

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143348 B

(21) Ansøgning nr. 5670/71

(51) Int.Cl.³ C 10 M 5/14

(22) Indleveringsdag 18. nov. 1971

C 10 M 5/28

(24) Løbedag 18. nov. 1971

(41) Alm. tilgængelig 19. maj 1972

(44) Fremlagt 10. aug. 1981

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 18. nov. 1970, 90877, US

(71) Ansøger ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, Linden, US.

(72) Opfinder Donald William Murray, CA: Warren Charles Pat-
tenden, CA: Gary Lorvin Harting, US.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree.

(54) Smørefedt.

UN 143348 B

Den foreliggende opfindelse angår smørefedt omfattende en hovedbestanddel af en smøreolie og fra 2 til 30 vægtprocent af det samlede smørefedt af et fortykningsmiddelsystem, hvilket smørefedt har fremragende egenskaber, herunder et højt dråbepunkt, udmærket oxidationsstabilitet, lang smørelevetid og vandmodstandsdygtighed.

Lithiumsmørefedt har været kendt i mange år og har fundet udstrakt anvendelse. De lithiumsæber, der er benyttet som fortykningsmidler i denne type smørefedt, er almindeligvis fremstillet ved reaktion mellem lithiumhydroxid eller en anden egnet lithiumbase og en eller flere højmolekylære syrer. De væsentligste fordele ved lithiumsmørefedt har været deres store modstandsdygtighed overfor vand og den lethed, hvormed sæberne dispergeres i alle typer af smøreolieudgangsmaterialer. Særligt anvendelige har smørefedt fremstillet af lithiumhydroxystearat været, idet sæberne af hydroxystearinsyre og beslægtede hydroxyfedtsyrer har vist sig at være mere mekanisk stabile end de tilsvarende sæber af de almindelige fedtsyrer.

Der er mange anvendelsesområder for smørefedt, hvor det er nødvendigt med et højt dråbepunkt, såsom f.eks. til smøring af banemotorlejer. Sådanne banemotorer anvendes til at drive moderne diesellokomotiver. Det kræves, at lejerne i disse lokomotiver er i drift i tidsrum på op til 3 år uden nogen vedligeholdelse, og der kan opnås så høje temperaturer som 121°C i sådanne lejer.

Smørefedtet ifølge opfindelsen, hvilket smørefedt udmærker sig ved at have en udmærket oxidations- og mekanisk stabilitet og et dråbepunkt på 260°C eller derover, er ejendommeligt ved, at fortykningsmiddelsystemet omfatter tre væsentlige bestanddele:

- (a) en lithiumsæbe af en C_{12} - C_{24} -hydroxyfedtsyre,
- (b) et lithiumsalt af en anden hydroxycarboxylsyre med fra 3 til 14 carbonatomer, hvor hydroxylgruppen er knyttet til et carbonatom, der ikke er fjernet mere end 6 carbonatomer fra carboxylgruppen, samt enten
- (c) et dilithiumsalt af en C_4 - C_{12} -dicarboxylsyre, eller
- (d) et monolithiumsalt af borsyre,

hvor der, når bestanddelene er (a), (b) og (c), eksisterer et vægtforhold på fra 0,5 til 15 dele hydroxyfedtsyre pr. del dicarboxylsyre og et vægtforhold på fra 0,025 til 2,5 dele af den anden hydroxycarboxylsyre pr. del dicarboxylsyre, og hvor der, når bestanddelene er (a), (b) og (d), eksisterer et vægtforhold på fra 3 til 100 dele hydroxyfedtsyre pr. del borsyre og et vægtforhold på fra 0,1 til 10 dele af den an-

den hydroxycarboxylsyre pr. del borsyre.

Det er fra beskrivelsen til USA-patent nr. 2.940.930 kendt, at der kan fremstilles smørefedt med højt dråbepunkt (260°C eller derover) ud fra blandinger af monocarboxyl- og dicarboxylsyre. Ved fremstilling af smørefedt, der er omtalt i denne beskrivelse, er det imidlertid nødvendigt også at medtage en glycol. Tilstedeværelsen af en glycol er uønsket, da den gør smørefedtets tilbøjeligt til oxidation og bevirker, at smørefedtets modstandsdygtighed overfor vand er uønsket lav til nogle anvendelser. Den foreliggende opfindelse muliggør fremstilling af smørefedt med højt dråbepunkt ud fra en kombination af hydroxyfedtsyre og dicarboxylaliphatisk syre, uden at det er nødvendigt at medtage en glycol.

Selv om der i beskrivelserne til USA-patent nr. 3.223.633 og 3.223.624 er omtalt fremstilling af smørefedt med højt dråbepunkt ud fra en tre-komponentblanding af syrer, er tilstedeværelsen af et C_2 - C_4 -fedtsyresalt, der er en væsentlig bestanddel i disse smørefedter, hyppigt uønsket som følge af disse smørefedters tendens til at undergå overfladehærdning ved henstand.

Hydroxyfedtsyren, der benyttes ved fremstilling af smørefedt ifølge den foreliggende opfindelse, har fra 12 til 24, fortrinsvis fra 16 til 20 carbonatomer, og den er fortrinsvis en hydroxystearinsyre, f.eks. 9-hydroxy-, 10-hydroxy- eller 12-hydroxystearinsyre. Ricinusoliesyre, der er en umættet form for 12-hydroxystearinsyre, idet den har en dobbeltbinding i 9-10-stillingen, kan også anvendes.

Den hydroxycarboxylsyre, der udgør den anden syrebestanddel i smørefedt ifølge den foreliggende opfindelse, er en, der har en OH-gruppe knyttet til et carbonatom, der ikke er mere end seks carbonatomer fjernet fra carboxylsyregruppen. Denne syre har fra 3 til 14 carbonatomer og kan enten være en aliphatisk syre, såsom mælkesyre, 6-hydroxycaprinsyre, 3-hydroxysmørsyre og 4-hydroxysmørsyre eller en aromatisk syre, såsom parahydroxybenzosyre, salicylsyre, 2-hydroxy-4-hexylbenzosyre, meta-hydroxybenzosyre, 2,5-dihydroxybenzosyre, 2,6-dihydroxybenzosyre og 4-hydroxy-3-methoxybenzosyre eller en hydroxyaromatisk aliphatisk syre, såsom orthohydroxyphenyl-, meta-hydroxyphenyl- og parahydroxyphenyleddikesyre. En cycloaliphatisk hydroxysyre, såsom hydroxycyclopentylcarboxylsyre eller hydroxynaphthensyre, kan også anvendes.

I stedet for den frie hydroxysyre af ovennævnte type kan man ved fremstilling af smørefedt anvende en ester af en lavere alkohol, f.eks.

5 methyl-, ethyl- eller propyl-, isopropyl- eller sekundært butylesteren af syren, f.eks. methylsalicylat, til opnåelse af en bedre dispersion, når saltet er uopløseligt. Mængden af lithiumsalt af hydroxysyren vil ligge fra 0,1 til ca. 10 vægtprocent af det færdige smørefedt, og fortrinsvis fra 0,5 til 5 vægtprocent.

Den tredie syrebestanddel er enten borsyre eller en dicarboxylsyre.

10 Dicarboxylsyren vil have fra 4 til 12 carbonatomer, fortrinsvis 6 til 10 carbonatomer. Sådanne syrer omfatter ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, suberinsyre, pimelinsyre, azelainsyre, dodecandisyre og sebacinsyre. Sebacinsyre og azelainsyre foretrækkes.

Det samlede sæbe- og saltindhold i smørefedt vil ligge i området fra 2 til 30 vægtprocent og fortrinsvis fra 5 til 20 vægtprocent.

15 Når der anvendes en dicarboxylsyre ligger forholdet mellem C_{12} - C_{24} -hydroxyfedtsyren og dicarboxylsyren fortrinsvis i området fra 1,5 til 5 vægtdele af hydroxyfedtsyren pr. vægtdel af dicarboxylsyren. Forholdet mellem den anden hydroxycarboxylsyre og dicarboxylsyren er fortrinsvis 0,125 til 1,25 vægtdele af førstnævnte, pr. vægtdel af sidstnævnte.

20 Der kan også fremstilles et smørefedt med højt dråbepunkt ved at erstatte dilithiumsaltet af dicarboxylsyren med monolithiumsaltet af borsyre. Når smørefedt fremstilles med borsyre i stedet for med dicarboxylsyren, vil der foreligge et vægtforhold på fra 3 til 100 dele eller mere, sædvanligvis på fra 5 til 80 dele hydroxyfedtsyre pr. vægtdel borsyre, og et vægtforhold på fra 0,1 til 10 og mere almindeligt fra 0,5 til 5 dele af den anden hydroxycarboxylsyre pr. vægtdel borsyre.

25 Det smøreolieudgangsmateriale, der benyttes ved fremstilling af smørefedt ifølge den foreliggende opfindelse, kan være hvilken som helst af de almindeligt anvendte mineralolier, syntetiske carbonhydridolier eller syntetiske esterolier og vil almindeligvis have en viskositet i området fra ca. 35 til 200 SUS ved 99°C. Syntetiske smøreolier, der kan anvendes, omfatter estere af dibasiske syrer, såsom di-2-ethylhexylsebacat, estere af glycoler, såsom C_{13} -oxosyrediesteren af tetraethylenglycol, eller komplekse estere, såsom en kompleks ester, der er fremstillet ved at omsætte 1 mol sebacinsyre med 2 mol tetraethylenglycol og 2 mol 2-ethylcapronsyre. Andre syntetiske olier, der kan anvendes, omfatter syntetiske carbonhydrider, såsom alkylbenzener, såsom alkylatbundprodukter, der stammer fra alkylering af benzen med tetrapropylen, eller copolymere af ethylen og propylen, silikonolier, f.eks. ethylphenylpoly-
35 siloxaner og methylpolysiloxaner, polyglycololier,

f.eks. de, der fås ved at kondensere butylalkohol med propylenoxid, carbonatestere, f.eks. det produkt, der opnås ved at bringe C₈-oxoalkohol til at reagere med ethylcarbonat under dannelse af en halvester efterfulgt af dennes reaktion med tetraethylenglycol. Andre egnede syntetiske olier omfatter polyphenylethere, f.eks. ethere med fra 3 til 7 etherbindinger og fra 4 til 8 phenylgrupper.

Smørefedt ifølge den foreliggende opfindelse kan fremstilles på en række forskellige måder. En hensigtsmæssig måde, når den anden syre er salicylsyre, er at co-neutralisere hydroxyfedtsyren og dicarboxylsyren i i det mindste en del af olien med lithiumhydroxid. Denne neutralisering vil finde sted ved en temperatur i området fra 82-104°C. Når sæbemassen er fortykket til en svær konsistens, forøges temperaturen til 127-149°C for at gennemføre afvanding. Sæbemassen afkøles derefter til 88-99°C, og esteren af salicylsyren tilsættes; derefter tilsættes yderligere lithiumhydroxid gradvis til omdannelse af salicylatesteren til dilithiumsalicylatsaltet. Reaktionen gennemføres ved 104-116°C, fortrinsvis under omrøring for at lette reaktionen. Ved denne reaktion afgives alkoholen, og der dannes dilithiumsalicylat. Afvandingen fuldføres derefter ved 149-160°C, hvorefter smørefedt opvarmes til 193-199°C i 15 minutter for at forbedre dets flydeevne og afkøles derefter, medens der tilsættes yderligere olie for at opnå den ønskede konsistens. Som en anden mulighed kan der tilsættes yderligere olie til sæbekoncentratet forud for in situ dannelsen af dilithiumsalicylatet.

En alternativ metode er at co-neutralisere alle tre typer syrer, der benyttes ved fremstilling af smørefedt eller at forsæbe en lavere ester af den anden type hydroxysyre, f.eks. methylsalicylat, samtidig med neutralisering af hydroxysyren af den første type, f.eks. hydroxystearinsyre og dicarboxylsyren. Et yderligere alternativ er at co-neutralisere hydroxyfedtsyren og esteren af den anden hydroxysyre efterfulgt af neutralisering af dicarboxylsyren.

Når borsyre anvendes som den tredje syre, kan smørefedt fremstilles ved co-neutralisering af alle tre bestanddele eller som en anden mulighed ved først at neutralisere blandingen af borsyre og hydroxyfedtsyre og derefter danne lithiumsaltet af den anden hydroxycarboxylsyre.

EKSEMPEL 1

Dette eksempel belyser fremstillingen af et smørefedt ifølge den foreliggende opfindelse i industriel målestok i en 454 kg's kedel. De benyt-

tede bestanddele og mængderne af disse er anført i nedenstående tabel I.

TABEL I

	Bestanddel	Vægt i kg pr. 100 kg færdigt basissmørefedt
5	12-hydroxystearinsyre	11,50
	Azelainsyre	3,97
	Lithiumhydroxidmonohydrat (c)	3,34
	Methylsalicylat	2,85
10	Lithiumhydroxidmonohydrat (d)	1,55
	Smøreolie (a)	81,29
		104,50 (b)

(a) Blanding af opløsningsmiddelraffinerede og afvoksede paraffiniske destillater, hydrofinished, med en viskositet på 520 SUS ved 38°C og et V.I. på 93.

(b) 4,50 kg vand og methanol dannedes under reaktionen mellem det grundlæggende materiale og fedtsyrerne og methylsalicylatet. Dette fjernes under afvandingen under opnåelse af et nettoudbytte på 100 kg færdigt basissmørefedt.

(c) Denne mængde $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ er nødvendig alene til at neutralisere 12-hydroxystearin- og azelainsyrerne.

(d) Denne mængde $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ er nødvendig til reaktion med methylsalicylatet til fremstilling af dilithiumsalicylat.

12-hydroxystearinsyren og azelainsyren indførtes i kedlen med ca. 55 vægtprocent af basisolien, og blandingen opvarmedes til 90-93°C, indtil carboxylsyernerne var opløst. Medens kedeltemperaturen blev opretholdt ved 93-96°C blev der derefter gradvis tilsat en varm mættet vandig opløsning indeholdende tilstrækkeligt lithiumhydroxid til reaktion med hydroxystearinsyren og azelainsyren i løbet af et tidsrum på 1 time. Efter at sæbemassen er fortykket til en kraftig konsistens, forøgedes temperaturen til ca. 132°C så hurtigt, som afvandingsbehandlingen tillader det. Når afvandingen stort set er fuldført, hvilket ses ved en hurtig stigning i temperaturen til 149°C, afkøles sæbemassen til 93°C ved at føre koldt vand gennem kedlens kappe; derefter tilsættes methylsalicylat, og

dette blandes med sæbemassen ved 93°C. Derefter tilsættes den resterende del af lithiumhydroxidmonohydratet (1,55 kg pr. 100 kg) færdigt smørefedt meget gradvis som en varm mættet opløsning. I dette trin forøges varmetilførslen og blandingshastigheden for at fremskynde afvandingsprocessen (der blev gennemført ved 100-135°C) og for at undgå akkumulering af frit vand i kedlen. Når al lithiumhydroxidopløsning er blevet tilsat og afvandingen er fuldført, hvilket registreres ved en hurtig stigning i temperaturen, opvarmes hele massen af smørefedtstof til en temperatur på 196°C og holdes ved denne temperatur i 15 minutter for at forbedre smørefedtstrukturen. Smørefedtblandingen afkøles derefter hurtigt til ca. 149°C ved at føre koldt vand gennem kappen på kedlen og under tilsætning af en ringe mængde olie. Efter at temperaturen er blevet formindsket til under 149°C, blandes den resterende olie i smørefedtet under gradvis afkøling. Efter at basissmørefedt er blevet afkølet til en temperatur på mellem 66 og 93°C, fører man det gennem en 100 masker sigte for at fuldføre dets fremstilling. Produktet var et glat ensartet smørefedt med beige farve og en ikke-bearbejdet penetration på 230 ved 25°C. Den bearbejdede penetration for dette basissmørefedt ved 25°C var 230 efter 60 slag, 240 efter 10.000 slag og 251 efter 100.000 slag.

EKSEMPEL 2

For at fremstille smørefedt, der er egnet til smøring af lokomotivbanemotorlejer, bliver basissmørefedt i eksempel 1 modificeret ved til dette at sætte ved simpel blanding 0,5 vægtprocent phenyl- α -naphthylamin, der tjener som en oxidationsinhibitor, 3,5 vægtprocent af den basisolie, der er beskrevet i tabel I og 1,75% af et rustinhibitor-koncentrat identificeret som Na Sul BSN, der består af 50 vægtprocent let mineral-smøreolie og 50 vægtprocent neutralt bariumdinonylnaphthalensulfonat.

Egenskaberne af dette smørefedt er i nedenstående tabel II sammenlignet med et almindeligt lithiumhydroxystearatsmørefedt og med et lithiumhydroxystearatsmørefedt indeholdende dilithiumsalicylat identificeret som DLS smørefedt. Det almindelige lithiumhydroxystearatsmørefedt er et kommercielt produkt indeholdende lithium-12-hydroxystearat som eneste fortykningsmiddel. Smørefedt DLS har også lithium-12-hydroxystearat som eneste fortykningsmiddel men indeholder yderligere 3 vægtprocent finformalet forud dannet dilithiumsalicylatpulver som antioxidant.

Det skal bemærkes, at smørefedt i eksempel 2 har et dråbepunkt på over 260°C sammenlignet med 201°C for det almindelige lithiumhydroxystearatsmørefedt og 188°C for smørefedt, hvori der er indført pulverformet dilithiumsalicylat.

TABEL II
Sammenligning af egenskaber for smørefedt

	Eksempel 2	Almindelig lithiumhy- droxystea- ratsmøre- fedt	DLS smørefedt fedt
Olieindhold, vægtprocent	80,1	86	82,1
Olieviskositet, SUS ved 38°C	520	485	520
ASTM bearbejdet penetration, 25°C			
60 slag	248	253	234
5.000 slag	265	-	250
10.000 slag	265	-	250
100.000 slag	277	264	304
ASTM valse, 100 timer ved 160 omdr. pr. minut			
Δ ASTM Pen. (25°C) vedhæftning:			
(25°C)	+28/passage	+38/passage	+120/passage
(66°C)	+58/passage	-	-
Vandabsorption ved ASTM valse % H ₂ O absorberet/Δ ASTM Pen.			
(25°C) vedhæftning:			
(25°C)	54/+12/passage	-	66/+108/passage
(66°C)	58/+44/passage	67/+76/passage	36/+92 passage
ASTM dråbepunkt, °C	260+	201	188
*ASTM hulleje, 6 timer ved 93°C			
Lækage, g/slump	1,1/nul	0,7/nul	0,9/nul
Olieudskillelse, 30 timer ved 100°C, vægtprocent	1,9	1,1	3,9
NLGI spindellevetid, 10.000 omdr. pr. minut, (149°C), timer	2.388	288	1.566

TABEL II (fortsat)
 Sammenligning af egenskaber for smørefedt

	Eksempel 2	Almindelig lithiumhy- droxystea- ratsmørefedt	DLS smøre- fedt
ASTM bombeoxidation, (99°C)			
Tryktab, kg/cm ² , efter 100 timer	0,11	0,35	0,18
500 timer	0,35	0,7	0,8
ASTM D 1743 rustforsøg	passerer	svigter	-
Kobberkorrosionsforsøg,			
24 timer ved 100°C	passerer	svigter	passerer

* ASTM D-1263-53T

EKSEMPEL 3

Under anvendelse af fremgangsmåden ifølge eksemplerne 1 og 2 fremstilles et smørefedt svarende til det i eksempel 2 men under anvendelse af en olie med lavere viskositet (250 SUS ved 38°C og 90 V.I.). Sammensætningen af dette smørefedt udtrykt i vægtprocent af bestanddelene er anført i nedenstående tabel III.

TABEL III

		<u>Vægtprocent</u>
10	Mineralolie, 90 V.I., 250 SUS ved 38°C	81,01
	12-hydroxystearinsyre	8,77
	Azelainsyre	2,67
	Methylsalicylat	1,09
	Lithiumhydroxidmonohydrat	3,21
15	NaSul BSN (rustinhibitor)	1,75
	Phenyl- α -naphthylamin (oxidationsinhibitor)	0,50
	Flydepunktsnedsætningsmiddel *	

* Oliekoncentrat, 20% aktiv bestanddel af 2 dele voksalkyleret naphthalen og 1 del C₈-C₁₂-alkylmethacrylatpolymer.

Dette smørefedt har et dråbepunkt på over 316°C og en bearbejdet penetration på 283 ved 25°C efter 60 slag. Det har et anvendelsesområde på fra -40°C til 204°C og gennemgik med held kobberkorrosionsforsøget (24 timer ved 100°C) og ASTM D-1743 rustforsøget. Start og driftstorsionsværdierne for dette smørefedt ved -40°C var meget gunstige sammenlignet med værdierne for et kommercielt smørefedtstof, der er fremstillet ud fra en olie med lavere viskositet (90 V.I., 200 SUS ved 38°C) med en calcium-lithium 12-hydroxystearatsæbeblending. Denne sammenligning er vist i nedenstående tabel IV. Tages viskositeten af den anvendte olie i betragtning ses det, at smørefedt ifølge eksempel 3 har udmærkede torsionsegenskaber.

TABEL IV

ASTM D-1478 torsion
(g cm ved -40°C).

	<u>Start</u>	<u>Drift</u>
Smørefedt ifølge eksempel 3	8300	2360
Kommercielt Ca-Li smørefedt	10400	3000

EKSEMPEL 4

(Basissmørefedtfremstilling)

5 Dette eksempel beskriver fremstilling af et basissmørefedt under anvendelse af et molforhold på 1 mol hydroxystearinsyre og 0,75 mol azelainsyre, idet der først fremstilles et sæbekoncentrat og derefter et smørefedt. I 300 g mineralsmøreolie med et V.I. på 90 og en viskositet ved 38°C på 550 SUS dispergeres der 92 g 12-hydroxystearinsyre og 43,2 g azelainsyre ved en temperatur på 93°C. Derefter tilsættes der 31,7 g lithiumhydroxidhydrat ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), og reaktionen fortsættes ved 93-116°C), hvorefter reaktionsproduktet afvandes ved opvarmning til 149°C. Det frie alkaliindhold i det afvandede produkt er 0,18%, hvilket indikerer, at neutralisering af alle carboxylsyregrupperne stort set er gennemført. Temperaturen af det afvandede produkt forøges til 199-204°C i 30 minutter for at forbedre dispersionen. Sæbekoncentratet afkøles derefter, medens der tilsættes yderligere olie til opnåelse af den ønskede konsistens. Dette produkt betegnes som et basissmørefedt i nedenstående tabel V.

EKSEMPEL 5

20 For at fremstille et smørefedt ifølge den foreliggende opfindelse følges den samme fremgangsmåde som for sæbekoncentratet i eksempel 4. Efter at sæbekoncentratet er blevet behandlet ved 199-204°C tilsættes der 30,4 g methylsalicylat og 17 g lithiumhydroxidmonohydrat ved 104°C, og reaktionen fortsættes i 1 time ved denne temperatur. Ved denne reaktion afgives methylalkohol, og der dannes dilithiumsalicylat i koncentratet. Efter at der er blevet gennemført afvanding ved 149°C, afkøles smørefedt, og der tilsættes olie til opnåelse af den ønskede konsistens. Dette smørefedt er betegnet i nedenstående tabel V som smørefedt A.

EKSEMPEL 6

30 Der fremstilles et andet smørefedt ved at gå ud fra basissmørefedt i eksempel 4 i stedet for med sæbekoncentratet. Methylsalicylat og lithiumhydroxidmonohydrat bringes til at reagere i basissmørefedt ved 104°C på samme måde, som er omtalt i forbindelse med fremstilling af smørefedt A i eksempel 5. Forskellen er, at methylsalicylatet og lithiumhydroxidet bringes til at reagere i det færdige basissmørefedt i stedet for i sæbekoncentratet. Produktet, der opnåedes, betegnes som smørefedt D.

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL I

5 Virkningen af at udelade dicarboxylsyresæberne fra smørefedt blev bestemt ved at fremstille et smørefedt svarende til smørefedt A og D under udeladelse af dilithiumazelatet. Smørefedt er betegnet som smørefedt E.

10 Egenskaberne for basissmørefedt og af smørefedt A, D og E er anført i nedenstående tabel V. Smørefedt A og D har begge et molforhold på 1 mol hydroxystearinsyre, 0,75 mol azelainsyre og ca. 0,7 mol salicylsyre. De resultater, der er opnået med smørefedt E, viser, at tilstedeværelsen af dicarboxylsyresæben er nødvendig for at opnå et tilfredsstillende fint dilithiumsalicylat i smørefedt såvel som til at sikre, at smørefedt har et dråbepunkt på mindst 260°C.

15 Statisk oxidationsprøve, for hvilken der er anført resultater i nedenstående tabel V, gennemføres på følgende måde: 5 g af det smørefedt, der afprøves, anbringes i et åbent kugleleje med kendt vægt, der ophænges i en ovn ved 177°C. Med mellemrum fjernes lejet fra ovnen og vejes til bestemmelse af smørefedts vægttab. Resultaterne er anført som antallet af timer til et 35% vægttab.

TABEL V

Egenskaber for lithiumhydroxystearat-
dilithiumazelatsmørefedt

5	Smørefedt	Basis- smøre- fedt	A	B	E
	<u>Sammensætning i vægtdele</u>				
10	Lithium-12-hydroxystearat	93,6	93,6	93,6	102,0
	Dilithiumazelat	45,9	45,9	45,9	-
	Mineralolie, 90 V.I., 550				
	SUS ved 38°C	917,0	830,5	917,9	885,0
15	Dilithiumsalicylat (3%) frem- stillet in situ via methyl- salicylat	-	30,0	32,7	31,0
		1056,5	1000,0	1089,2	1018,0
	<u>DLS partikelstørrelse</u>	ingen	fint	fint	groft
	ASTM penetration, 25°C, mm/10:60 slag	291	305	304	248
20	100.000 slag	-	335	-	-
	<u>ASTM dråbepunkt, (°C)</u>	199	274	260+	196
	<u>Statisk oxidationsprøve,</u> 177°C,				
25	antal timer til 35% vægttab	80	280	295	-
	<u>Vandmodstandsdygtighed i</u> <u>ASTM valse</u>				
	66°C,				
	% H ₂ O absorberet/ASTM penetra- tionsændring 25°C	-	78/+32	-	-
30	<u>Olieudskillelse, Federal Test</u> Method, 30 timer ved 100°C, vægt- procent	-	2,7	-	-
35	<u>ASTM hjulleje,</u> 6 timer ved 104°C, lækage i g/slump	0,6/nul	1,6/nul	-	-

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 1A

5 Fremstillingen af smørefedt D gentages under anvendelse af de samme mængder af hver bestanddel som for dette smørefedt med undtagelse af, at dilithiumsalicylatet tilsættes basissmørefedtets som et fint forud fremstillet pulver (alle partiklerne er mindre end 150 mikron) i stedet
10 for, at det dannes in situ i smørefedtets. Det resulterende sammenligningssmørefedt har stort set den samme konsistens som smørefedt D (ASTM penetration 300), men det har et dråbepunkt på kun 190°C og har en levetid på kun 175 timer ved statisk oxidationsprøve. Disse resultater viser, at den anden syrebestanddel skal være en bestanddel af fortykningsmiddelsystemet. Det er ønskeligt, men ikke nødvendigt, at det dannes in situ, men i alt fald kan den anden syre ikke tilsættes som et forud fremstillet salt, efter at fortykningsmiddelsystemet er blevet dannet.

15

EKSEMPEL 7

Under anvendelse af den samme almene fremgangsmåde, som er omtalt i eksempel 1, fremstilles flere slags smørefedt, hvor der i et tilfælde benyttes lavere molforhold for dibasisk syre og methylsalicylat (smørefedt F), og i andre tilfælde benyttes en C₁₀ eller en C₁₃ dibasisk syre i stedet for azelainsyre (smørefedt G og H). Sammensætningerne af produkterne og deres egenskaber er anført i nedenstående tabel VI. En yderligere smørefedtsammensætning (smørefedt I), hvori stearinsyre benyttes i stedet for hydroxystearinsyre, resulterer i et væskeformigt produkt indeholdende ikke-dispergeret sæbe snarere end et smørefedt. Sammensætning J viser, at et smørefedt med højt dråbepunkt også kan opnås ved dannelse af dilithiumsalicylat in situ ud fra salicylsyre i stedet for methylsalicylat.

30 Resultaterne for smørefedt G og H viser, at sebacinsyre på tilfredsstillende måde kan anvendes i stedet for azelainsyre, men at en C₁₃-syre (brassylsyre) ikke tilvejebringer et smørefedt med højt dråbepunkt.

35

TABEL VI
Fremstilling af lithiumhydroxystearat-
dilithiumdicarboxylatsmørefedt

	<u>Smørefedt</u>	<u>A</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>
5	<u>Sammensætning,</u> <u>molforhold</u>						
	LiOH, H ₂ O	3,83	3,10	3,94	3,83	3,35	3,0
	Stearinsyre	-	-	-	-	1,0	-
10	12-hydroxystearinsyre	1,0	1,0	1,0	1,0	-	1,0
	Azelainsyre (C ₉)	0,75	0,55	-	-	0,75	0,55
	Sebacinsyre (C ₁₀)	-	-	0,75	-	-	-
	Dimethylbrassylat (C ₁₃)	-	-	-	0,75	-	-
15	Methylsalicylat	0,67	0,50	0,72	0,67	0,43	-
	Salicylsyre	-	-	-	-	-	0,50
	<u>Mineralolie,</u> 90 V.I., 550 SUS						
20	ved 38°C, vægtprocent	83,1	84,9	84,0	81,0	77,4	84,5
	<u>ASTM penetration,</u> 25°C, 60 slag, mm/10						
25		305	317	300	317	væske	360
	<u>ASTM dråbepunkt,</u> (°C)						
		274	260+	260+	202	-	271+

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL II

30

Ved at erstatte 0,5 mol dilithiumsalicylat med 0,5 mol lithiumacetat i smørefedt F opnås et smørefedt med et dråbepunkt på kun 216°C.

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL III

35

Et smørefedt, der svarer til smørefedt G, blev fremstillet af 1 mol 12-hydroxystearinsyre, 0,75 mol sebacinsyre og 0,80 mol benzosyre. Den samlede mængde olie i smørefedt var 83,5%. Smørefedt havde en ASTM penetration på 336 ved 25°C og et dråbepunkt på 232°C. Ved sammenligning af dette med et dråbepunkt på over 260°C for smørefedt G

ses, at erstatning med en ikke-hydroxyleret syre, såsom benzosyre, i stedet for en hydroxyleret syre, såsom salicylsyre formindsker dråbepunktet for smørefedt.

5

EKSEMPEL 8

10

15

Under anvendelse af fremgangsmåden ifølge eksempel 6 fremstilles et smørefedt, hvori de benyttede syrer har et molforhold på 1 mol 12-hydroxystearinsyre, 0,75 mol azelainsyre og 0,75 mol parahydroxybenzoesyre. En del af basis smørefedt i eksempel 4 opvarmes til 82°C, og derefter tilsættes benzoesyren sammen med tilstrækkeligt lithiumhydroxid til at omdanne syren til et dilithiumsalt. Blandingen opvarmes derefter i ½ time til 110°C og afvandes derefter i 1 time ved 149°C. Smørefedt har et dråbepunkt på over 260°C og en ASTM penetration på 325 ved 25°C (330 efter 60 slag). Det samlede fortykningsmiddelindhold i dette smørefedt er 18,1 vægtprocent.

20

25

EKSEMPEL 9

Under anvendelse af fremgangsmåden ifølge eksempel 8 fremstilles der et smørefedt under anvendelse af 0,75 mol mælkesyre i stedet for parahydroxybenzoesyren. I dette tilfælde er basis smørefedt fremstillet af en 87 V.I. olie med en viskositet på 600 SUS ved 38°C i stedet for 550 SUS ved 38°C og 90 V.I. Det samlede fortykningsmiddelindhold i smørefedt som lithiumsalte var 15,3 vægtprocent. Dråbepunktet for smørefedt var 268°C, og smørefedt har en penetration ved 28°C på 328 (332 efter 60 slag).

30

35

EKSEMPEL 10

Der fremstilles smørefedt, idet der som fortykningsmiddelsystem anvendes en kombination af lithiumsalicylat, lithium-12-hydroxystearat og monolithiumborat. Den basisolie, der benyttes ved fremstilling af smørefedt, er et opløsningsmiddelraffineret mid-kontinent smøreoliedestillat kendt under betegnelsen Solvent 600 Neutral med en viskositet ved 38°C på ca. 600 SUS. Methylsalicylat og 12-hydroxystearinsyre sættes til en del af basisolien, og blandingen opvarmes. Efter at det er bemærket, at 12-hydroxystearinsyren er smeltet, idet temperaturen da er ca. 82-88°C, tilsættes al lithiumhydroxid, der skulle anvendes til dannelse af de forskellige lithiumsalte, i form af en 10% vandig opløsning, hvortil der også var blevet sat borsyren, der anvendes ved fremstilling af smørefedt.

5 tet. Den resulterende blanding omrøres og opvarmes til en sluttemperatur på ca. 193-199°C. Derefter tilsættes den resterende del af basisolien, og blandingen afkøles til ca. 121°C, ved hvilken temperatur en antioxidant og andre bestanddele af smørefedt, såsom en rustinhibitor, indføres. Smørefedt bearbejdes derefter i en kendt smørefedtmølle.

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL IV

10 Under anvendelse af den samme fremgangsmåde som omtalt i eksempel 10 fremstilles der sammenligningssmørefedter, hvor i et tilfælde methylsalicylatet udelades, i et andet tilfælde udelades borsyren, og i det tredje tilfælde udelades både borsyren og methylsalicylatet.

15 Hver af smørefedterne (M og N) fremstillet som beskrevet i eksempel 10 og ifølge sammenligningseksempel IV blev afprøvet med hensyn til dråbepunkt og ASTM penetration ved 25°C. Sammensætningen af hver af disse produkter og resultaterne af undersøgelsen er anført i nedestående tabel VII.

TABEL VII

	Smørefedt ifølge opfindelsen	Sammenlignings- smørefedt				
	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	
20	<u>Sammensætning, vægtprocent</u>					
	LiOH, H ₂ O	4,0	1,8	2,5	2,9	1,8
	12-hydroxystearinsyre	12,9	10,4	12,9	11,5	12,9
	Borsyre	1,1	0,5	1,1	-	-
25	Methylsalicylat	2,7	0,5	-	2,5	-
	Basisolie	78,3	84,8	82,5	81,1	85,3
	Phenyl-α-naphthylamin	1,0	1,0	1,0	1,0	-
	NaSul, BSN	-	1,0	-	1,0	-
30	<u>Undersøgelsesresultater</u>					
	Dråbepunkt, (°C)	260+	260+	225	213	207
	ASTM penetration, 25°C					
	Ikke-bearbejdet	252	275	262	217	261
	60 slag	261	280	255	240	250
35	10.000 slag	293	299	291	243	277

P a t e n t k r a v

1. Smørefedt omfattende en hovedbestanddel af en smøreolie og fra 2 til 30 vægtprocent af det samlede smørefedt af et fortykningsmiddelsystem, k e n d e t e g n e t ved, at fortykningsmiddelsystemet omfatter
5 tre væsentlige bestanddele:

- (a) en lithiumsæbe af en C_{12} - C_{24} -hydroxyfedtsyre,
- (b) et lithiumsalt af en anden hydroxycarboxylsyre med fra 3 til 14 carbonatomer, hvor hydroxylgruppen er knyttet til et carbonatom, der ikke er fjernet mere end 6 carbonatomer fra carboxylgruppen, samt enten
10 (c) et dilithiumsalt af en C_4 - C_{12} -dicarboxylsyre, eller
(d) et monolithiumsalt af borsyre,

hvor der, når bestanddelene er (a), (b) og (c), eksisterer et vægtforhold på fra 0,5 til 15 dele hydroxyfedtsyre pr. del dicarboxylsyre og et
15 vægtforhold på fra 0,025 til 2,5 dele af den anden hydroxycarboxylsyre pr. del dicarboxylsyre, og hvor der, når bestanddelene er (a), (b) og (d), eksisterer et vægtforhold på fra 3 til 100 dele hydroxyfedtsyre pr. del borsyre og et vægtforhold på fra 0,1 til 10 dele af den anden hydroxycarboxylsyre pr. del borsyre.

20 2. Smørefedt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af C_{12} - C_{24} -hydroxyfedtsyren er fra 1,5 til 5 vægtdele pr. vægtdel dicarboxylsyre.

3. Smørefedt ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af C_3 - C_{14} -hydroxycarboxylsyren er fra 0,125 til 1,25 vægtdel
25 pr. vægtdel dicarboxylsyre.

4. Smørefedt ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at lithiumsaltet af den anden hydroxycarboxylsyre er fremstillet in situ i smørefedt.

5. Smørefedt ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at den anden hydroxycarboxylsyre er salicylsyre.
30

6. Smørefedt ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at den anden hydroxycarboxylsyre er mælkesyre eller parahydroxybenzosyre.

7. Smørefedt ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at hydroxyfedtsyren er 12-hydroxystearinsyre.
35

8. Smørefedt ifølge et hvilket som helst af kravene 1-7, k e n d e t e g n e t ved, at dicarboxylsyren er azelainsyre eller sebacinsyre.

Fremdragne publikationer:
