

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 125731

Int. Cl. C 10 m 3/20 Kl. 23c-5

Patentsøknad nr. 1630/70 Inngitt 29.4.1970

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 3.11.1970

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 23.10.1972

Prioritet begjært fra: 2.5.1969 Storbritannia,
nr. 22587/69

Castrol Limited,
Burmah-Castrol House, Marylebone Road,
London N.W. 1, England.

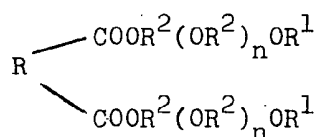
Oppfinner: Robert Alan Cameron Ker,
2 Woodberry Avenue, North Harrow, Middlesex, England.

Fullmektig: Siv. ing. Erling Quande.

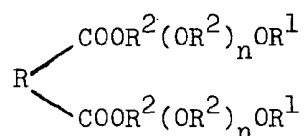
Forbedrede hydrauliske væsker.

Denne oppfinnelse angår hydrauliske væsker, og er hovedsakelig, men ikke utelukkende, beskjeftiget med væsker nyttet som kraftoverføringsmiddel i hydrauliske bremsesystem for motorer, f.eks. bilmotorer og fly.

British patent specification No. 1.083.324 beskriver og krever patent for et hydraulisk system som inneholder, som funksjonell væske, en hydraulisk væske med kinematisk viskositet ved -40°C på ikke mer enn 5000 cS, og som enten består av, eller inneholder, minst 50% av minst én ester med følgende generelle formel:

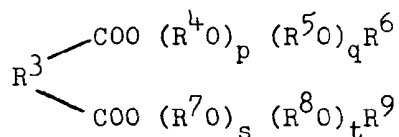


hvor R er en uforgrenet eller forgrenet alkylengruppe som inneholder minst to carbonatomer, R^1 er et alkylradikal med fra 1 til 4 carbonatomer eller et fenylradikal, R^2 er ethylen, propylen eller butylen og n er en faktor fra 0 til 3. British patent specification No. 1.083.324 beskriver, og krever patent også for en hydraulisk væske med en kinematisk viskositet ved -40°C på ikke mer enn 5000 cS, og som inneholder minst 50 vekt% av minst én ester med følgende generelle formel:

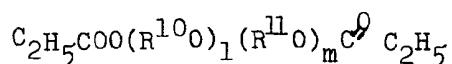


hvor R er en uforgrenet eller forgrenet alkylengruppe som inneholder minst to carbonatomer, R^1 er et alkylradikal med fra 1 til 4 carbonatomer eller et fenylradikal, R^2 er ethylen, propylen eller butylen, og n en faktor fra 0 til 3, sammen med en mindre mengde av polyoxyalkylenglycol eller polyoxyalkylenglycolether. Egnede bremsevæsker har blitt formulert i henhold til dette patent, men det har enda ikke lyktes å formulere en væske som oppfyller alle de stringente spesifikasjonene som fabrikanter av biler og hydrauliske system stiller.

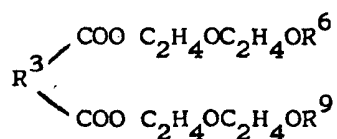
Man har nå skaffet tilveie, en forbedring av, og/eller en modifikasjon av det hydrauliske system beskrevet i krav 1 i British patent specification No. 1.083.324 som omfatter, som funksjonell væske, en væske som består av en blanding av to estere A og B, idet ester A foreligger i en mengde av fra 30 - 70%, fortrinnsvis 30 - 60 vekt% og har følgende generelle formel:



hvor R^3 er et uforgrenet eller forgrenet alkylradikal eller en blanding av forgrenede og uforgrenede alkylradikaler med fra 2 til 4 carbonatomer, R^4 , R^5 , R^7 og R^8 er like eller forskjellige, og hver er et ethylen- eller propylenradikal, R^6 og R^9 er like eller forskjellige og hver er et methyl- eller ethylradikal, og p, q, s og t er faktorer slik at det totale antall carbonatomer i R^4 , R^5 , R^7 og R^8 er fra 6 til 10, og slik at hvis enten s eller t er lik null, er den andre minst en, og hvis enten p eller q er lik null, er den andre minst en, mens ester B som foreligger i en mengde av 20 - 55 vekt%, fortrinnsvis 25 - 55 vekt%, har følgende generelle formel:



hvor R^{10} og R^{11} er like eller forskjellige og hver er et ethylen eller propylenradikal, og l og m er faktorer slik at det totale antall carbonatomer i R^{10} og R^{11} er fra 5 til 9. Det foretrukne antall carbonatomer i R^4 , R^5 , R^7 og R^8 er fra 7 til 9 og den mere foretrukne ester A har den generelle formel:

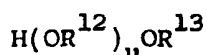


hvor R^3 , R^6 og R^9 har de samme kjennetegn som tidligere beskrevet, og hvor R^6 og R^9 helst er methyl og R^3 helst utgår fra en blanding av adipin, glutar og ravsyre. Det er meget fordelaktig at denne blanding av syre består av 15 til 40 vekt% adipinsyre, 40 - 60 vekt% glutarsyre og 15 - 35 vekt% ravsyre.

Det foretrukne totale antall carbonatomer i R^{10} og R^{11} er fra 6 til 8, helst 6. I en spesielt ønskelig utførelse av oppfinnelsen var ester B triethylenglycoldipropionat, dipropylenglycoldipropionat eller en blanding av dipropionatestere fremkommet fra lavpolymeriserte co-kondensater av ethylen og propylenoxyder, dvs. diethylen-oxa-propylenglycoler og dipropylen-oxa-ethylenglycoler.

Den ønskede syregrad til ester B skal ikke overskride 0,1 mgm KOH/g.

Væsken kan inneholde fra 3 til 10 vekt% av en polyoxyalkylenglycol eller ether av denne, som helst har følgende generelle formel:



hvor R^{12} er et alkylradikal, eller en blanding av alkylradikaler, med fra 2 til 4 carbonatomer, R^{13} er et hydrogenatom eller en alkylgruppe med 1 til 3 carbonatomer og u er en faktor på fra 2 til 4. R^{12} er helst et ethylenradikal, R^{13} en ethylgruppe og u er 3.

Væsken kan også inneholde en mindre mengde, f.eks. fra 1 til 10 vekt%, helst 2 til 5 vekt%, beregnet på vekt av væsken, av et reaksjonsprodukt fra ammoniakk, eller et amin, og et alkylenoxyd eller blanding av alkylenoxyder, gjerne ammoniakk og propylenoxyd.

Væsken kan også inneholde et smøremiddel slik som glycol-dibasisk syre-polyester, f.eks. i en mengde fra 1 til 7 vekt%, helst 3 til 5 vekt% beregnet på vekt av væsken, eller en kompleksester. I en utførelse av oppfinnelsen var polyesterene utviklet fra en eller flere dibasiske syrer, slike som:

125731

4

sebacinsyre
azelainsyre
adipinsyre
glutarsyre
ravsyre
fthalsyre

og en eller flere dioler utvalgt fra alkylendioler, slike som:

neopentylglycol
1-4 butandiol
1-6 hexandiol
ethylenglycol
1,2 propylenglycol

og polyoxyalkylenglycoler, slike som:

di-ethylenglycol
tri-ethylenglycol
di-propylenglycol
tri-propylenglycol

Det er ønskelig at smøremidlet har en syregrad på under 2,0 mgm KOH/g når den bestemmes med IP metode 1A. Dette kan oppnås ved hjelp av overskudd av glycol, eller ved å stoppe med en C₁-C₄ alkanol under dennes fremstilling. Den ønskede molekylvekt for polyesterene eller den komplekse ester er fra 500 til 3000, helst fra 600 til 2000.

Væsken, i henhold til den fremlagte oppfinnelse, kan også inneholde kjente korrosjonsinhibitorer og tillsatsstoffer for å opprettholde pH over 7,0, f.eks. bis(3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexyl-methyl)adipat.

Væsken inneholder fra 30 til 70%, helst 35 til 50 vekt% av ester A og 20 - 55 vekt%, gjerne 30 til 50 vekt% og helst 35 til 45 vekt% av ester B. Prosentene er vekt% beregnet på vekt av væsken.

Den fremlagte oppfinnelse utvikler også hydrauliske væsker som omfatter en blanding av de to esterne A og B, som tidligere beskrevet.

Oppfinnelsen vil nå bli illustrert med referanser til følgende eksempler, hvor i alle deler er på vektbasis.

125731

EKSEMPEL 160 deler ester A₁

40 deler triethylenglycoldipropionat

Ester A₁ var en ester av diethylenglycolmonomethylether og en blanding av adipinsyre (30,2%), glutarsyre (49,2%) og ravsyre (20,6%).

EKSEMPEL 260 deler ester A₁

30 deler triethylenglycoldipropionat

10 deler triethylenglycolmonoethylether

EKSEMPEL 370 deler ester A₁

20 deler diethylenglycoldipropionat

10 deler triethylenglycolmonoethylether

EKSEMPEL 455 deler ester A₂35 deler ester B₂

7 deler triethylenglycolmonoethylether

3 deler amin A [et kondensasjonsprodukt av propylenoxyd
(5,5 mol) med ammoniakk (1 mol)]

Ester A₂ var en lignende ester som ester A₁ unntatt at mengdene av adipin-glutar og ravsyre var respektivt 16,6 vekt%, 57,8% og 25,6%.

Ester B₂ var et co-kondensasjonsprodukt av 2 mol ethylenoxyd med 1 mol propylenglycol foresteret med propionsyre og som hadde en viskositet på 597 cS ved -40°C og et SAE kokepunkt på 276,7°C. Blandingene i Eksempel 1 - 4 ble alle funnet å være egnede bremsevæsker.

EKSEMPEL 555 deler ester A₁

35 deler triethylenglycoldi-propionat

7 deler ethyltriglycol

3 deler amin A

0,1 deler dibutylamin

0,1 deler benzotriazol

0,15 deler trifenyfosfitt

Denne blandingen passerte alle ønskekrav i henhold til SAE J1703 spesifikasjonen.

EKSEMPEL 6

42 deler ester A₁
45 deler triethylenglycoldipropionat
7 deler triethylenglycolmonoethylether
3 deler amin A
3 deler smøremiddel
0,1 deler dibutylamin
0,1 deler benzotriazol
0,15 deler trifenyolfosfitt

Smøremidlet var en kompleks ester solgt under handelsnavnet Reoplex 641, som hadde en molekylvekt på 712 og var utviklet fra neopentylglycol og en blanding av sebacin, azalacin og adipinsyre, mengdene av syrene i blandingen ble ved analyse bestemt til å være 35%, 5% og 38%.

Denne blanding passerte kravene til SAE J1703 spesifikasjonen og spesifikasjoner stillet av bremsefabrikanter og automobilfabrikanter.

EKSEMPEL 7

39 deler ester A₁
45 deler TEGDP (triethylenglycoldipropionat)
5 deler triethylenglycolmonoethylether
5 deler triethylenglycolmonomethylether
3 deler amin A
3 deler Reoplex 641
0,05 deler dibutylamin
0,05 deler benzotriazol
0,05 deler agerittharpiks D
0,1 deler armeen 12D
0,15 deler trifenyolfosfitt

Agerittharpiks D er et i handelen tilgjengelig polymerisert trimethyldihydrokinolinharpiks og armeen 12D er en kommersielt tilgjengelig mettet uforgrenet primær amin, hvori den uforgrenede kjede er 95% C₁₂, 3,5% C₁₄ og 1,5% C₁₀.

EKSEMPLE 8 til 14

Blandingene i disse eksemplene var de samme som Eksempel 7, unntatt at ester A₁ og triethylenglycoldipropionat ble erstattet med andre estere som følgende:

125731

EKSEMPEL 8

30 deler DEDGS [ester av diethylenglycolmonoethylether og ravsyre] 54 deler triethylenglycoldipropionat

EKSEMPEL 9

30 deler DMDGS [ester av diethylenglycolmonomethylether og ravsyre] 54 deler triethylenglycoldipropionat

EKSEMPEL 10

55 deler DEDGA [ester av diethylenglycolmonoethylether og adipinsyre] 29 deler triethylenglycoldipropionat

EKSEMPEL 11

54 deler DMDGA [ester av diethylenglycolmonomethylether og adipinsyre] 30 deler triethylenglycoldipropionat

EKSEMPEL 12

54 deler DEDGN [ester av diethylenglycolmonoethylether og en blanding av adipinsyre (30,2%), glutarsyre (49,2%) og ravsyre (20,6%)] 39 deler triethylenglycoldipropionat

EKSEMPEL 13

54 deler DEDGG [ester av diethylenglycolmonoethylether og glutarsyre] 39 deler triethylenglycoldipropionat

EKSEMPEL 14

54 deler DMDGG [ester av diethylenglycolmonomethylether og glutarsyre] 30 deler triethylenglycoldipropionat

Gummisvelningskarakteristikaene til blandingene i Eksempel 7 til 14 ble bestemt ved å dyppe en SBR (styren-butadiengummi) kopp i blandingene i tre dager ved 120°C, og måle forandringen i koppens diameter. Tidligere bestemmelser av gummisvelningsegenskapene ble bestemt ved hjelp av Archimedes prinsipp, beskrevet i British Patent Specification No. 1.083.324 ved å dyppe prøver av en syntetisk gummi (merket G9) og en naturlig gummi (merket R32) i blandingene. De oppnådde resultater, og andre egenskaper, er sammenlignet i følgende tabell med de resultater som ble oppnådd og egenskapene til, de estere (ublandet) som dannet hovedinnholdet i blandingene.

Generelt kan man si, at de resultater man oppnådde av bestemmelse av gummisvelningskarakteristikaene, var minst like gode

som, og i mange tilfeller vesentlig bedre enn de karakteristika som man kunne ha ventet fra en teoretisk beregning på basis av blandingenes enkelte konstituenters gummisvelningskarakteristika.

Væskene i henhold til foreliggende oppfinnelse, har også den fordel at de er meget lavhygroskopiske og meget lik de karakteristika som de væsker som er beskrevet i British Patent Specification No. 1.083.324.

	Viskositet ved -40°C (cS)	Kjemisk sta- bilitet °C	Kokepunkt °C	SBR kopp 3 dager ved 120°C	Shore ++ hardhet	G9 gummi		R 32 gummi	
						3 dager	7 dager	3 dager	7 dager
TEGDP	670	+1	293	+1,91 mm	-13°	30,8%	31,6%	7,3%	7,4%
Eksempel 7	1620	-1	302	+1,03 mm	-4°	12,9%	14,6%	4,0%	3,8%
Ester A ₁	3790	+1	-	-	-	6,9%	8,2%	-	-
Eksempel 8	1732	-1	289	+1,55 mm	-12°	20,8%	20,8%	4,9%	6,3%
DEDGS	11,664	ingen for- andring	-	-	-	18,1%	-	3,5%	-
Eksempel 9	1852 -1862	-0,5	281	+1,24 mm	-5°	16,7%	16,5%	4,0%	5,2%
DMDGS	10,106	-1	-	-	-	7,5%	-	1,1%	-
Eksempel 10	1773	+1	280	+1,44 mm	-6°	18,6%	20,2%	4,8%	5,7%
DEGDA	-	+2	-	-	-	14,1%	-	5,5%	-

125731

Fortsettelse av tabell

125731

Eksempel 11	1748	Ingen for- andring	545	1,15 mm	-2°	13,9%	14,5%	2,8%	3,3%
DMDGA	2599	+3	-	-	-	31,2%	-	0,6%	-
Eksempel 12	1756	-2	551	+1,46 mm	-9°	22,2%	20,9%	8,1%	4,9%
DEDGN	-	+1	-	-	-	17,6%	-	6,2%	-
Eksempel 13	1806	+2	556	+1,61 mm	-9°	19,7%	21,0%	5,0%	4,8%
DEDGG	3305	-1	-	-	-	19,7%	17,2%	2,4%	2,4%
Eksempel 14	1808	-2	-	+0,91 mm	-7°	11,0%	11,6%	2,9%	3,5%
DMDGG	2526	-2	-	-	-	-	-	-	-

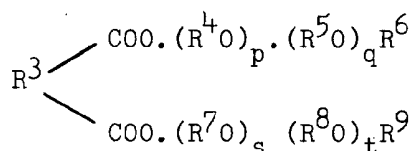
++ Shore hardhet av SBR kopp etter dypping sammenlignet med Shore hardhet for dypping.

+ I henhold til S.A.E. J1703 Specification

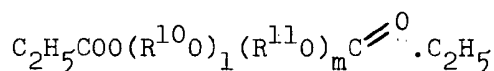
125731

P a t e n t k r a v

1. En hydraulisk væske, k a r a k t e r i s e r t v e d at den består av en blanding av to estere A og B, idet ester A foreligger i en mengde fra 30 - 70 vekt%, fortrinnsvis 30 - 60 vekt% og har følgende generelle formel:



hvor R^3 er et forgrenet eller uforgrenet alkylradikal eller en blanding av forgrenede og uforgrenede alkylradikaler med fra 2 til 4 carbonatomer, R^4 , R^5 , R^7 og R^8 er like eller forskjellige og hver er et ethylen- eller propylenradikal, R^6 og R^9 er like eller forskjellige og hver er et methyl- eller ethylradikal, og p, q, s og t er faktorer slik at det totale antall carbonatomer i R^4 , R^5 , R^7 og R^8 er fra 6 til 10, og slik at hvis enten s eller t er lik null, er den andre minst en, og hvis enten p eller q er lik null, er den andre minst en, mens ester B, som foreligger i en mengde av 20 - 55 vekt%, fortrinnsvis 25 - 55 vekt%, har følgende generelle formel:



hvor R^{10} og R^{11} er like eller forskjellige og hver er et ethylen- eller propylenradikal, og l og m er faktorer slik at det totale antall carbonatomer i R^{10} og R^{11} er fra 5 til 9.

2. En væske i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder fra 35 til 50 vekt% av ester A.

3. En væske i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder fra 30 til 50 vekt% av ester B.

4. En væske i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder fra 35 til 45 vekt% av ester B.

Anførte publikasjoner: -