

(19)



**SUOMI - FINLAND**

**(FI)**

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS**

**PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN**

**FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

**(10) FI 770987 A7**

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **770987**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C10M**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **30.03.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **30.03.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.10.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

02.04.1976 CA 249507

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • Union Carbide Canada Limited, 123 Eglinton Avenue East, Toronto, KANADA, (CA)**

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Brophy, James Mackay, Canada, KANADA, (CA)**

**2 • Hebrard, Michel Jacques Roger, Canada, KANADA, (CA)**

**3 • Hakka, Leo Ernest, Canada, KANADA, (CA)**

**4 • Courtes, Jean-Claude, Canada, KANADA, (CA)**

**5 • Morro, William Charles, Canada, KANADA, (CA)**

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Hiilivetyä ja silikonöljyä sisältävät, alhaisessa lämpötilassa käytettäviksi tarkoitetut voiteluöljyseokset**

**Smöröljeblandningar som innehåller kolväte och silikonolja, avsedda för användning vid låg temperatur**

Union Carbide Canada Limited, Toronto, Kanada

Hiilivetyä ja silikoniöljyä sisältävät,  
alhaisessa lämpötilassa käytettäviksi  
tarkoitettut voiteluöljyseokset  
Smörjoljeblandningar som innehåller  
kolväte och silikonolja, avsedda för  
användning vid låg temperatur

Keksinnön kohteena ovat alhaisessa lämpötilassa käytettäviksi tarkoitettut voiteluöljyseokset, joilla on entistä paremmat viskositeettiominaisuudet eri lämpötiloissa, paremmat voiteluominaisuudet ja parempi jähmettymis- eli valulämpötila, jotka seokset sisältävät liuotinöljyä, poly-dimetyylisiloksaania ja eräitä kulumista vastustavia ja vaahdonmuodostusta estäviä lisäaineita.

Voiteluöljyseoksia käytetään usein toiminnallisina nesteinä, voimansiirtonesteinä tai lämmönsiirtonesteinä, esim. automaattisissa voimansiirtolaitteissa, pumpuissa ja hydraulisissa varusteissa. Useimmat tämän tyyppiset laitteet tulevat käyttökelvottomiksi, jos toiminnallisen nesteen viskositeetti muuttuu paljon käyttölämpötilan ääriarvojen välillä. Tämä ongelma on erikoisen vakava arktisilla alueilla, joissa ympäristön lämpötila voi vaihdella rajoissa  $-59...+38^{\circ}\text{C}$ , ja laitteiston käyttölämpötila voi vaihdella rajoissa  $-59...noin + 150^{\circ}\text{C}$ . Samankaltaisia lämpötilan vaihtelurajoja esiintyy usein lämmönvaihtolaitteistoissa.

Tarvittavan viskositeettistabiliteetin (suuren viskositeetti-indeksin) saavuttamiseksi käytetään nesteissä erilaisia lisäaineita, esim. polyalkyyli-metakrylaattipolymeraatteja tai -sekapolymeraatteja, polyisobutyleenejä, polyalkyylistyreenejä ja metakrylaattien tai fumaari-

happoestereiden sekapolymeraatteja polaaristen monomeerien kanssa, joista viimeksi mainittujen tyypillisenä esimerkkinä mainittakoon vinyylipyrrolidiini. Nämä lisäaineet eivät kuitenkaan aina ole täysin tyydyttäviä, vaan monissa tapauksissa niiden lämpöstabiliteetti tai kuormitusstabiliteetti tai molemmat ovat riittämättömät pitkäaikaisen käyttöiän omaavan modifioidun nesteen saamiseksi.

Siinä tapauksessa, että tavanomaiset viskositeetti-indeksiä parantavat aineet eivät ole osoittautuneet riittäviksi sopivan viskositeetti-indeksin ja muiden ominaisuuksien saavuttamiseksi, on yleinen käytäntö ollut käyttää laitteistoa jatkuvasti käyttölämpötilan pysyttämiseksi, tai usein vaihtaa nestettä siten, että se sopeutuu vaihteleviin ympäristöolosuhteisiin ja käyttölämpötilaan. Tällaiset toimenpiteet ovat tietenkin taloudellisesti ja laitteiston säilymisen kannalta huonoja ratkaisuja.

On ennestään tunnettua, että eräillä nestemäisillä orgaanisilla polysiloksaaneilla on erittäin suuri viskositeetti-indeksi, jonka ansiosta niitä voidaan käyttää toiminnallisina nesteinä laajalla lämpötila-alueella. Varsinkin poly-dimetyylisiloksaaneilla on tällä alalla suorituskkyky, joka on ylivoimainen käytännöllisesti katsoen kaikkiin tunnettuihin materiaaleihin verrattuna. Valitettavasti nämä ns. silikoniöljyt, varsinkin poly-dimetyylisiloksaani, ovat sopeutumattomia useimpiin muihin materiaaleihin nähden, minkä lisäksi ne ovat epä-taloudellisia ja sitä paitsi niillä on huonot voiteluominaisuudet siinä tapauksessa, että niitä käytetään kahden toisiaan koskettavan metallin, varsinkin teräs-teräksen voiteluaineina. Niiden sopeutumatto muuden takia on vaikeaa parantaa niiden suorituskkykyä lisäaineiden avulla.

Silikoniöljyjen hyvien viskositeetti-lämpötilaominaisuuksien hyödyntämiseksi olisi edullista liuottaa ne voiteluöljykantimiin. Tämä on tehty käyttämällä erilaisia orgaanisia polysiloksaaneja, kuten on selitetty saksalaisessa patentissa 1.806.445. Poly-dimetyylisiloksaanien liukoisuusominaisuudet kuitenkin estävät sen dispergoimisen nestemäisiin väliaineisiin, ellei käytetä dispergoimisaineita tai emulgoimisaineita, kuten on selitetty US-patenteissa 3.445.385 ja 2.466.642.

On ennestään tunnettua, että mitä suurempi polymeraatin tai liuottimen molekyylipaino on, sitä vaikeampaa on saada se liukenemaan. Niinpä

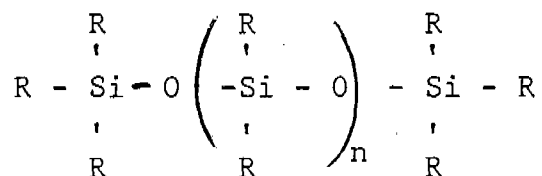
niissä harvoissa tapauksissa, joissa poly-dimetyylisiloksaaniöljyä on menestyksellisesti sisällytetty homogeeniseen seokseen, on silikonin molekyylipaino ollut sellainen, että sen viskositeetti on rajoittunut arvoon noin 1000 senttistokia (cSt) tai tätä pienempään arvoon, kuten on näytetty US-patenteissa 2.652.364 ja 2.618.601. Tällaisten pienen molekyylipainon omaavien dimetyylisiloksaani-polymeraattien liukoisuus-ominaisuudet, viskositeetti-lämpötilaominaisuudet ja voiteluominaisuudet eroavat suuresti suuremman molekyylipainon omaavien nestemäisten polymeraattien ominaisuuksista. Itse asiassa on yleisesti myönnetty, että minkä tahansa polymeraattimateriaalin suuren molekyylipainon omaavat polymeraatit eroavat ominaisuuksiltaan hyvin paljon vastaavista pienen molekyylipainon omaavista polymeraateista. Plastisen polyetyleenin käyttäytymistä ei tietenkään voida ennustaa heksaanin tai oktaanin ominaisuuksien perusteella. Tämän alan ammattimiesten kokemus on, että suuren viskositeetin (toisin sanoen suuren molekyylipainon) omaavien poly-dimetyylisiloksaani-liuokset ovat herkäät lämpötilalle, ja että liuoksen komponentit erottuvat toisistaan lämpötiloissa, jotka ovat merkityksellisesti paljon korkeammat kuin ne, joissa pienemmän molekyylipainon omaavat polymeraatit tulevat sopeutumattomiksi. Tästä syystä on tähän asti ollut mahdotonta käyttää sellaisia hiilivetyvoiteluaineita, jotka sisältävät merkityksellisin määrin suuren viskositeetin omaavaa dimetyylisilikoninöljyä, käyttötapauksissa, joissa edes nimellisesti voi esiintyä alhaisia lämpötiloja.

Keksinnön eräänä tarkoituksena on aikaansaada alhaisessa lämpötilassa käytettäväksi soveltuva poly-dimetyylisiloksaanipitoinen voiteluöljyseos, jolla on suhteellisen suuri viskositeetti, ja jolla on hyvät voitelu- ja jähmettymispisteominaisuudet.

Keksinnön erään sovellutuksen mukaan saadaan homogeeninen seos, joka sisältää nestemäistä hiilivetyä ja poly-dimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti on rajoissa 10.000...1.000.000 cSt.

Keksinnön eräänä tarkoituksena on aikaansaada voiteluöljyseos, joka tunnetaan siitä, että se sisältää homogeenisena seoksena

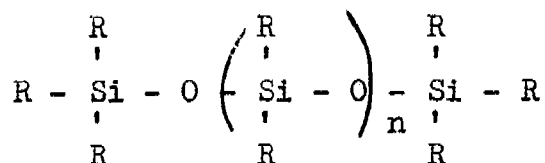
(A) 1...50 paino-% poly-dimetyylisiloksaania, jonka yleinen kaava on



jossa kaavassa R tarkoittaa pääasiallisesti kaikissa tapauksissa metyyli-ryhmää, ja n on arvoltaan sellainen, että poly-dimetyylisiloksaanin keskimääräinen viskositeetti 38 °C:ssa on rajoissa 10.000...1.000.000 cSt, ja seoksen jäljellä olevana osana on

(B) hiilivetyöljyä, jonka viskositeetti on pienempi kuin 40.000 cSt -54 °C:ssa, ja leimahduspiste on yli 79 °C, ja tällaisena hiilivetyöljynä on vähintään yksi öljy, joka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat a) alkeenit, b) isoparafiinit ja c) nafteenit, joissa on yksi ainoa rengas, jossa on useita alkyylisubstituentteja, jolloin tapauksissa a) ja b) pisimmässä hiiliketjussa, ja tapauksessa c) missä tahansa alkyylisubstituentissa, jonka pisimmässä hiiliketjussa on yli viisi hiiliatomia, on moninkertaiset substituenttialkyylihaarat, ja sen haarautuneen metyylihomologin liukoisuusparametri on pienempi kuin 7,84, ja mainitun substituentin neljä tai useampia hiiliatomeja sisältävät alkyylihaarat ovat itse haarautuneet, ja vähintään 50% näis substituenttialkyylihaaroista on sitoutunut pisimmän hiiliketjun välittömästi viereisiin hiiliatomeihin tai sellaisiin hiiliatomeihin, joiden välissä on vain yksi hiiliatomi, ja että se lisäksi mahdollisesti sisältää pienen määrän kulumista estävää lisäainetta (C) ja/tai vaahdonmuodostusta estävää lisäainetta (D).

Voiteluöljyseokset ovat homogeenisia seoksia, jotka sisältävät hiilivetyynestettä ja poly-dimetyylisiloksaania riittävän määrin halutun viskositeetin saavuttamiseksi. Lähemmin määriteltynä keksinnön mukainen homogeeninen voiteluaineseos sisältää hiilivetyyn perustuvaa öljyä ja 1...50 paino-% seuraavan kaavan mukaista poly-dimetyylisiloksaania



jossa kaavassa R tarkoittaa pääasiallisesti kaikissa tapauksissa metyyliiryhmää, ja n on arvoltaan sellainen, että poly-dimetyylisiloksaanin viskositeetti on 38 °C:ssa 10.000...1.000.000 cSt. Varsin sopivasti R on metyyliiryhmä, ja n on arvoltaan sellainen, että poly-dimetyylisiloksaanin viskositeetti 38 °C:ssa on 100.000...500.000 cSt, ja tätä yhdistettä on seoksessa 2...15 paino-% suuruisina konsentraatioina. Polymeraattikemian tämän alan ammattimiehille on selvää, että edellä selitettyä kokoa olevissa polymeraateissa on olemassa mahdollisuus, että R voi tarkoittaa muuta kuin metyyliiryhmää yhdessä tai useammassa asemassa pitkin polymeraattiketjua. Pieni poikkeama tapauksesta, jossa R tarkoittaa poly-dimetyylisiloksaanin metyyliiryhmää, lienee täten hyväksyttävissä keksinnön puitteista poikkeamatta, kunhan poikkeaman suuruus ei merkityksellisesti vaikuta viskositeettiin, lämpötilaominaisuuksiin tai liukoisuuteen. Tästä syystä edellä esitetty kaava on selitetty siten, että R tarkoittaa metyyliiryhmää "pääasiallisesti" kaikissa tapauksissa.

Keksinnön hiilivetyöljy voi olla joko synteettistä tai luonnollista alkuperää, ja se valitaan luokista, joista käytetään nimitystä nafteenit, parafiinit, alkeenit, tai näiden yhdistelmästä. Naftenilajeilla tarkoitetaan mitä tahansa ei-aromaattista rengasrakennetta, joka sisältää yksistään hiiltä ja vetyä. Parafiinilajeilla tarkoitetaan kaikkia niitä hiilivetyjä, jotka eivät sisällä syklisiä rakenteita eivätkä kaksois- tai kolmoissidoksia. Alkeenilajeilla tarkoitetaan vain niitä hiilivetyjä, jotka eivät sisällä syklisiä rakenteita, mutta joissa on ei-konjugoituneita kaksoissidoksia.

Keksinnön mukaisten hiilivetyöljyjen viskositeetin on oltava pienempi kuin 40.000 cSt -54 °C:ssa ja leimahduspiste yli 79 °C.

Lähemmin selitettynä on parafiinihiilivetyjen oltava monihaaraisia hiilivetyjä, jotka yleensä tunnetaan nimellä isoparafiinit, joissa vähintään 50% primäärisisistä haaroista sijaitsee välittömästi viereisten tai ainoastaan yhden hiiliatomin toisistaan erottamien hiiliatomien yhteydessä. On todettu, että haarautumisaste ja -tyyppi ovat isoparafiinien liuottamiskykyyn vaikuttavia kriittisiä tekijöitä. Eräänä keinona haarautumisasteen määrittämiseksi mainittakoon, että

isoparafiinien on rakenteeltaan oltava sellaisia, että kaikkien haarojen ollessa metyyliiryhmiä (metyylin haarautuneita homologeja), on yhdisteen Hildebrand-liukoisuusparametrin oltava pienempi kuin 7,84, laskettu soveltaen menetelmää, jonka on selittänyt R.F. Fedors "Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volume of Liquid" julkaisussa JPL Quarterly Technical Review Vol. 3, no 1, huhtikuu 1973, tai on määriteltä tämä alan tekniikasta tunnettujen kokeiden avulla. Niissä tapauksissa, joissa hiilivetykomponenttien rakennetta ei voida tarkasti määrittää, ja joissa tapauksissa tämän takia metyylin haarautuneen homologin rakennetta ei voida määrittää, katsotaan tämän keksinnön puitteissa näiden hiilivetyöljyjen tai niiden metyylin haarautuneiden homologien arvioidun liukoisuusparametrien olevan pienempi kuin 7,84 siinä tapauksessa, että nämä hiilivetyöljyt sekoittuvat keksinnön mukaisiin silikoniöljyihin -18 °C:ssa, ja jos ne täyttävät muut tässä määritellyt kriteerit. Vaikka voidaan sallia, että primääriset haarat ovat korkeampia alkyyliryhmiä siinä tapauksessa, että niissä on enemmän kuin 3 hiiliatomia, on niiden myös oltava haarautuneita, joten isobutyyliradikaalit voidaan hyväksyä, mutta sen sijaan ei n-butyyliradikaaleja. Esimerkkeinä mineraaliöljytisleistä, jotka laajalti vastaavat tätä määritystä, mainittakoon tuotteet Esso Univolt 40 ja Imperial Oil Isopar M.

Edellä selitettyjen parafiinien koko alue voi identtisesti vastata ja olla suoraan aikaansaataavissa hydrogenoimalla polymeeraatteja, oligomeerejä tai sellaiden hiilivetyjen sekapolymeeraatteja, joissa hiilivedyissä on enintään kaksitoista hiiliatomia. Näistä vähähiilistä hiilivedyistä mainittakoon etyleeni, propyleeni, buteenit, penteenit, hekseenit, jne., ja niiden tyydyttyt vastaavaisuudet.

Seuraavassa esitetään esimerkkejä seoksista, jotka sisältävät selitettää parafiineja.

#### Esimerkki 1

15 paino-osaa polydimetyylisiloksaania, jonka viskositetti oli 750.000 cSt 38 °C:ssa, liuotettiin "Esso Univolt 40"-öljyyn, joka on sangen runsaasti isoparafiinia sisältävä mineraaliöljy, jonka leimahduspiste on 99 °C, ja viskositeetit ovat 750 cSt -54 °C:ssa ja 1,4 cSt 99 °C:ssa. Tämän "Univolt 40"-öljyn liukoisuusparametri määritettiin kokeellisesti, ja todettiin sen olevan 7,5. Saatua seos homogenoitiin -54 °C:ssa, ja sen viskositeetti oli 8.792,2 cSt -54 °C:ssa, ja 53,9 cSt 99 °C:ssa.

Esimerkki 2

50 paino-% polydimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 10.000 cSt 100 °C:ssa, liuotettiin "Univolt 40"-öljyyn. Saatu seos homogenoitiin -54 °C:ssa, ja sen viskositeetti oli 17.000 cSt -54 °C:ssa ja 187,5 cSt 99 °C:ssa.

Esimerkki 3

10 paino-% polydimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 100.000 cSt 38 °C:ssa, liuotettiin 2,2,4,4,6,6,8,8-heptametyylinonaaniin, joka saadaan hydrogenoimalla isobutyleenin mielivaltaista polymeraattia. On tietenkin olemassa muitakin tämän alan ammattimiesten tuntemia menetelmiä tämän hiilivedyn valmistamiseksi synteettisesti. Heptametyylinonaanin leimahduspiste on 115 °C, liukoisuusparametri on 7,42, viskositeetti -54 °C:ssa on 160 cSt ja 99 °C:ssa 1,42 cSt. Saatu seos oli -54 °C:ssa homogeenista, ja sen viskositeetti oli 750 cSt -54 °C:ssa ja 12,5 cSt 99 °C:ssa.

Esimerkki 4

10 paino-% polydimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 100.000 cSt 38 °C:ssa, liuotettiin hydrogenoidun polyisobutyleenin jakeeseen, jonka leimahduspiste oli 127 °C, liukoisuusparametri oli 7,34, ja viskositeetti 1150 cSt -54 °C:ssa ja 1,8 cSt 99 °C:ssa. Isobutyleenin polymeraatti muodostettiin yksinomaan lisäämällä ylhäältä alas mono-meeriä. Muodostunut seos oli homogeenista -54 °C:ssa, ja sen viskositeetti oli 5000 cSt -54 °C:ssa ja 10,34 cSt 99 °C:ssa.

Esimerkki 5

10 paino-% poly-dimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 100.000 cSt 38 °C:ssa, liuotettiin "Esso Univolt 40"-öljyyn. Saatu seos oli homogeenista -54 °C:ssa ja sen viskositeetti oli 740 cSt -54 °C:ssa ja 1,75 cSt 99 °C:ssa.

Keksinnön mukaisilla alkeenihiiilivedyillä on oltava sellainen rakenne, että niiden tyydyttyt vastaavaisuudet vastaavat edellä selitettyjä sopivia parafiineja. Nämä alkeenit voivat olla identtisesti vastaavia ja niitä voidaan valmistaa suoraan polymeraateista, oligomeereistä tai enintään 12 hiiliatomia sisältävien hiilivetyjen sekapolymeraateista. Tällaisten vähähiilisten hiilivetyjen esimerkkeinä mainittakoon



etyleenä, propyleeni, buteenit, penteenit, hekseenit, jne., ja niiden tyydytetyt vastaavaisuudet. Seuraavassa esitetään esimerkkinä seos, joka sisältää tällaista olefiiniyhdistettä.

#### Esimerkki 6

10 paino-% poly-dimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 100.000 cSt 38 °C:ssa, liuotettiin polypropyleeniin, joka on polymeroitunutta tuotetta, jonka leimahduspiste on 115 °C ja viskositeetti on 433 cSt -54 °C:ssa. Tyydytetyn analogin liukoisuusparametri on 7,6. Saatu seos oli homogeenista -54 °C:ssa, ja sen viskositeetti oli 1624 cSt -54 °C:ssa ja 9,55 cSt 99 °C:ssa.

Keksinnön mukaiset nafteenit sisältävät vain yhden renkaan, ja lisäksi on eduksi, että rengas sisältää substituenttina alkyyliryhmiä, ja että siinä tapauksessa, että näissä substituenttiryhmissä on enemmän kuin neljä hiiliatomia, on niiden vastattava rakenteita, jotka edellä on määritelty olefiineille tai isoparafiineille. Seuraavassa esitetään esimerkkinä tällainen materiaali.

#### Esimerkki 7

10 paino-% poly-dimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 100.000 cSt 38 °C:ssa, liuotettiin sykloheksaanissa valmistettuun etyleeni-oligomeeriin, jonka leimahduspiste oli 88 °C ja viskositeetti oli 150 cSt -54 °C:ssa. Saatu seos oli homogeenista -54 °C:ssa, ja sen viskositeetti oli 921,6 cSt -54 °C:ssa ja 17,1 cSt 99 °C:ssa.

Keksinnön mukaisten seosten edullisuuden kuvaamiseksi verrattuna seeksiin, joissa oli tietyt määrät suuren molekyylipainon omaavaa poly-dimetyylisiloksaania ja pienen molekyylipainon omaavien poly-dimetyylisiloksaaniin tunnettua liuottimia, esitetään seuraavat esimerkit. On muistettava, että esimerkkien 8...11 tarkoituksena ainoastaan on havainnollistaa keksinnön periaatteita, mutta ne eivät millään tavoin esitä keksinnön mukaisten seosten asemesta käytettäviä tuotteita.

#### Esimerkki 8

10 paino-% poly-dimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 100.000 cSt 38 °C:ssa, lisättiin trioktyylifosfaattiin ja tri-2-etyyliheksyyli-

fosfaattiin (jotka ovat US-patentissa 2.618.601 käytettyjä trialkyyli-fosfaatteja). Seokset eivät olleet homogeenisia 24 °C alemmissa lämpötiloissa. Vastaavat seokset, joissa käytettiin poly-dimetyylisiloksaania, ja joiden viskositeetti oli 10 cSt 38 °C:ssa, olivat homogeenisia lämpötiloissa, jotka olivat yli -40 °C.

#### Esimerkki 9

10 paino-% poly-dimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 100.000 cSt 38 °C:ssa, sekoitettiin "Sunoco Circosol 304"-nafteeniöljyyn, jonka valumapiste oli -46 °C (toisin sanoen viskositeetti >90.000 cSt -46 °C:ssa). Seoksen havaittiin erottuvan komponentteihinsa 4 °C alemmissa lämpötiloissa.

#### Esimerkki 10

10 paino-% poly-dimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 100.000 cSt 38 °C:ssa, sekoitettiin US-patentissa 2.446.642 selitettyä tyyppiä olevaan polyisobutyleeniin, jonka leimahduspiste oli > 182 °C ja viskositeetti oli 40.000 cSt -54 °C:ssa. Seos muuttui ei-homogeeniseksi ja erottui komponentteihinsa -7 °C alemmissa lämpötiloissa.

#### Esimerkki 11

10 paino-% poly-dimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 100.000 cSt 38 °C:ssa, sekoitettiin suuresti raffinoituun parafiiniöljyyn "Sunpar 106 H", jonka valumapiste oli -9 °C. Seos erottui komponentteihinsa 24 °C:ssa.

Seuraava esimerkki kuvaa viskositeettiominaisuuksien sitä suurta paranemista, joka saavutetaan käyttämällä poly-dimetyylisiloksaania muun viskositeettia parantavan yhdisteen asemesta, ja tämän esimerkin tuloksia on verrattava esimerkkiin 1.

#### Esimerkki 12

Valmistettiin kaksi seosta käyttämällä poly-dimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 60.000 cSt 38 °C:ssa ja kaupan saatavaa viskositeetin parannusainetta TLA-407, jotka molemmat aineet "Univolt 40"-öljyyn liuotettuina antoivat tulokseksi suunnilleen samat alkuviskositeetit eli 9,7 cSt ja 9,6 cSt 38 °C:ssa. Näiden samojen liuosten viskositeetit -50 °C:ssa olivat vastaavasti 990 cSt ja 1390 cSt.

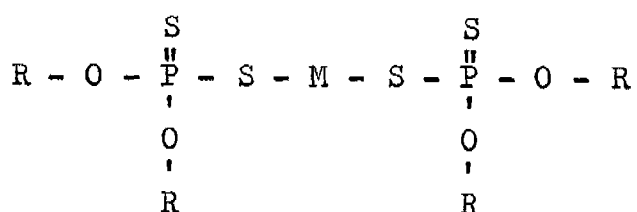
Viskositeetin muuttumisen suhteellinen erilaisuus puoltaa suuresti silikonin käyttämistä viskositeettia parantavana aineena.

Keksinnön mukaisten seosten tunnusomainen piirre ja suuri etu on niiden sopeutuvuus moniin yleisesti käytettyihin kulumista vastustaviin lisäaineisiin. Toisiinsa nähden liikkuvien ja keskenään kosketuksessa olevien järjestelmään kuuluvien komponenttien kulumisen on vakava ongelma, joka rajoittaa kaiken koneiston elinikää ja käyttökelpoisuutta. Niinpä on kaikille voitelunesteille, joita käytetään tilanteissa, joissa vaaditaan muuta kuin hydrodynaamista voitelua, ja joista yleensä käytetään sanontaa "raja- tai ääripaineiset voiteluolosuhteet", teollisuudessa ja sotilaskäytössä asetettu normeja nesteen voiteluominaisuuksille, tai kulumista vastustaville tai kuormitusta kestäville ominaisuuksille. Näissä ns. raja- eli ääripaineisissa olosuhteissa yhteisvaikuttaa yksi tai useampi voiteluseoksen komponentti keskenään ja/tai vaikuttaa tai reagoi kemiallisesti voideltavien pintojen kanssa siten, että saadaan neste, jolla on määrätty mitattavissa olevat ja erikoislaatuiset voiteluominaisuudet tai kulumista vastustavat ja/tai kuormitusta kestävät ominaisuudet. Kirjallisuudessa on esitetty lukuisia esimerkkejä, joiden mukaan voiteluaineseoksiin on sisällytetty voitelukykyä lisääviä tai kulumista vastustavia lisäaineita haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Yleisimmin tunnetuista kulumista vastustavista lisäaineista mainittakoon polyalkyyli- ja polyaryylifosfaatit, kuten trikresyylifosfaatti, orgaaniset hapot, kuten adipiinihappo, erilaiset amiinit, diesterit, tiofosfaatit ja tiokarbamaatit.

Eräissä tapauksissa yleisesti käytettyjen voitelukykyä lisäävien aineiden tehokkuutta vähentää niiden vaikutus nesteen määrättyihin komponentteihin. Lähemmin määriteltynä on selvästi todistettu, että sellaiset nesteet, jotka sisältävät nestemäisiä orgaanisia polysiloksaaneja, varsinkin poly-dimetyylisiloksaaneja, vastustavat tällaisten voitelukykyä lisäävien aineiden vaikutusta. Esimerkkeinä mainittakoon seuraavat julkaisut "Antiwear and Antifriction Properties of Poly (organosiloxanes) and Their Mixtures with Hydrocarbons", G.V. Vinogradov et al, Paper No 64-Lub-8, Transactions of the ASME, 1964; "Influence of Additives on the Antiabrasion and Antifriction Properties of Polysiloxanes", M.I. Nosov and G.V. Vinogradov, Khim i Topliv in Masel, 9 (8), 50-3, (1964); "Effects of Chemically Active Additives on Boundary Lubrication of Steel by Silicones", S.F. Murray, R.L. Johnson, Natl. Advisory Comm. Aeronaut. Tech. Note 3257, (1954).

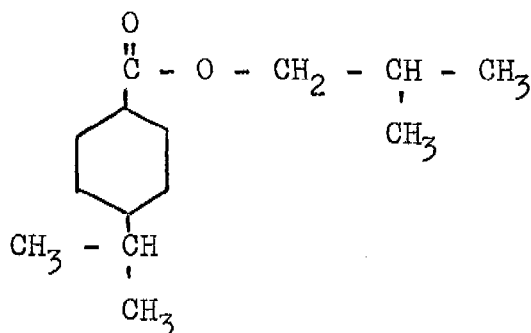
Näiden nesteseosten yhteydessä on välttämätöntä käyttää kulumista vastustavien aineiden ylisuuria konsentraatioita tai käyttää erittäin reaktiokykyisiä materiaaleja tavanomaisten lisäaineiden korjaamiseksi siten, että saadaan täytetyksi yleiset standardit kulumissuojaan nähden. Molemmat nämä yritykset ongelman ratkaisemiseksi aiheuttavat haitallisia vaikutuksia, joista mainittakoon turmeleva korroosio ja/tai nesteen sisältämien muiden materiaalien hajoaminen. On myös tunnettua, että lisäongelmia esiintyy siinä tapauksessa, että lisäaineita käytetään nesteissä, jotka sisältävät silikoniöljyä. Orgaanisten polysiloksaanien molekyylit ovat herkkiä määrättyille esiintyville kemiallisille funktionaalisuuksille, joista erikoisesti mainittakoon hapot, jotka hajottavat silikonimolekyylin. Eräät lisäaineet saattavat silikoniöljyn saostumaan liuoksesta, ja huonontavat täten nesteen ominaisuuksia.

Keksijä on todennut, että edellä esitetyt ongelmat voidaan voittaa lisäämällä valittuja kulumista vastustavia lisäaineita keksinnön mukaisiin seoksiin, ja että näillä lisäaineilla on yllätyksellinen ja edullinen tehokkuus näissä seoksissa olevan silikoniöljyn yhteydessä. Lisäaineet valitaan kolmesta yleisluokasta, joista ensimmäiseen kuuluvat määrätty tiiofosfaattien metallisuolat, joiden yleinen kaava on



jossa kaavassa R valitaan alkyyliryhmän ja aryyliiryhmän parista, ja M valitaan kadmiumin, lyijyn ja sinkin joukosta. Sopivimmin R on alkyyliryhmä, jossa on vähemmän kuin 20 hiiliatomia, ja M on sinkki. Seokset sisältävät näitä tiiofosfaattisuoloja sellaisin määrin, että metallin konsentraatio valmiissa seoksessa on 0,02...0,5 paino-%, sopivasti 0,06...0,3 paino-%. Näitä yhdisteitä sanotaan yleisesti sinkki-alkyyli-ditiofosfaateiksi, ja ne ovat ennestään tunnetut teollisuudessa. Esimerkkeinä tehokkaista, kaupan saatavista ditiofosfaattisuoloista mainittakoon "Lubrizol 1395", valmistaja Lubrizol Corp.; "Elco 116 ja Elco 124", Elco Corp; "Oloa 267 ja Oloa 269", valmistaja Oronite division of Chevron Chemical Co., ja Hitec E-522, valmistaja Edwin Cooper Inc.





Seuraavassa tutkitaan kulumista vastustavan lisäaineen suorituskkyä.

Edellä mainitut kulumista vastustavat lisäaineet ovat jo pieninä konsentraatioina tehokkaita kulumisen pysyttämiseksi yleisten vaatimusten puitteissa tai näiden alapuolella. Voiteluöljyjen ominaisuudet kulumiseen nähden määritetään yleensä neljän pallon kulumiskoelaitteella. Tässä kokeessa teräspalloa pyöritetään välitilassa, joka muodostuu kolmen muun öljyyn upotetun liikkumattoman pallon väliin. Kolmessa liikkumattomassa pallossa esiintyvät kulutusuurteet mitataan osoituksen saamiseksi öljyn voiteluominaisuuksista. Eräs tällainen koe, joka on selitetty julkaisussa U.S.A Military Specification Mil-H-5606-C, ja jota yleisesti käytetään teollisuudessa, suunnilleen rajat tai kohtuullisissa ääripaineisissa olosuhteissa, ja josta seuraavassa käytetään nimitystä "koe-ehdot A", suoritetaan seuraavissa olosuhteissa.

#### Koe-ehdot A

|                         |                |
|-------------------------|----------------|
| lämpötila               | 75 °C          |
| pallojen pyörimisnopeus | 1200 kierr/min |
| puristusvoima           | 40 kg          |
| aika                    | 1 tunti        |

Kolmeen liikkumattomaan palloon muodostuneen kulutusuran keskihalkaisijan on oltava pienempi kuin 1 mm, jotta voiteluöljy täyttäisi vaatimukset. Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksinnön mukaisten kulumista vastustavien lisäaineiden ylivoimaista suorituskkyä koeolosuhteissa A kokeiltaessa.

#### Esimerkki 13

Valmistettiin seuraavan koostumuksen omaavaa silikonihiihivetyseosta:

|                                        |            |
|----------------------------------------|------------|
| poly-dimetyylisiloksaania, 100.000 cSt | 10 paino-% |
| "Esso Univolt 40"-öljyä                | 90 "       |

Tätä öljyä kokeiltiin neljän pallon kokeilukäytössä koeolosuhteissa A, ja saatiin uran keskihalkaisijaksi 1,16 mm.

#### Esimerkit 14...21

Kulumista vastustavat lisäaineet yhdistettiin esimerkissä 1 selitettyyn perusöljyyn. Koska isobutyylikuminaattia lukuunottamatta näitä lisäaineita on saatavissa teollisuudessa laimennettuina, on laimennettujen kaupallisten tuotteiden suurempia konsentraatioita käytetty tavalla, joka on edellä selitetty.

| Esimerkki | Lisäaine          | Sekoitettu esimerkin 12 mukaiseen perusöljyyn, paino-% | Kulumisuran keskihalkaisija, mm |
|-----------|-------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 14        | "Lubrizol 1395"   | 5%                                                     | .61                             |
| 15        | "Elco 116"        | 5%                                                     | .69                             |
| 16        | "Elco 124"        | 5%                                                     | .64                             |
| 17        | "Oloa 267"        | 5%                                                     | .75                             |
| 18        | "Oloa 269"        | 5%                                                     | .64                             |
| 19        | "Hitec E-522"     | 5%                                                     | .62                             |
| 20        | "Van Lube 61"     | 5%                                                     | .78                             |
| 21        | "Isobutyl Cumate" | 1%                                                     | .82                             |

#### Esimerkit 22...28

Keksinnön mukaisten lisäaineiden poikkeuksellinen ja yllätyksellinen suorituskkyky ymmärretään vertailemalla niiden suorituskkykyä saman yleisen luokan muihin yleisiin lisäaineisiin, jotka ovat osoittautuneet tehottomiksi. Tällainen vertailu voidaan tehdä tutkimalla seuraavia lukuarvoja, jotka saatiin kokeilemalla erilaisia yleisiä lisäaineita samoissa koeolosuhteissa kuin joita sovellettiin esimerkeissä 14...21. On muistettava, että esimerkeissä 22...28 selitetyt kulumista vastustavat lisäaineet eivät kuulu tämän keksinnön piiriin.

| Esimerkki | lisäaine                                      | Sekoitettu esimerkin 12 mukaiseen perusöljyyn, paino-% | Kulumisuran keskihalkaisija, mm |
|-----------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 22        | TCP                                           | 5%                                                     | 1.07                            |
| 23        | ei-metallinen tiofosfaatti (Van Lube 73)      | 5%                                                     | hitsautui                       |
| 24        | orgaaniset hapot, amiinit                     | 5%                                                     | 1.05                            |
| 25        | sinkkibutylyli-ditiokarbamaatti               | 1%                                                     | 1.08                            |
| 26        | amiini, fosfaatti                             | 5%                                                     | 1.19                            |
| 27        | rikki ("Elco 217")                            | 5%                                                     | 1.01                            |
| 28        | antimonidialkyyli-ditiofosfaatti ("Oloa 254") | 3%                                                     | 1.09                            |

Esimerkeissä 23, 27 ja 28 mainitut konsentraatiot koskevat kaupallisten tuotteiden prosenttimääriä, eivätkä siis puhdasta aktiivista komponenttia.

Keksinnön eräs merkityksellinen tunnusmerkki on keksinnön mukaisten silikonipitoisten nesteiden ja kulutusta vastustavien yhdisteiden ilmeinen toisiaan täydentävä vaikutus. Tätä havainnollistaa keksinnön mukaisten kulumista vastustavien lisäaineiden positiivinen tai neutraali vaikutus, verrattuna esimerkissä 13 selitettyjen poly-dimetyyli-siloksaaniliuosten kulumista vastustaviin vaikutuksiin, jotka eivät olleet parantuneet. On ennestään tunnettua, että silikoniliuoksilla on paremmat kulumista vastustavat vaikutukset kuin joko silikonin tai muun komponentin yksistään antamat vaikutukset, ja tämä synergistinen ilmiö on selitetty lukuisissa julkaisuissa, joista esimerkkinä mainittakoon "Polysiloxanes as Additives for Increasing the Lubricating Action of Petroleum Oils and Hydrocarbons." M.I. Nosov; Teoriya Smaz. Deistviya i Novye Materialy, Akad. Nauk SSSR; 1965, 68-72. "Antiwear and Antifriction Properties of Poly (organosiloxane)s and their Mixtures with Hydrocarbons." G.V. Vinogradov et al Wear, 8 (12), 92-111, 1965.

Olosuhteet, joissa tämä ilmiö esiintyy, ovat yleisiä teollisuudessa, ja ne voidaan likimääräisesti kuvata seuraavalla neljän pallon kokeella joka on esitetty julkaisussa Canadian Government Specification Board, specification 3 GP-59, ja josta seuraavassa käytetään nimitystä "koeolosuhteet B".



|                        |               |
|------------------------|---------------|
| lämpötila              | 75 °C         |
| pyörivän pallon nopeus | 600 kierr/min |
| puristusvoima          | 15 kg         |
| aika                   | 2 tuntia      |

Esimerkit 29...31

Esimerkissä 13 selitettyä liuosta valmistettiin ja kokeiltiin, samoin kuin sen eri komponentteja, soveltamalla koeolosuhteita B.

| Esimerkki | Selitys                       | Uran keskihalkaisija, mm |
|-----------|-------------------------------|--------------------------|
| 29        | esimerkissä 1 selitetty liuos | 0.48                     |
| 30        | "Univolt 40"-öljy             | 0.82                     |
| 31        | poly-dimetyylisiloksaani      | hitsautui                |

Esimerkit 32...35

Seuraavan esimerkin mukaisia seoksia kokeiltiin neljän pallon kokeilulaitteessa soveltamalla koeolosuhteita B. Useat keksinnön mukaiset lisäaineet eivät ole tarkoitettut parantamaan voiteluolosuhteita niin lievissä olosuhteissa kuin koeolosuhteissa B (esim. n:ot 34 ja 35), kuten nähdään seuraavista esimerkeistä. Tällaiset rajoittunut hyödyllisyys olosuhteiden vakavuuteen nähden on yhteinen useille materiaaleille joita teollisuudessa käytetään kulumista vastustavina lisäaineina. Siitä huolimatta tulos todistaa niiden käyttökelpoisuuden silikonien yhteydessä eli että keksinnön mukaiset lisäaineet eivät vaikuta haitallisesti silikoniliuosten kulumista vastustavaan vaikutukseen, kun taas toiset lisäaineet ovat haitallisia. Verrattaessa seuraavia esimerkkejä esimerkkiin 29 havaitaan keksinnön mukaisten lisäaineiden neutraalit tai hyödylliset vaikutukset silikonin aiheuttamiin kulumista vastustaviin urien halkaisijoihin  $\leq 0,35$ .

| Esimerkki | Seos                  | Uran keskihalkaisija mm |
|-----------|-----------------------|-------------------------|
| 32        | esimerkin 14 mukainen | 0,34                    |
| 33        | esimerkin 15 mukainen | 0,32                    |
| 34        | esimerkin 19 mukainen | 0,50                    |
| 35        | esimerkin 20 mukainen | 0,40                    |

Esimerkit 36...42

Muiden lisäaineiden vaikutukset silikoniliuosten kulumista vastustavaan vaikutukseen koeolosuhteissa B kokeiltuina eroavat merkityksellisesti keksinnön mukaisista lisäaineista (esimerkit 32...35). On myös huomattava turmeltuminen, joka esimerkeissä 36...46 aiheutuu verrattuna esimerkkiin 29. On muistettava, että esimerkeissä 36...39 selitetyt kulumista vastustavat lisäaineet eivät kuulu tämän keksinnön piiriin.

| Esimerkki | Seos                                                         | Uran keskihalkaisija<br>mm |
|-----------|--------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 36        | 5% TPSA esimerkin 13 seoksessa                               | 0,62                       |
| 37        | esimerkin 22 mukainen                                        | 0,72                       |
| 38        | esimerkin 24 mukainen                                        | 0,98                       |
| 39        | 5% orgaanisia happoja ja estereitä<br>esimerkin 13 seoksessa | 0,75                       |
| 40        | esimerkin 23 mukainen                                        | 0,78                       |
| 41        | esimerkin 25 mukainen                                        | 0,80                       |
| 42        | esimerkin 28 mukainen                                        | 0,88                       |

Edelliset esimerkit kuvaavat keksinnön mukaisten eräitä kulumista vastustavia lisäaineita sisältävien voiteluseosten erinomaista kulumista vastustavaa suorituskkyä. Ne suuret kulutusurat, jotka on havaittu seoksilla, jotka keksinnön mukaisten lisäaineiden asemesta sisältävät muita yleisesti käytettyjä lisäaineita, kuvaavat keksinnön mukaisten seosten ansiosta aikaansaattua yllätyksellistä ja tärkeää paranemista. Jotta silikonipitoisia toiminnallisia nesteitä voitaisiin käyttää raja- tai ääripaineisissa olosuhteissa, on niillä oltava parannetty suorituskky, kuten niillä seoksilla on osoitettu olevan, jotka sisältävät keksinnön mukaisia kulumista vastustavia lisäaineita.

Keksinnön mukaisten seosten eräs toinen etu on, että ne sopeutuvat lukuisiin tavanomaisiin lisäaineisiin, kuten valumapistettä alentaviin lisäaineisiin, toisin sanoen pienen viskositeetin omaavaan polydimetyyli siloksaaniin (< 500 cSt 38 °C:ssa), viskositeettia parantaviin aineisiin, esim. polymetakrylaatteihin, hapetusta tai korroosiota estäviin aineisiin ja väriaineisiin. Keksinnön etuna on myös, että seokset voidaan laimentaa sellaisilla aineilla, jotka normaalisti eivät sopeudu dimetyylisilikoniöljyyn. Tällaisista aineista mainittakoon mineraaliöljyt, tisetletuotteet, mineraaliöljyjen jätteet, tavalliset synteettiset hiilivedyt, alkoholit ja muut yleiset toiminnalliset nesteet. Seuraava esimerkki kuvaa arvokkaita sopeutuvuuteen liittyviä ominaisuuksia.

Esimerkki 43

Esimerkin 3 mukaista seosta laimennettiin lisäämällä siihen 20 paino-% kaupan saatavaa hydraulinestettä "Imperial H-515". Seos oli sopeutuva. Poly-dimetyylisiloksaani, jonka viskositeetti on 100 000 cSt 38 °C:ssa, ei sekoitu yksistään nesteeseen H-515. On jälleen muistettava, että esimerkissä 43 selitetty seos ei kuulu tämän keksinnön piiriin.

Keksinnön mukaisten seosten, varsinkin lisäaineita sisältävien seosten vielä eräs ominaisuus on, että ne ovat alttiit vaahtoamiselle. Tämä vaahtoaminen aiheutuu siitä, että ilmaa kulkeutuu nesteen mukana ja jälleen vapautuu nesteestä, mikä ilmiö yleisesti esiintyy voimakkaan sekoittumisen, paineen alenemisen tai voiteluaineen kiertovirtauksen yhteydessä. Teollisuudessa on yleisesti tunnettu, että toiminnallisessa nesteessä oleva vaahto voi vakavasti vahingoittaa automaattisen voimansiirtolaitteen tai hydraulisen laitteen toimintaa, joten keksinnön mukaisten seosten kaupallisen käyttökelpoisuuden varmistamiseksi tällaisissa olosuhteissa oli eduksi aikaansaada vaahtonmuodostusta säättävä lisäaine.

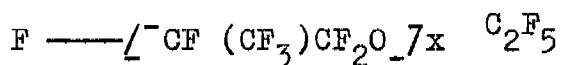
Useiden hiilivetynesteiden vaahtoamistaipumusta säädetään käyttämällä silikoniöljyjä, kuten on selitetty esim. US-patentissa 2.416.503 tai vaihtoehtoisesti käyttämällä erilaisia halogenoituja yhdisteitä, kuten on selitetty esim. US-patenteissa 2.394.595 ja 2.515.115, tai dispergoituneita metallikomplekseja tai pintakostutusaineita. Koska keksinnön mukaiset seokset kuitenkin sisältävät silikoniöljyä suurin määrin, eroavat niiden ominaisuudet ominaisesti aikaisemmin tunnettujen seosten ominaisuuksista, joten niiden vaahtoamistaipumusta ei säädetä lisäämällä mitään tavanomaisia lisäaineita.

Keksinnön vielä eräs tunnusmerkki on, että eräät fluorihiilivedyt vastakohtana muuntyyppisten vaahtoamista vastustavien aineiden käyttäytymiseen nähden ja vastakohtana muiden ennestään tunnettujen vaahtonmuodostusta vastustavien fluorivetyjen käyttäytymiseen nähden ovat osoittautuneet tehokkaaksi vaahtomaista vastustavaksi aineeksi keksinnön mukaisissa seoksissa.

Lähemmin selitettynä voivat voiteluseokset vaahtonmuodostuksen estoaineena sisältää pienehkön määrän perfluoriaalkyyllipolyeetteriä.

Vieläkin lähemmin selitettynä voivat edellä mainitut seokset sisältää

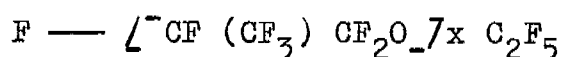
noin 1...500 miljoonasosaa, ja sopivasti 5...100 miljoonasosaa painosta laskettuna seuraavan kaavan mukaista perfluorialkyylipolyeetteriä



jossa kaavassa x:llä on arvo, joka edustaa perfluorialkyylipolyeetterin keskimolekyyllipainoa, joka on rajoissa noin 2000...7000. Tämä molekyyllipainojen alue vastaa x:n arvoa noin 10...41. Edullisesti käytetään sellaisia perfluorialkyylipolyeettereitä, joiden keskimolekyyllipaino on rajoissa noin 2000...noin 5.500, mitkä molekyyllipainot vastaavat x:n arvoja noin 11...32. Seuraavassa on esitetty tehokkaiden perfluorialkyylipolyeettereiden eräitä määrättyjä esimerkkejä:

#### Esimerkki 44

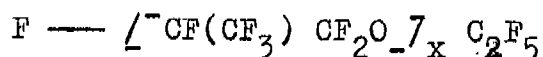
Perfluorialkyylipolyeetteri, jonka kaava on



ja jonka keskimolekyyllipaino on 4500, mikä vastaa x:n arvoa noin 26. Tämän perfluorialkyylipolyeetterin viskositeetti 38 °C:ssa on 85 cSt ja -18 °C:ssa 6900 cSt, ja likimääräinen kiehumaraja 107 Pa paineessa on 226...251 °C.

#### Esimerkki 45

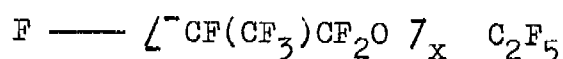
Perfluorialkyylipolyeetteri, jonka kaava on



ja jonka keskimolekyyllipaino on noin 2000, mikä vastaa x:n arvoa noin 11. Tämän perfluorialkyylipolyeetterin viskositeetti on 38 °C:ssa 18 cSt ja -18 °C:ssa 550 cSt, ja likimääräinen kiehumaa-alue on 107 Pa paineessa 143...185 °C.

#### Esimerkki 46

Perfluorialkyylipolyeetteri, jonka kaava on



jonka keksimolekyyllipaino on noin 7000, mikä vastaa x:n arvoa noin 41. Tämän perfluorialkyyliipolyeetterin viskositeetti 38 °C:ssa on 495 cSt ja 99 °C:ssa 43 cSt, ja höyrynpaine 371 °C:ssa on noin 10,7 kPa.

Tätä selitystä vastaavat kaupalliset tuotteet ovat "Krytox"-nesteitä, joita valmistaa E.I. duPont de Nemours & Company.

Keksinnön mukaisten perfluorialkyyliipolyeettereiden yllättävän tehokkuuden havainnollistamiseksi määritettiin eräiden voiteluaineseosten vaahdonmuodostusta estävät ominaisuudet soveltamalla muunnettua normia "ASTM FOAM TESO, D 892" sekä vaahdotuksen estoainetta käyttäen että ilman tällaista ainetta. Tämän koneen mukaan vaahdon tilavuus määritetään sen jälkeen, kun viiden minuutin aikana on puhallettu ilmaa, ja jälleen sen jälkeen, kun seos on ollut levossa vielä 10 minuuttia. Koe suoritetaan huoneenlämmössä.

#### Esimerkit 47...52

Dimetyylisilikoniöljyn läsnäolon merkitys keksinnön mukaisissa seoksissa todetaan vertaamalla keskenään hiilivetyjen vaahtoamisominaisuuksia ennen silikoniöljyn lisääystä ja tämän lisääksen jälkeen. Keksinnön mukaisten perfluorialkyyliipolyeettereiden tehokkuus on myös esitetty, ja tulokset on näytetty taulukossa I.

#### Esimerkit 53 ja 54

Vaahtoamisen edistyminen, joka aiheutuu orgaanisten polysiloksaanien huomattavien konsentraatioiden läsnäolosta on näytetty vertailemalla taulukon I vastaavia lukuarvoja esimerkkien 47 ja 48 lukuarvoihin. Todetaan jälleen keksinnön mukaisten perfluorialkyyliipolyeettereiden tehokkuus vaahtoamisen estoaineena.

#### Esimerkit 55...60

Keksinnön mukaisten vaahtoamisen estoaineiden silmiinpistävän ja yllätyksellisen suorituskyvyn havainnollistamiseksi niitä voidaan verrata (varsinkin esimerkki 47) erilaisten tavanomaisten vaahtoamisen estoaineiden ja näissä esimerkeissä näytettyjen muiden fluorattujen vaahtoamisen estoaineiden suorituskyvyn, jolloin tulokset on näytetty taulukossa I. On muistettava, että esimerkeissä 55...60 selitetyt vaahtoamisen estoaineet on kuvattu vertailun vuoksi, ja että nämä aineet eivät kuulu keksinnön piiriin.

Taulukko 1

| Esi-<br>merkki | Koostumus                                                                                          | Vaahtoamisen<br>estoaine                                                  | Vaahdon tilavuus, ASTM D 892 75 °C                                      |                            |                                                                   |                             |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
|                |                                                                                                    |                                                                           | Ilman vaahtoa-<br>misen estoainetta<br>5 min.<br>tuuletuk-<br>sen jälk. | 10 min<br>tuulet.<br>jälk. | Käytetty vaahto-<br>amisen estoain.<br>5 min.<br>tuulet.<br>jälk. | 10 min.<br>tuulet.<br>jälk. |
| 47             | 10% dimetyylisili-<br>koniöljyä 100.000<br>cSt, 90% "Univolt 40"-<br>öljyä, esim. 13 mukai-<br>nen | 25 ppm "Krytox<br>AZ" vastaa<br>esim.<br>45 käy-<br>tettyä                | 400 ml                                                                  | 20 ml                      | 30 ml                                                             | 0 ml                        |
| 48             | "Univolt 40"                                                                                       | 10 ppm<br>"Krytox AZ"                                                     | 95 ml                                                                   | 0 ml                       | 35 ml                                                             | 0 ml                        |
| 49             | 25% poly-dimetyyli-<br>siloksaania, 10.000<br>cSt, 75% "Univolt<br>40"-öljyä                       | 10 ppm "Krytox<br>AZ"                                                     | 450 ml                                                                  | 40 ml                      | 25 ml                                                             | 0 ml                        |
| 50             | 1% dimetyyli-sili-<br>koniöljyä, 750.000<br>cSt, 99% "Univolt<br>40"-öljyä                         | 1 ppm "Krytox<br>AD" vastaa esim.<br>46 selitettyä                        | 200 ml                                                                  | 0 ml                       | 140 ml                                                            | 0 ml                        |
| 51             | Esimerkin 47<br>mukainen                                                                           | 400 ppm "Krytox<br>AZ"                                                    | 400 ml                                                                  | 20 ml                      | 0 ml                                                              | 0 ml                        |
| 52             | Esimerkin 47<br>mukainen                                                                           | 400 ppm "Krytox<br>AD"                                                    | 400 ml                                                                  | 20 ml                      | 10 ml                                                             | 0 ml                        |
| 53             | 50% alkyylipoly-<br>siloksaania, 50%<br>"Univolt 40"                                               | 10 ppm "Krytox<br>AZ"                                                     | 170 ml                                                                  | 5 ml                       | 35 ml                                                             | 0 ml                        |
| 54             | 25% poly-fenyyli-<br>metyylisiloksaania<br>75% "Univolt 40"                                        | 10 ppm<br>"Krytox AZ"                                                     | 560 ml                                                                  | 260 ml                     | 185 ml                                                            | 0 ml                        |
| 55             | Esimerkin 47<br>mukainen                                                                           | 142 ppm "Pentel<br>52" (kromimetalli-<br>kompleksia)                      | 400 ml                                                                  | 20 ml                      | 250 ml                                                            | 15 ml                       |
| 56             | Esimerkin 47<br>mukainen                                                                           | 112 ppm FC-43<br>(heptakosafluori-<br>tributyyl-<br>amiinia)              | 400 ml                                                                  | 20 ml                      | 345 ml                                                            | 0 ml                        |
| 57             | Esimerkin 47<br>mukainen                                                                           | 100 ppm silikoni-<br>vaahtoamisen-<br>estoainetta<br>L-45, 100.000<br>cSt | 400 ml                                                                  | 20 ml                      | ei<br>muutt.                                                      | ei<br>muuttum.              |
| 58             | Esimerkin 47<br>mukainen                                                                           | 132 ppm FS-1265<br>(300)(trifluori-<br>propyylipoly-<br>siloksaania)      | 400 ml                                                                  | 20 ml                      | 175 ml                                                            | 0 ml                        |
| 59             | Esimerkin 47<br>mukainen                                                                           | 145 ppm FC-170<br>(fluori-pinta-<br>kostutusainetta                       | 400 ml                                                                  | 20 ml                      | 365 ml                                                            | 30 ml                       |

Taul 1 jatk.

|    |                       |                                                                   |        |       |        |       |
|----|-----------------------|-------------------------------------------------------------------|--------|-------|--------|-------|
| 60 | Esimerkin 47 mukainen | 1)<br>93 ppm Monflor<br>71 (fluori-<br>pintakostutus-<br>ainetta) | 400 ml | 20 ml | 120 ml | 30 ml |
|----|-----------------------|-------------------------------------------------------------------|--------|-------|--------|-------|

1)

ppm = miljoonasosaa

Edellä esitetyt esimerkit kuvaavat keksinnön mukaisten seosten erinomaisia vaahtoamista vastustavia ominaisuuksia, jotka seokset sisältävät perfluoriaalkyyllipolyeetteriä keksinnön mukaisena vaahtoamisen estoaineena. Tämä merkityksellinen parannus verrattuna muihin seoksiin joiden vaahtoamista on supistettu, on oleellinen, kun seosten on sovellettava käytettäväksi määrätyissä vaativissa käyttötarkoituksissa.

Edellä esitetyt lukuarvot ja selitykset kuvaavat suuren molekyyli-painon omaavaa silikoniöljyä sisältävien funktionaalisten nesteseosten erinomaisia ominaisuuksia ja tunnusmerkkejä, minkä lisäksi eräissä tapauksissa on kysymys määrätyistä ja yllätyksellisen tehokkaista lisäaineista kulumisen ja vaahtoamistaipumusten vastustamiseksi. Äärimmäisen vaikeissa ympäristöissä tarvitaan toiminnallisia nesteitä, joilla on juuri keksinnön mukaisille seoksille tunnusomaisia ominaisuuksia. Näiden seosten lopulliseksi kuvaamiseksi esitetään vielä seuraava esimerkki.

#### Esimerkki 61

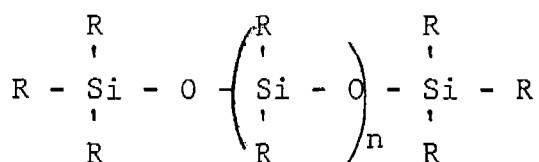
Seokseen, jossa oli 10 paino-% poly-dimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 100 000 cSt ja 90 paino-% "Esso Univolt 40"-öljyä, lisättiin 2 paino-% tuotetta "Elco 116", 7,9 miljoonasosaa tuotetta "Krytox AZ", 1 paino-% hapetuksen estoainetta ja pieni määrä väriainetta. Muodostunut seos oli homogeenista -49 °C:ssa, ja sen viskositeetti oli 2241 cSt -49 °C:ssa ja 10,19 cSt 99 °C:ssa. Seoksella todettiin Shellin neljän pallon kulumiskokeessa olevan hyvät kulumista estävät ominaisuudet, ja seos toimii erinomaisesti, kun sitä käytettiin Vickers-tyypissä hydraulisessa V-104-A-pumpussa 40 tuntia suuren paineen alaisena.

Keksintö on edellä selitetty eräiden suoritusesimerkkien perusteella, mutta keksinnön mukaisten seosten ominaisia tunnusmerkkejä ja yksityiskohtia voidaan muuntaa lisäämällä muita lisäaineita, silti keksinnön ajatuksesta poikkeamatta.

Patenttivaatimukset

1. Voiteluöljyseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää homogeenisena seoksena

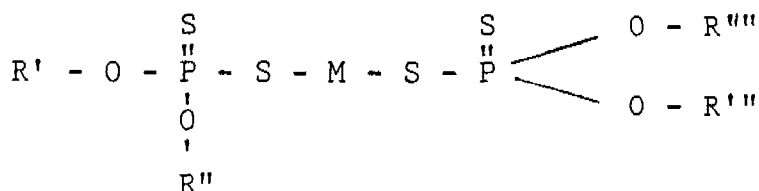
(A) 1...50 paino-% poly-dimetyylisiloksaania, jonka yleinen kaava on



jossa kaavassa R tarkoittaa pääasiallisesti kaikissa tapauksissa metyyliryhmää, ja n on arvoltaan sellainen, että poly-dimetyylisiloksaanin keskimääräinen viskositeetti 38 °C:ssa on rajoissa 10.000...1.000.000 cSt, ja seoksen jäljellä olevana osana on

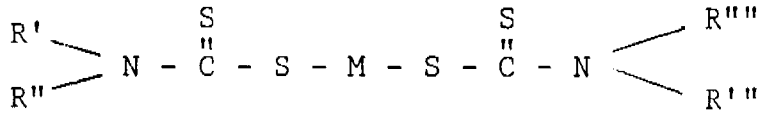
(B) hiilivetyöljyä, jonka viskositeetti on pienempi kuin 40.000 cSt -54 °C:ssa ja leimahduspiste on yli 79 °C, ja tällaisena hiilivetyöljynä on vähintään yksi öljy, joka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat (a) alkeenit, (b) isoparafiinit ja (c) nafteenit, joissa on yksi ainoa rengas, jossa on useita alkyylisubstituentteja, jolloin tapauksissa (a) ja (b) pisimmässä hiiliketjussa, ja tapauksessa (c) missä tahansa alkyylisubstituentissa, jonka pisimmässä hiiliketjussa on yli viisi hiiliatomia, on moninkertaiset substituenttialkyylihaarat, ja sen haarautuneen metyylihomologin liukoisuusparametri on pienempi kuin 7,84 ja mainitun substituentin neljä tai useampia hiiliatomia sisältävät alkyylihaarat ovat itse haarautuneet, ja vähintään 50% näistä substituenttialkyylihaaroista on sitoutunut pisimmän hiiliketjur välittömästi viereisiin hiiliatomeihin tai sellaisiin hiiliatomeihin, joiden välissä on vain yksi hiiliatomi, ja että se lisäksi mahdollisesti sisältää pienen määrän kulumista estävää lisäainetta (C) ja/tai vaahdor muodostusta estävää lisäainetta (D).

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kulumista estävä lisäaine (C) on valittu ryhmästä, jonka muodostavat 1) seuraavan kaavan mukaiset tiofosfaattien metallisuolat



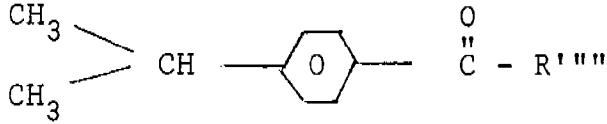


joss<sup>a/</sup>kaavassa R', R'', R''' ja R'''' on valittu alkyyli- ja aryyli-ryhmien joukosta ja M on kadmium, lyijy tai sinkki, 2) seuraavan kaavan mukaiset tiokarbamaattien metallisuolat



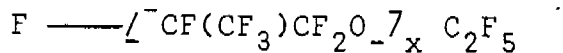
jossa kaavassa R', R'', R''' ja R'''' on valittu alkyyli- ja aryyli-ryhmien joukosta, ja M on antimoni tai kadmium, ja

3) kuminahappona tunnetun 4-isopropyylibentsoehapon seuraavan kaavan mukaiset esterit



jossa kaavassa  $R'''$  on alkyyliryhmä, jolloin komponentin (C) määrä riittää kulumista vastustavien ominaisuuksien antamiseksi seokselle.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että  
vaahdonmuodostuksen estoaineena <sup>(D)</sup> on perfluorialkyyliipolyeetteri



jossa kaavassa x on arvoltaan sellainen, että perfluorialkyyli-poly-eetterin keskimääräinen molekyyli-paino on noin 2000...7000, ja komponentin (D) määrä seoksessa on 1...noin 500 miljoonasosaa koko seoksen painosta.

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että hiilivetyöljyn pisimmissä suoraviivaisissa segmenteissä ei ole substituenttina mitään alkyylihaaraa, jonka pituus on suurempi kuin 2 hiiliatomia, ja n on arvoltaan sellainen, että poly-dimetyylisiloksaanin viskositeetti 38 °C:ssa on 10.000...500.000 cSt.

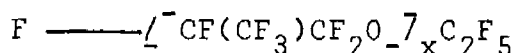
5. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että hiilivetyöljy on isoparafiinia ja että komponentin (A) määrä tässä komponenttien seoksessa on 5...30 paino-%.

6. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että hiilivetyöljynä on alkeeni, ja komponentin (A) määrä mainitussa seoksessa on 5...30 paino-%.
7. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että mainittuna hiilivetyöljynä on nafteeni ja komponentin (A) määrä mainitussa seoksessa on 5...30 paino-%.
8. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että hiilivetyöljyt (B) ovat sellaisten hiilivetyjen tyydytettyjä tai tyydyttämättömiä sekapolymeraatteja, jotka hiilivedyt on valittu 2, 3 tai 4 hiiliatomia sisältävien alkeenien joukosta.
9. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että hiilivetyöljyt (B) ovat propyleenin ja isobutyleenin tyydytettyjä tai tyydyttämättömiä sekapolymeraatteja.
10. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että hiilivetyöljyt (B) ovat propyleenin tyydytettyjä tai tyydyttämättömiä polymeraatteja.
11. Patenttivaatimuksen 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kulumista estävä lisäaine (C) on (1) tiofosfaatin metallisuola, jossa M on sinkki, ja R', R'', R''', R'''' ovat alkyyliryhmiä, joissa on enintään 18 hiiliatomia, ja komponentin (C) määrä on <sup>sellainen</sup> ~~konsentraatioiden rajoissa, jotka vastaavat sinkin~~ <sup>että sinkkimäärä on</sup> noin 0,02 <sup>0,5</sup> paino-% ~~suuruista määrää seoksen kokonaispainosta noin 0,5 paino-% suuruiseen määrään.~~
12. Patenttivaatimuksen 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kulumista estävä lisäaine (C) on (2) tiokarbamaatin metallisuola, jossa R', R'', R''', R'''' ovat alkyyliryhmiä, joissa on enintään 18 hiiliatomia, ja komponentin (C) määrä on sellainen, että M:n määrä on noin 0,02...0,5 paino-% seoksen koko painosta.
13. Patenttivaatimuksen 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kulumista estävä lisäaine (C) on (3) kuminahapon ester, jossa R'' on alkyyliryhmä, jossa on enintään 10 hiiliatomia, ja komponentin (C) määrä on noin 0,1...noin 2 paino-% koko seoksen painosta.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että R'"" on isobutyyliryhmä.

15. Patenttivaatimuksen 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että x on arvoltaan sellainen, että perfluorialkyyli-polyeetterin keskimääräinen molekyylipaino on noin 2000...5500, ja komponentin (D) määrä on noin 5...noin 10 miljoonasosaa koko seoksen painosta.

16. Patenttivaatimuksen 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi pienehkön määrän vaahdonmuodostuksen esto-  
aineena (D) seuraavan kaavan mukaista perfluorialkyyli-polyeetteriä



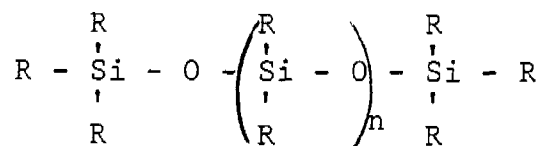
jossa kaavassa x on arvoltaan sellainen, että perfluorialkyyliipoly-  
eetterin keskimääräinen molekyylipaino on noin 2000...7000 ja että  
komponentin (D) määrä seoksessa on noin 1...noin 500 miljoonasosaa  
koko seoksen painosta.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että x on arvoltaan sellainen, että perfluorialkyyllipolyeetterin keskimääräinen molekyylipaino on noin 2000...5500 ja että komponentin (D) määrä seoksessa on noin 5...noin 100 miljoonasosaa koko seoksen painosta.

## Patentkrav

1. Smörjoljeblandning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av en homogen blandning av

(A) 1...50 vikts-% av poly-dimetylsiloxan med den allmänna formeln



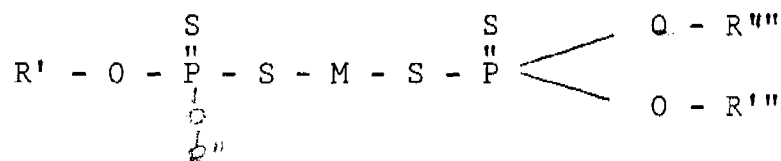
i vilken formel R är en metylgrupp i väsentligen alla fall och n har ett sådant värde, att poly-dimetylsiloxanens medelviskositet vid 38 °C är <sup>melan</sup> 10.000 cSt och 1.000.000 cSt, och resten av nämnda blandning består av

(B) en kolväteolja med en viskositet som är mindre än 40.000 cSt vid

-54 °C on en flampunkt högre än 79 °C, vilken kolväteolja utgörs av minst en olja som är vald ur gruppen som består av (a) alkener, (b) isoparaffiner och (c) naftener med en enda ring, som har många alkylsubstituent, varvid i fallen (a) och (b) den längsta kolkedjan och i fallet (c) varje alkylsubstituent, där den lägsta kolkedjan har mera än 5 kolatomer, har ett flertal substituentalkylgrenar, och dess förgrenade metylhomolog har en löslighetsparameter om mindre än 7,84, och nämnda substituentalkylgrenar med 4 eller flere kolatomer i sig själv är förgrenade, och minst 50% av nämnda substituentalkylgrenar är bundna vid sådana kolatomer i den längsta kolatomkedjan, som är omedelbart närliggande eller åtskild av endast en kolatom, och att den dessutom eventuellt innehåller en liten mängd slitning motverkande tillsatsämne (C) och/eller skumningsförhindrande tillsatsämne (D).

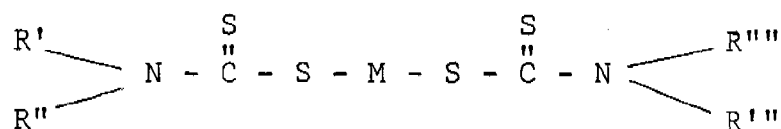
2. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av, att det slitning motverkande tillsatsämnet (C) är valt ur gruppen som består av

1) metallsalter av tiofosfater med formeln



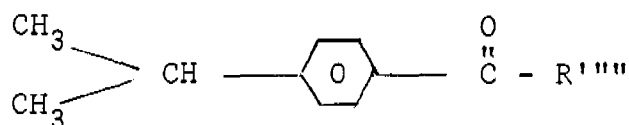
där R', R'', R''' och R'''' är valda bland alkyl- och arylgrupperna, och M är kadmium, bly eller sink,

2) metallsalter av tiokarbamater med formeln



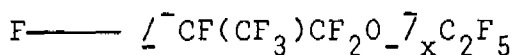
i vilken formel R', R'', R''' och R'''' är valda bland alkyl- och arylgrupperna och M är antimon eller kadmium, och

3) estrar av 4-isopropylbenzoesyra, allmänt känd som kumminsyra, med formeln



där R'''' är en alkylgrupp, varvid mängden av komponenten (C) är tillräckligt stor för att ge blandningen förslitning motverkande egenskaper.

3. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av,  
att det skumning motverkande medlet (D) är perfluoralkylpolyeter



där x har ett sådant värde, att perfluoralkylpolyetern får en medelmolekylvikt mellan ca 2000 och 7000, varvid mängden av (D) i nämnda blandning är från ca 1...ca 500 miljondelar av blandningens totalvikt.

4. Blandning enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d av, att de längsta lineära segmenten i kolväteoljan inte har några substituentalkylgrenar vilkas längd överskrider 2 kolatomer, och där n har ett sådant värde, att polydimetylsiloxanens viskositet vid 38 °C är mellan 10.000 och 500.000 cSt.

5. Blandning enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d av, att nämnda kolväteolja är isoparafin, och mängden av komponenten (A) i nämnda blandning av komponenter är mellan 5 och 30 vikt-%.

6. Blandning enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d av, att nämnda kolväteolja är alken, och mängden av komponenten (A) i nämnda blandning av komponenter är mellan 5 och 30 viktsg-%.

7. Blandning enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d av, att nämnda kolväteolja är naften/ och mängden av komponenten (A) i nämnda blandning av komponenter är mellan 5 och 30 viktsg-%.

8. Blandning enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d av, att kolväteoljorna (B) är mättade eller omättade kopolymerat av kolväten, valda ur gruppen som består av alkener med 2, 3 och 4 kolatomer.

9. Blandning enligt patentkravet 1, 2 och 3, k ä n n e t e c k n a d  
av, att kolväteoljorna (B) är mättade eller omättade kopolymerat av  
propylen och isobutylen.

10. Blandning enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a  
av, att kolväteoljorna (B) är mättade eller omättade polymerat av  
propylen.

11. Blandning enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d av, att det slitning motverkande tillsatsämnet (C) är (1) ett metallsalt av tiosulfat, där M är zink och R', R'', R''' är alkylgrupper med högst 18 kolatomer, och där mängden av komponenten (C) är sådant att zinkmängden är ca 0,02...0,5% av blandningens totalvikt.

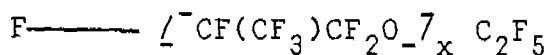
12. Blandning enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d av, att det slitning motverkande tillsatsämnet (C) är (2) ett metallsalt av tiokarbamat, där R', R'', R''', R'''' är alkylgrupper med högst 18 kolatomer, och mängden av komponenten (C) är sådan, att M utgör ca 0,02.. 0,5 vikts-% av blandningens totalvikt.

13. Blandning enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d av, att det slitning motverkande tillsatsämnet (C) är (3) en ester av kumminsyra, där R<sup>1</sup> är en alkylgrupp med högst 10 kolatomer, och mängden av (C) är mellan ca 0,1 och ca 2 vikts-% av blandningens totalvikt.

14. Blandning enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d av,  
att R'"" är en isobutylgrupp.

15. Blandning enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d av, att x har ett värde, som ger för perfluoralkylpolyetern en medelmolekylvik om ca 2000...5500 och mängden av komponenten (D) är ca 5...ca 10 miljo delar av blandningens totalvikt.

16. Blandning enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d av, att den dessutom som skumning motverkande medel <sup>(D2)</sup> innehåller en liten mängd perfluoralkylpolyeter med formeln



där x har ett värde som ger för perfluoralkylpolyetern en medelmolekylvikt om ca 2000...7000 och där mängden av komponenten (D) i blandningen: utgör ca 1...ca 500 miljondelar av blandningens totalvikt.

17. Blandning enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a d därav, att x har ett värde som ger för perfluoralkylpolyetern en medelmolekylvikt från ca 2000 till ca 5500 och där mängden av komponenten (D) i blandningen är ca 5...ca 100 miljonddelar av blandningens totalvikt.