

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2004

PRÜFUNGSAUFGABE A CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- | | | |
|---|--------------------------------|------------------|
| * | Schreiben des Anmelders | 2004/A(Ch)/d/1-7 |
| * | Dokument 1 (Stand der Technik) | 2004/A(Ch)/d/8 |
| * | Dokument 2 (Stand der Technik) | 2004/A(Ch)/d/9 |
| * | Dokument 3 (Stand der Technik) | 2004/A(Ch)/d/10 |

SCHREIBEN DES ANMELDERS

Sehr geehrte Herren,

wie Sie wissen, ist unser Unternehmen daran interessiert, Zusammensetzungen unter Verwendung von Gallium herzustellen. Seit geraumer Zeit hat bei uns ein Team an der Nutzung von Gallium und Galliumlegierungen in Teilchenform als Schmiermittel gearbeitet, und jetzt liegen die Ergebnisse dieser Forschung vor. Wir bitten Sie, für die Forschungsergebnisse auf der Grundlage der in diesem Schreiben enthaltenen Information eine europäische Patentanmeldung einzureichen. Alle patentwürdigen Gegenstände sollten abdeckt werden. Um Ihnen die Abfassung der Patentanmeldung(en) zu erleichtern, haben wir diesem Schreiben die Dokumente D1, D2 und D3 beigelegt, die unseres Erachtens den Stand der Technik am besten illustrieren.

Gallium und bestimmte Galliumlegierungen haben einen extrem niedrigen Schmelzpunkt (Gallium: 29,8 °C) und lassen sich im Unterschied zu anderen Metallen oder Legierungen bei höheren Temperaturen nicht zu Partikeln verarbeiten.

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.

Wir benutzen ein Verfahren, durch das metallisches Gallium oder die oben definierten Galliumlegierungen in feine Partikel mit einem Durchmesser von nicht mehr als 500 µm oder sogar in noch feinere Partikel mit einem Durchmesser von nicht mehr als 150 µm umgewandelt werden können.

Dieses 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.

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

Das bisher beschriebene Verfahren ist aus dem Dokument D1 bekannt.

Die Oberfläche der Gallium- oder Galliumlegierungspartikel kann wahlweise mit jedem bekannten Beschichtungsstoff überzogen werden. 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.

Dispersionen in Polymerharzen:

Wie oben erläutert, können die beschichteten Gallium- oder Galliumlegierungspartikel anhand herkömmlicher Verfahren in Polymerharzen dispergiert werden, z. B. in Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyethylen oder Polypropylen. Wenn die Gallium- oder Galliumlegierungspartikel in Polymerharze eingebracht werden, haben die Beschichtungsstoffe in der oben angegebenen Menge keine Auswirkung auf die Schmier- und Gleiteigenschaften. Der Zusatz unbeschichteter Gallium- oder Galliumlegierungspartikel zu einem der obengenannten Harze ist je nach angestrebtem Verwendungszweck der daraus resultierenden Zusammensetzung ebenfalls möglich.

Die Harzzusammensetzungen, die die obigen Gallium- oder Galliumlegierungspartikel enthalten, zeichnen sich durch gute Gleiteigenschaften auf Schnee und Wasser aus. Sie eignen sich daher besonders für die Herstellung von Gleitflächen für Ski und Motorboote.

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 Paraffinwaxe, 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 Skiwaxse, 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 Galliumlegierungspartikel 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.

Beispiel 3

Metallisches Gallium wurde geschmolzen und in kaltes Wasser eingespritzt, um Galliumpartikel mit einem Durchmesser unter 100 µm zu erhalten. Diese unbeschichteten Partikel wurden abgetrennt, getrocknet und Polypropylen zugesetzt. Die so hergestellte gleichmäßige Mischung ergab eine Oberfläche mit hervorragenden Gleiteigenschaften. In derselben Weise wie oben beschrieben wurden weitere Versuche durchgeführt, wobei aber Galliumlegierungspartikel der Zusammensetzung Ga-15Zn, Ga-40In oder Ga-15Al statt der Partikel aus metallischem Gallium verwendet wurden. Bei allen Durchläufen zeichneten sich alle hergestellten Mischungen durch hervorragende Gleiteigenschaften aus.

Beispiel 4

Metallisches Gallium wurde geschmolzen und in kaltes Wasser eingespritzt, das einen Silan-Haftvermittler enthielt, um Galliumpartikel mit einem Durchmesser unter 100 µm herzustellen. Die mit dem Silan-Haftvermittler beschichteten Galliumpartikel wurden abgetrennt, getrocknet und Polyethylen zugesetzt. Die so hergestellte Mischung ergab eine gleichmäßige Oberfläche mit hervorragenden Gleiteigenschaften auf Wasser.

In derselben Weise wie oben beschrieben wurden weitere Versuche durchgeführt, wobei aber Galliumlegierungspartikel der Zusammensetzung Ga-15Zn, Ga-40In oder Ga-15Al statt der Partikel aus metallischem Gallium verwendet wurden. Bei allen Durchläufen zeichneten sich alle hergestellten Mischungen durch hervorragende Gleiteigenschaften aus.

Wie die obigen Beispiele 1 bis 4 zeigen, umfassen die für die vorliegende Erfindung verwendbaren Galliumpartikel sowohl Partikel aus Galliumlegierungen als auch Partikel aus metallischem Gallium. Mit beiden lassen sich fast gleich zufriedenstellende Ergebnisse erzielen. Der Grund hierfür ist noch nicht gänzlich geklärt. Wahrscheinlich sind die charakteristischen Eigenschaften von Gallium einschließlich seiner hervorragenden Schmierfähigkeit, Abriebfestigkeit und Gleiteigenschaften selbst bei Partikeln aus Legierungen voll ausgeprägt, weil der Partikeldurchmesser extrem klein ist, nämlich nicht größer als 500 µm. Interessant ist ferner, daß die Gleitfähigkeit der Harzzusammensetzung nicht von der Art des verwendeten Beschichtungsstoffs abhängt.

DOKUMENT D1 (Stand der Technik)

Titel: Verfahren zur Herstellung von Partikeln aus metallischem Gallium und seinen Legierungen

5

Dieses Verfahren umfaßt die 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 Metalls über eine vibrierende Düse in kaltes Wasser (Temperatur unter 10 °C, vorzugsweise unter 5 °C), das wahlweise Ethanol enthalten kann, so dass feste Partikel erhalten werden mit einem Durchmesser von nicht mehr als 600 µm, vorzugsweise von nicht mehr als 50 µm. Die Partikelgröße wird durch Veränderung des Drucks reguliert, mit dem das geschmolzene Metall in das Kühlmedium eingespritzt wird. Die erzeugten Gallium- oder Galliumlegierungspartikel setzen sich am Boden des Kühlmediums ab und lassen sich daher leicht vom Kühlmedium abtrennen. Als Metalle für die Galliumlegierung stehen Indium (In), Zink (Zn), Aluminium (Al), Cadmium (Cd), Scandium (Sc) und Zinn (Sn) zur Auswahl. Der Gehalt der Legierung an Indium, Zink, Aluminium, Cadmium, Scandium oder Zinn beträgt vorzugsweise weniger als 50 Gewichtsteile (ausgehend von 100 Gewichtsteilen Galliumlegierung), damit sich die Legierung richtig schmelzen läßt. Das vorliegende Verfahren hat sich als sehr wirksam für die Herstellung von Partikeln aus metallischem Gallium oder aus Legierungen mit folgenden Formeln erwiesen: 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.

DOKUMENT D2 (Stand der Technik)

Titel: Gleitflächenmaterial

- 5 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
- 10 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,
- 15 Poly(meth)acrylsäure und ihre Salze und Ester, Polyacrylamide, Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Polyphenylensulfid, 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
- 20 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
- 25 werden, die wasserabweisend, abriebfest und auf Wasser, Schnee oder Eis hochgleitfähig sind. Sie eignen sich daher als Gleitflächen für Motorboote, Snowboards und Ski.

DOKUMENT D3 (Stand der Technik)

Titel: Oberflächenmaterial für die Gleitfläche eines Skis

- 5 Ein Material, das A) ein Polymerharz, insbesondere ein Polyolefinharz wie Polyethylen oder Polypropylen, und B) 0,01 - 5 Gew.-% (ausgehend vom Polymerharz) Partikel aus metallischem Gallium umfaßt, die in diesem Polymerharz gleichmäßig dispergiert sind, ist besonders geeignet für die Herstellung eines Oberflächenmaterials für einen Ski. Bei niedrigen Schnee- oder Eistemperaturen dehnen sich die Galliumpartikel aus und haften
- 10 infolge ihrer Ausdehnung stark genug an der Gleitfläche des Skis, um über längere Zeit gute wasserabweisende Eigenschaften und Gleiteigenschaften zu gewährleisten, ohne daß die Galliumpartikel sich vom Ski lösen. Die Zusammensetzung eignet sich aufgrund ihrer hervorragenden Gleit- und wasserabweisenden Eigenschaften und Abrieb-
- 15 festigkeit, die über längere Zeit aufrechterhalten werden können, auch für viele andere vergleichbare Verwendungszwecke, wie z. B. Kunststoffzahnräder, Baumaterial, Bootsbaumaterial und ähnliches. Für die vorstehend genannten vergleichbaren Verwendungszwecke kann das Polymerharz ausgewählt werden unter Celluloseacetat, Polyamid, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyethylen, Polypropylen und Polycarbonat. Die Galliumpartikel werden wahlweise mit einem Beschichtungsstoff
- 20 überzogen (vorzugsweise einem Propylenoxidpolymer mit niedrigem Molekulargewicht, obwohl jeder bekannte Beschichtungsstoff zu gleichwertigen Gleiteigenschaften führt), und zwar normalerweise in einer Menge von bis zu 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Partikel. Die Galliumpartikel haben vorzugsweise einen Durchmesser von bis zu 500 µm, besser von bis zu 150 µm und am besten von bis zu 50 µm.