölen oder flüssigem Skiwachs.

Beschreibung:

Die vorliegende Erfindung betrifft Gallium - oder Galliumlegierungspartikel, Verfahren zu ihrer Herstellung, Suspensionen enthaltend diese Partikel und Verwendung dieser Partikel in flüssigen Medien.

Gallium - oder Galliumlegierungspartikel, die beschichtet sind, sind aus Dokument 2 bekannt.

So beschreibt Dokument 2

Ein Material für eine Gleitfläche wird durch gleichmäßige Dispergierung in einem Kunstharz von 0,01 - 5 Gewichtsprozent (Gew.-%) Galliumlegierungspartikel, bezogen auf das Gewicht des Kunstharzes, hergestellt. Die Partikel können mit einem Beschichtungsstoff überzogen sein, vorzugsweise in einer Menge von bis zu 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Partikel. Bevorzugter Beschichtungsstoff ist ein Ethylenoxidpolymer mit niedrigem Molekulargewicht, obwohl jeder bekannte Beschichtungsstoff zu gleichwertigen Gleiteigenschaften führt. Die Galliumlegierungspartikel haben vorzugsweise einen Durchmesser von bis zu 500 µm, noch besser von bis zu 150 µm und am besten von bis zu 50 µm. Geeignete Harze für

die Zusammensetzung sind Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Poly(meth)acrylsäure und ihre Salze und Ester, Polyacrylamide, Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Polyphenylsulfid, Polybutadien oder Polychloropren. Geeignete Legierungen für die vorliegende Zusammensetzung haben die Formel $Ga-xM$, wobei $Ga-xM$ für eine Legierung steht, die aus 100 - x Gewichtsteilen (Gew.-Teilen) Gallium und x Gew.-Teilen des Metalls M besteht. x ist höchstens 50 und liegt üblicherweise zwischen 1 und 30. Beispiele für Galliumlegierungen sind Ga-10Zn, Ga-20In, Ga-50In, Ga-10Al, Ga-15Al, Ga-30Sn und Ga-50Sn. Es hat sich gezeigt, daß in festen Harzzusammensetzungen dispergierte Galliumlegierungspartikel diesen Harzzusammensetzungen gute Gleiteigenschaften verleihen. Die Zusammensetzungen können dank der Schmierwirkung des Galliums zu Gleitflächenmaterialien verarbeitet werden, die wasserabweisend, abriebfest und auf Wasser, Schnee oder Eis hochgleitfähig sind. Sie eignen sich daher als Gleitflächen für Motorboote, Snowboards und Ski.

Außerdem beschreibt Dokument 1 ein Verfahren zur Herstellung solcher Partikel.

Die in Dokument 2 beschriebenen Partikel können zwar mit einem Beschichtungsstoff überzogen sein, offenbaren jedoch nicht die wesentlichen Beschichtungsstoffe der Erfindung.

Im Hinblick auf Dokument 2 als Stand der Technik bestand die Aufgabe darin, Gallium- oder Galliumlegierungspartikel bereit zu stellen, die geeignet sind in flüssigem Medium als Gleitmittel zu dienen.

Dokument 2 beschreibt weder die Verwendung der Partikel in flüssigen Medien, noch die speziellen Beschichtungsstoffe, die gemäß dieser Erfindung notwendig sind, um stabile Suspensionen zu bilden.

Die Erfindung gemäß Ansprüchen 1 bis 12 ist daher neu. Sie ergibt sich für den Fachmann auch nicht in naheliegender Weise aus Dokument 2, in dem es keinen Hinweis gibt, dass die Partikel für die Verwendung in fl. Medien beschichtet werden müssen und einer in der Erfindung besch. spez. Beschichtungsstoff verwendet werden muss. Außerdem ist auch nicht ersichtlich aus D2, dass die Partikel nicht größer als 150 µm sein sollen.

Erfindungsgemäß haben sich die Partikel der Erfindung (Anspruch 1) als wirksam in der Verwendung in fl. Medien, in speziellen fl. Skiwachs und Motorenölen erwiesen.

Im folgenden wird die Ausführung der vorliegenden Erfindung noch näher beschrieben:

Bei der vorliegenden Erfindung werden metallisches Gallium oder Galliumlegierungen mit einem Schmelzpunkt zwischen 27 und 60°C verwendet. Solche Legierungen enthalten üblicherweise mindestens ein Metall aus einer Gruppe bestehend aus Zink (Zn), Indium (In), Aluminium (Al) und Zinn (Sn). Beispiele geeigneter Galliumlegierungen sind Ga-5Zn, Ga-15Zn, Ga-40In, Ga-5Al oder Ga-15Al, wobei Ga-xM für eine Legierung steht, die aus 100 - x Gewichtsteilen (Gew.-Teilen) Gallium und x Gewichtsteilen (Gew.-Teilen) des Metalls M besteht. Ga-5Zn beispielsweise definiert eine Legierung, die 95 Gew.-Teile Gallium und 5 Gew.-Teile Zink enthält.

Es wurde beobachtet, daß bei Verwendung einer Galliumlegierung die Gleit- und Schmiereigenschaften der Zusammensetzung, die Partikel dieser Legierung enthält, um so besser sind, je höher der Galliumgehalt ist. Der Galliumgehalt der Legierung muß mindestens 50 Gew.-% betragen, um ausreichende Gleit- und Schmiereigenschaften zu gewährleisten

~~Dieses~~ Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt folgende Schritte:

- a) *Schmelzen metallischen Galliums oder einer Galliumlegierung mit einem Schmelzpunkt zwischen 27 und 60 °C unter Inertgasatmosphäre, z. B. in Stickstoff, bei einer Temperatur von höchstens 100 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 70 - 90 °C, und*
- b) *Einspritzen des geschmolzenen Galliums oder der geschmolzenen Galliumlegierung über eine vibrierende Düse in ein Kühlmedium. Das Kühlmedium, das Additive enthalten kann, ist Wasser oder eine wäßrige Lösung. Es wird bei einer Temperatur von höchstens 10 °C, vorzugsweise von höchstens 5 °C gehalten, d. h. bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts von Gallium oder der Galliumlegierungen, um eine rasche Verfestigung der durch die Düse versprühten Tröpfchen zu gewährleisten. Die Partikelgröße wird durch Veränderung des Drucks reguliert, mit dem das geschmolzene Gallium oder die geschmolzene Galliumlegierung in das Kühlmedium eingespritzt wird. Sie wird so gewählt, dass die Größe mind. 150 µm ist.*

-
- c) Abtrennen der Partikel vom Kühlmedium.

Die verfestigten Gallium- oder Galliumlegierungspartikel setzen sich am Boden des Kühlmediums ab und lassen sich daher leicht vom Kühlmedium abtrennen.

- d) *Die Oberfläche der Gallium- oder Galliumlegierungspartikel ~~kann~~ wird dann wahlweise mit ~~jedem bekannten~~ einem Beschichtungsstoff überzogen werden, wobei der Beschichtungsstoff aus der Gruppe der Paraffinwachs, oberflächenaktiven Stoffen und Haftvermittler ist. Die Menge des Beschichtungsstoffs beträgt normalerweise nicht mehr als 5 Gewichtsprozent (Gew.-%) der Gallium- oder Galliumlegierungspartikel.*

Die Gallium- oder Galliumlegierungspartikel können nach der Abtrennung vom Kühlmedium mit herkömmlichen Beschichtungsverfahren beschichtet werden. Ist der Beschichtungsstoff ein Haftvermittler oder ein oberflächenaktiver Stoff (d. h. einer der Beschichtungsstoffe, die wir verwenden, um Suspensionen von Gallium- oder Galliumlegierungspartikeln in flüssigen Medien zu erzeugen), so kann er schon im Kühlmedium als Additiv vorhanden sein; in diesem Fall werden die mit einem Haftvermittler oder einem oberflächenaktiven Stoff beschichteten Gallium- oder Galliumlegierungspartikel direkt im Schritt b) des oben beschriebenen Verfahrens gewonnen.

Verwendung der Partikel:

Die Gallium- oder Galliumlegierungspartikel können ~~entweder in Polymerharzen dispergiert oder unter bestimmten, weiter unten erläuterten Bedingungen in flüssigen Medien suspendiert werden. Ein Polymerharz mit dispergierten Gallium- oder Galliumlegierungspartikeln kann zur Herstellung von Gleitflächen verwendet werden.~~ Sind die Gallium- oder Galliumlegierungspartikel jedoch in flüssigen Medien suspendiert, so kann ein Motorenöl oder ein flüssiges Skiwachs erhalten werden, das diese Partikel enthält.

Die Gallium- oder Galliumlegierungspartikel werden vorzugsweise in einer Menge von mindestens 0,05 Teilen (alle nachfolgend angegebenen Teile beziehen sich

auf das Gewicht) mit 100 Teilen des *Polymerharzes* oder des flüssigen Mediums gemischt. Die zu verwendende Menge an Gallium- oder Galliumlegierungspartikeln kann je nach ihrem spezifischen Verwendungszweck variieren, beträgt jedoch aus Kostengründen vorzugsweise nicht mehr als 5 Teile Gallium- oder Galliumlegierungspartikel pro 100 Teile Harz oder flüssiges Medium. In Versuchen wurde nachgewiesen, daß die Verwendung solch kleiner Mengen von Gallium- oder Galliumlegierungspartikeln ausreicht, um gute Ergebnisse zu erreichen. Ferner müssen die Gallium- oder Galliumlegierungspartikel im flüssigen Medium suspendiert oder ~~gleichmäßig in der Harzzusammensetzung dispergiert werden~~, um ausreichende Schmier- und Gleiteigenschaften zu erzielen.

Suspensionen in flüssigen Medien:

Die Gallium- oder Galliumlegierungspartikel eignen sich, wie oben ausgeführt, auch für die Herstellung von Suspensionen, d. h., sie können in einem flüssigen Medium

(d. h. einem Medium, das bei 20 °C flüssig ist) suspendiert werden, z. B. in Alkoholen, Ölen, Schmiermitteln und wäßrigen Lösungen. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß die Gallium- oder Galliumlegierungspartikel einen Durchmesser von nicht mehr als 150 µm, vorzugsweise von nicht mehr als 50 µm haben. Eine weitere Voraussetzung ist die Verwendung eines Beschichtungsstoffs aus der Gruppe der Paraffinwachse, oberflächenaktiven Stoffe und Haftvermittler. Die Verwendung anderer herkömmlicher Beschichtungsstoffe, z. B. von Ethylenoxidpolymeren mit niedrigem Molekulargewicht oder Propylenoxidpolymeren mit niedrigem Molekulargewicht, ergibt keine stabilen Suspensionen.

Ein geeignetes Paraffinwachs ist im Handel unter dem Handelsnamen Parawax erhältlich. Die verwendeten oberflächenaktiven Stoffe können nichtionisch, anionisch, kationisch oder amphoter sein. Der oberflächenaktive Stoff ist vorzugsweise eine Fluorverbindung, z. B. Fluorofact®. Haftvermittler sind Verbindungen, die eine organofunktionelle Gruppe mit Affinität zu organischen Stoffen und eine hydrolysierbare Gruppe mit Affinität zu anorganischen Stoffen haben und in der Lage sind, organische und anorganische Stoffe chemisch

miteinander zu verknüpfen. Beispiele für Haftvermittler sind Silan-Haftvermittler wie die unter dem Handelsnamen Silacoupling vertriebenen.

Zur Herstellung der Suspensionen werden normalerweise die oben beschriebenen beschichteten Gallium- oder Galliumlegierungspartikel in das flüssige Medium eingebracht, das entsprechend dem vorgesehenen Verwendungszweck auszuwählen ist. Bevorzugte flüssige Medien sind Motorenöle und solche Lösungsmittel, die üblicherweise zur Herstellung flüssiger Skiwachse verwendet werden. Der Zusatz der oben beschriebenen beschichteten Gallium- oder Galliumlegierungspartikel zu einem handelsüblichen Motorenöl verringert dank der Schmierwirkung des Galliums den Benzinverbrauch. Flüssige Skiwachse, die unter Verwendung der beschichteten Gallium- oder Galliumlegierungspartikel hergestellt werden, sorgen auf allen Schneearten für eine hohe Fahrleistung.

Die folgenden Beispiele dienen dazu, die vorliegende Erfindung zu veranschaulichen.

In jedem der nachfolgend beschriebenen Beispiele wurde der Gehalt an Gallium- oder Galliumlegierungspartikeln auf 0,5 Gew.-% der Gesamtmenge des flüssigen Mediums oder Polymerharzes eingestellt. Die Menge des Beschichtungsstoffs wird, wenn ein solcher zum Einsatz kommt, auf 1,0 Gew.-% der Gallium- oder Galliumlegierungsmenge eingestellt.

Beispiel 1

Eine Galliumlegierung der Zusammensetzung Ga-5Zn, d. h. eine aus 95 Gew.-Teilen Gallium und 5 Gew.-Teilen Zink bestehende Legierung, wurde unter Stickstoffatmosphäre geschmolzen und in kaltes Wasser eingespritzt, um feine Gallium-legierungspartikel mit einem Durchmesser unter 50 µm zu erhalten. Die so erzeugten Partikel wurden vom Kühlmedium abgetrennt und mit einer oberflächenaktiven Fluorverbindung vermischt. Die mit der oberflächenaktiven Fluorverbindung beschichteten Partikel wurden dann einem Motorenöl zugesetzt, um eine flüssige Suspension von Galliumlegierungspartikeln zu erhalten.

Diese Suspension wurde als Motorenöl für Kraftfahrzeuge verwendet; dank der Schmierwirkung der Galliumlegierung war der Benzinverbrauch etwa 15 % niedriger als bei Verwendung eines handelsüblichen Motorenöls.

In derselben Weise wie oben beschrieben wurden weitere Versuche durchgeführt, wobei aber Galliumlegierungspartikel der Zusammensetzung Ga-15Zn, Ga-40In, Ga-5Al oder Ga-15Al statt der Partikel mit der Zusammensetzung Ga-5Zn verwendet wurden. Bei allen Durchläufen wurden ähnlich vorteilhafte Ergebnisse erzielt.

Beispiel 2

Nach dem Verfahren im ersten Schritt des vorstehenden Beispiels 1 wurden unbeschichtete Galliumlegierungspartikel der Zusammensetzung Ga-5Zn hergestellt. Die Partikel (mit einem Durchmesser unter 50 µm) wurden abgetrennt, getrocknet und einer Mischung aus Toluol und Paraffinwachs zugesetzt. Die Mischung wurde erwärmt, um das Toluol zu verdampfen. Die mit Paraffinwachs beschichteten Partikel wurden einem organischen Lösungsmittel (n-Hexan) zugesetzt, und die Lösung wurde 30 Minuten lang abgekühlt, um eine Galliumlegierungspartikel enthaltende Suspension herzustellen. Diese Suspension erwies sich als äußerst wirksam für das Wachsen von Ski.

In derselben Weise wie oben beschrieben wurden weitere Versuche durchgeführt, wobei aber Galliumlegierungspartikel der Zusammensetzung Ga-40In, Ga-5Al oder Ga-15Al statt der Partikel mit der Zusammensetzung Ga-5Zn verwendet wurden. Bei allen Durchläufen wurden ähnliche Suspensionen mit Wirksamkeit als flüssiges Skiwachs erzeugt.

Anmerkung an den Prüfer:

Es stellt sich die Frage, ob das Verfahren nach Anspruch 7 das Erfordernis der Einheitlichkeit nach Art. 82 EPÜ erfüllt. Angesichts der Tatsache, dass nur bestimmte Partikel nach Ansp. 1 mit diesem Verfahren hergestellt werden können (nur diese mit spez. Beschichtung), könnte sich ein Einheitlichkeitseinwand ergeben.

Aus praktischen Gründen wurde ein einziger Anspruchssatz eingereicht.

Die Einreichung einer Teilanmeldung ist bei Bedarf in einem späteren Stadium des Prüfungsverfahrens ins Auge zu fassen.