

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 894232 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **894232**

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

C10M169/06

C10M145/22

C10M117/00

C10M113/10

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **07.09.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.09.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **09.03.1990**

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

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

08.09.1988 US 241655

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Exxon Research and Engineering Company, P.O. Box 390, Florham Park, NJ 07932-0390, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Brown, Terrance O'Dell, Canada, KANADA, (CA)

2 •Slack, David Anthony, Canada, KANADA, (CA)

3 •Alexander, A. Gordon, Canada, KANADA, (CA)

4 •Moran, Lyle Edwin, Canada, KANADA, (CA)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Voiteluseos

Smörjblandning

Voiteluainekoostumus

Tämä keksintö liittyy voiteluainekoostumukseen, jolla on parannetut alhaisen ja korkean lämpötilan ominaisuudet, sen valmistusmenetelmään ja sen käyttöön erityisesti avointen hammasvaihteistojen voiteluaineena.

Voiteluainekoostumuksia käytetään jatkuvasti sovellutuksissa, jotka vaativat tyydyttäviä ominaisuuksia sekä äärimmäisen kuumissa että kylmissä lämpötiloissa. Esimerkkeihin tällaisista sovellutuksista kuuluu kaivoskauhureiden hammasvaihteet, kuulamylyjen suuret avoimet hammasrattaistot ja vastaavat. Tämän tyyppisen tuotteen käyttäjien suurimpana valituksen aiheena on, että se tulee alhaisemmissa lämpötiloissa sangen hauraaksi ja pyrkii korkeammassa lämpötiloissa "valumaan pois".

Tämän ongelman korjaamiseksi on ehdotettu erilaisten lisäaineiden yhdistelmiä. Esimerkiksi U.S. patentissa no 3,705,853 osoitetaan voiteluainekoostumus, joka koostuu voitelyöljystä, sakeuttajasta ja etyleenin terpolymeeristä, jonka sulaindeksi on alueell 0,5 - 200. Vaikka mukana voi olla viskositeetti-indeksiin vaikuttavia aineita, ei siinä ole mainittu rasvan sisältävän etyleenikopolymeeriä (katso myös U.S. patenttia no 3,904,534).

Etyleenikopolymeeriä on kuitenkin sisällytetty lukuisiin voiteluainekoostumuksiin. Esimerkiksi U.S. patentti no 4,115,343 osoittaa, että organosiloksaanipolymeerien vaahdotamisenestotaipumuksia mineraaliöljyissä voidaan parantaa lisäämällä dispersioon etyleeni-vinyyliaasetatikopolymeeriä (EVA). Toisena esimerkkinä osoittaa U.S. patentti no 3,250,714 EVA:n olevan mineraaliöljyjen viskositettti-indeksin parantajan. Mitään polymeerin sulaindeksiä koskevaa mainintaa ei kuitenkaan ole esitetty. U.S. patentissa no 3,947,368 on vahapitoisissa voiteluöljyissä käytetty sulain-

deksin 5 - 580 omaavaa EVA:a jähmettymispisteen alentajana. Mitään mainintaa sakeuttajan mukanaolosta ei kuitenkaan ole esitetty.

- 5 Siksi mikään näistä kirjallisuusviiteistä ei osoita tai ehdota voiteluainekoostumusta, jolla on jäljempänä kuvatun koostumuksen erinomainen koossapysymiskyky alhaisessa lämpötilassa ja tarttuvuus korkeassa lämpötilassa. Vielä eritysemmin se on voiteluainekoostumus, joka koostuu (1) voiteluöljystä, (2) sakeuttajasta, (3) viskositettti-indeksin parantajasta ja etyleenin kopolymeeristä yhdessä ainakin yhden yhdisteen kanssa, joka on valittu vinyyliasetaatin, alkyliakrylaatin tai alkyylimetakrylaatin käsittävistä ryhmästä, jolla on havaittu olevan sekä erinomainen tarttuvuus korkeassa lämpötilassa että erinomainen koossapysyvyys alhaisessa lämpötilassa. Tässä keksinnössä käytetyllä etyleenikopolymeerillä on oltava vähintään noin 40 g/min oleva sulaindeksi, ja sen tulisi sisältää noin 10 - 40 p-% vinyyliasetaattia, alkyliakrylaattia tai alkyylimetakrylaattia. Sulaindeksin tulisi edullisimmin olla välillä noin 40 ja noin 10 000, vielä edullisemmin välillä noin 40 ja noin 5 000 ja kaikkein edullisimmin välillä noin 40 ja noin 2 500 g/min.
- 10
- 15
- 20
- 25 Toisessa suoritusmuodossaan kohdistuu keksintö menetelmään lisätä voiteluainekoostumuksen koossapysyvyyttä alle noin -20 °C:n lämpötiloissa ja lisätä sen tarttuvuutta yli noin +20 °C:n lämpötiloissa.
- 30 Tämän keksinnön oleelliset aineosat ovat voiteluöljy, sakeuttaja, viskositettti-indeksin parantaja ja etyleenikopolymeeri yhdessä ainakin yhden, vinyyliasetaatin, alkyliakrylaatin ja alkyylimetakrylaatin käsittävistä ryhmästä valitun yhdisteen kanssa.
- 35 Tämän keksinnön koostumuksen valmistukseen voidaan käyttää

laajaa valikoimaa voiteluöljyjä. Tämän mukaisesti voi perusvoiteluöljy olla mikä tahansa tavallisesti käytetyistä mineraaliöljyistä, synteettisistä hiilivetyöljyistä tai synteettisistä esteriöljyistä. Yleensä on voiteluöljyn viskositeetti alueella noin 5 - noin 10 000 senttistokea, vaikka tyypilliset sovellutukset vaativat öljyä, jonka viskositeetti ulottuu noin 10:stä noin 1 000:een senttistokeen 40 °C:ssa. Voiteluainekoostumuksen valmistuksessa käytetyn mineraalivoiteluöljyn perusraaka-aineet voivat olla mitä tahansa tavanomaisesti puhdistettuja paraffiinisista, nafteenisista ja sekoitetuista perusraakaöljyistä saatuja perusöljyjä. Synteettisiin voiteluöljyihin joita voidaan käyttää kuuluu kaksiemäksisten happojen esterit, kuten di-2-etyyliheksyyli-sebasaatti, glykolin esterit, kuten tetraetyleeniglykolin C13-oksohappodiesteri, tai kompleksiesterit, kuten 1 moolista sebasiinihappoa, 2 moolista tetraetyleeniglykolia ja 2 moolista 2-etyyliheksanoinihappoa muodostettu esteri. Muihin synteettisiin öljyihin joita voidaan käyttää, kuuluvat synteettiset hiilivedyt, kuten polyalfaolefiinit; alkyylibenseenit (esim. benseenin tetrapropyleenillä alkyloinnin alkylaattipohjat, tai etyleeni- tai propyleenisilikoniöljyjen kopolymeerit, esim. etyyli-fenyylipolysiloksaanit, metyyli-polysiloksaanit jne.); polyglykoliöljyt, (esim. jotka on saatu kondensoimalla butyylialkoholia propyleenioksidilla); ja karbonaattiesterit (esim. tuote, joka on saatu reagoittamalla C₈-oksoalkoholia etyylikarbonaatin kanssa muodostamaan puoliesteri, jota seuraa jälkimmäisen reaktio tetraetyleeniglykolin kanssa, jne.). Muihin sopiviin synteettisiin öljyihin kuuluvat polyfenyylietterit, esim. ne, joissa on noin 3 - 7 eetterisidosta ja noin 4 - 8 fenyyli-ryhmää. (Katso U.S. patentti no 3,424,678, sarake 3.) Voiteluainekoostumuksen pääosan muodostaa tavallisesti voiteluöljy. Voiteluöljyn määrä on alueella noin yli 50 p-% - noin 90 p-%, edullisemmin noin 70 - noin 85 p-% voiteluainekoostumuksesta.

Voiteluainekoostumus sisältää myös voiteluöljyyn perusrasvan muodostamiseksi dispergoidun sakeuttimen. Käytetty tietty sakeutin ei kuitenkaan ole kriittinen ja se voi vaihdella laajasti. Sakeutin voi perustua esimerkiksi alumiini-,
5 barium-, kalsium-, litium- tai natriumsaippuoihin, tai niiden komplekseihin. Saippuasakeuttimet voivat olla saatuja laajasta valikoimasta eläinöljyjä, kasviöljyjä ja rasvoja kuin myös niistä saatuja rasvahappoja. Nämä aineet ovat sinänsä hyvin tunnettuja ja kuvattu esimerkiksi C. J. Boner-
10 'in julkaisussa *Manufacture and Application of Lubricating Greases*, luku 4, Robert E. Krieger Publishing Company Inc., New York (1971). Voidaan käyttää nokea, piidioksidia, savia kuin myös värejä, polyureoita ja muita orgaanisia sakeuttimia. Voidaan myös käyttää pyrrolidonipohjaisia sakeuttimia.
15 Ensisijaiset sakeuttimet pohjautuvat saveen, pyrrolidoniin, alumiinisaippuaan, bariumsaippuaan, kalsiumsaippuaan, litiumsaippuaan, natriumsaippuaan tai näiden saippuoiden komplekseihin. Erityisen edulliset saippuat perustuvat litiumsaippuaan, kalsiumsaippuaan, alumiinisaippuaan, niiden
20 komplekseihin tai niiden seoksiin. Vielä edullisemmat sakeuttimet perustuvat litiumsaippuaan, kalsiumsaippuaan, niiden komplekseihin tai niiden seoksiin. Kaikkein edullisin on litium- tai litiumkompleksisakeutin, johon sisältyy 12 -
24 (edullisimmin 16-20) hiiliatomia sisältävä hydroksirasvahappo. Edullinen hydroksirasvahappo on hydroksisteariini-
25 happo (esim. 9-hydroksi- tai 10-hydroksisteariinihappo), joista edullisin on 12-hydroksisteariinihappo (katso U. S. patentti no 3,929,651, jonka sisältö sisällytetään tähän viitteeksi). Sakeuttimen määrä voiteluainekoostumuksessa
30 on tyypillisesti alueella noin 1 - noin 15 p-%. Useimpia käyttötarkoituksia varten on koostumuksessa sakeuttajaa välillä noin 1 - 10 p-%, edullisemmin välillä noin 2 - 5 p-%.

35 Voiteluainekoostumuksessa on mukana myös viskositeettiindeksi parantajaa. Viskositeetin muuttajat ovat pitkäket-

juisia, tavallisesti suurimolekyyllipainoisia polymeerejä (mukaanlukien polyesterit, jotka antavat voiteluainekoostumukselle alhaisen ja korkean lämpötilan toimivuuden sal-
 lien niiden säilyä suhteellisen viskoosisina kohotetuissa
 5 lämpötiloissa ja juoksevina alhaisissa lämpötiloissa). Viskoosisuuden muuttajat voidaan johdannaistaa sisältämään myös muita ominaisuuksia tai toimintoja, kuten lisäämällä niihin dispergoivia ominaisuuksia. Tässä keksinnössä käyt-
 tökelpoisten viskoosisuutta muuttavien polymeerien lukukes-
 10 kimääräiset molekyylipainot ovat noin 300 - noin 10^6 , edullisemmin noin 500 - 10^4 , ja vielä edullisemmin noin 1 000 - 2 000. Viskositetti-indeksin parantajan määrä voiteluainekoostumuksessa vaihtelee riippuen käytetystä erityisestä viskositeetti-indeksi parantajasta, sen molekyylipainosta
 15 ja vastaavasta. Voiteluainekoostumuksessa on kuitenkin tyypillisesti noin 5 - noin 40 p-% (edullisemmin noin 10 - noin 30 p-%) viskositettti-indeksin parantajaa. Sopivat VI:n parantajat voivat perustua hiilivetypolymeereihin, polyestereihin, tai niiden seoksiin. Esimerkkeihin sopivista VI:n
 20 hiilivetypolymeeriparantajista kuuluu yksi tai kaksi C_2 - C_{30} -monomeerien homopolymeerit ja kopolymeerit (esim. C_2 - C_8 -olefiinit, mukaanlukien sekä alfaolefiinit että sisäiset polymeerit, jotka voivat olla suoria tai haaroittuneita, alifaattisia, aromaattisia, alkyyliaromaattisia, sykoali-
 25 faattisia ja vastaavia). VI:n parantaja on usein isobutyleenin polymeeri tai etyleenin, propyleenin, buteenin tai isobuteenin polymeeri yhdessä C_3 - C_{30} -olefiinin kanssa. Edullisia ovat isobutyleenin polymeeri tai buteenin ja isobutyleenin kopolymeeri, jolloin erityisen edullinen on isobutyleenin polymeeri. Muihin polymeereihin joita voidaan
 30 käyttää kuuluu C_6 ja korkeampien alfaolefiinien homopolymeerit ja kopolymeerit; ataktinen polypropyleeni; styreenin hydratatut polymeerit, kopolymeerit ja terpolymeerit (esim. isopreenin ja/tai butedieenin ja niiden hydrattujen johdan-
 35 naisten kanssa). Polymeerin molekyylipaino voi olla alennettu plastisoinnilla, suulakepuristuksella, hapetuksella,

lämpödegradiaatiolla jne., ja se voi sisältää happea.

Sopiviin VI:n parantajiin kuuluvat myös VI:tä parantavat polyesterit, jotka ovat tavallisesti etyleenisesti tyydyttämättömien C₃ - C₈-mono- ja dikarboksyylihappojen, kuten metakryyli- ja dikarboksyylihappojen, maleiinihapon, maleiinihappoanhydridin, fumaarihapon jne. estereiden polymeerejä. Esimerkkeihin tyydyttämättömistä estereistä joita voidaan käyttää kuuluvat ainakin 1 hiiliatomin ja edullisemmin 12 - 20 hiiliatomia sisältävät alifaattisesti tyydytetyt monoalkoholit, kuten desyyliakrylaatti, lauryyliakrylaatti, stearyyliakrylaatti, desyyli- ja stearyylimetakrylaatti, diamyylifumaraatti, setyyli- ja stearyylimetakrylaatti ja vastaavat sekä niiden seokset. Muihin estereihin kuuluvat C₂ - C₂₂-rasva- tai monokarboksyylihappojen vinyylialkoholiesterit, kuten vinyyliaasetatti, vinyylilauraatti, vinyylistearaatti ja vastaavat sekä niiden seokset. C₂ - C₂₂-rasva- tai monokarboksyylihapot ovat edullisimmin tyydytettyjä. Voidaan myös käyttää vinyylialkoholin estereiden kopolymeerejä yhdessä tyydyttämättömien happoestereiden kanssa, kuten vinyyliaasetattia dialkyylifumaraattien kanssa.

Voiteluainekoostumus sisältää myös etyleenin kopolymeerin yhdessä ainakin yhden, vinyyliaasetatin, alkyyliaasetatin tai alkyylimetakrylaatin käsittävistä ryhmästä valitun yhdisteen kanssa. Ensisijainen etyleenikopolymeeri on vinyyliaasetatti. Polymeerin sulaindeksi on oltava vähintään 40 g/10 min ja sen kopolymeeripitoisuuden tulisi olla noin 10 - noin 40 p-%, edullisemmin noin 10 - noin 30 p-%. Sulaindeksi alueen tulisi edullisemmin olla noin 40 - noin 10 000, vielä edullisemmin noin 40 - noin 5 000 ja kaikkein edullisimmin noin 40 - noin 2 500 g/10 min. Lisätyn kopolymeerin määrän tulisi olla alueella noin 1 - noin 20 p-% (edullisemmin noin 1 - noin 10 p-%) koko koostumuksen painosta laskettuna.

Käytetyt erityiset VI:n parantajat ja polymeerit ovat eri kemikaalien myyjien varastoista helposti saatavia. Siksi niiden valmistysmenetelmät ovat ammattimiehelle hyvin tunnettuja.

5

Voiteluainekoostumus voi myös sisältää pieniä määriä täydentäviä lisäaineita, joihin kuuluu, olematta niihin rajoitunut, korroosionestoaineet, kulumisenestoaineet äärimmäisessä paineessa, tippumispisteen alentajat, tahmeuttajaineet, hapetuksenestoaineet, värit ja vastaavat, joita on silsällytetty eritystarkoituksia varten. Näiden aineiden kokonaismäärä ulottuu tyypillisesti noi 2 p-%:sta noin 5 p-%:iin koko voiteluainekoostumuksen painosta laskettuna.

10

Lisäksi voi koostumuksessa olla mukana kiinteitä voiteluaineita, kuten molybdeenisulfidia ja grafiittia - molybdeenisulfidia tyypillisesti noin 1 p-%:sta noin 5 p-%:iin (edullisemmin noin 1 - noin 3 p-%), ja grafiittia noin 3 - noin 15 p-% (edullisemmin noin 6 - noin 12 p-%).

15

20

Voiteluainekoostumukseen voidaan lisätä ohentimena yhtä tai useampaa liuotinta (tyypillisesti noin 10 - 40 p-%) parantamaan sen annosteluominaisuuksia. Sopiviin liuottimiin kuuluvat puhtaat hiilivetyliuottimet, sekoitetut hiilivetyliuottimet, klooratut hiilivetyliuottimet tai niiden seokset, joiden kiehumispiste normaalipaineessa on välillä noin 30 °C ja noin 300 °C.

25

Sopiviin puhtaisiin hiilivetyliuottimiin kuuluu tolueni, ortoksyleeni, metaksyleeni, mesityleeni, etyylibenseeni, butyylibenseeni, heksaani, heptaani, oktaani, iso-oktaani jne tai niiden seokset. Näiden liuottimien kiinteytymis- (tai sulamis-)piste on tyypillisesti on tavallisesti alle -25 ° (edullisemmin alle -40 °C).

30

35

Sopiviin sekoitettuihin hiilivetyliuottimiinn kuuluu kerosiini, varsoli, nafta jne tai niiden seokset. Näiden liuot-

timien jähmettymispiste on tyypillisesti alle - 25 °C, edullisemmin alle -40 °C.

5 Sopiviin kloorattuihin hiilivetyliuottimiin kuuluu n-pro-
pyylikloridi, isopropyylikloridi, n-butyylimikloridi, isobu-
tyylimikloridi, sekundäärinen butyylimikloridi, pentyylimikloridi,
heksyylimikloridi, trikloorimetaani, 1,1-dikloorietaani, 1,2-
dikloorietaani, trikloorietyleeni, klooribenseeni jne ja
10 niiden seokset, jolloin erityisen edullinen on 1,1,1-trik-
loorietaani.

Tämän keksinnön voiteluainekoostumus valmistetaan taval-
lisesti dispergoimalla tai sekoittamalla voiteluöljyyn ensin
sakeutinta noin 1 - noin 8 tuntia tai kauemmin (parhaiten
15 noin 1 - noin 4 tuntia), jota seuraa lämmitys kohotetussa
lämpötilassa (esim. noin 60 °C:sta noin 260 °C:een riipuen
kulloinkin käytetystä erityisestä sakeuttajasta), kunnes
seos sakenee. Sen jälkeen seos jäädytetään huoneenlämpöön
(tyypillisesti noin 25 °C:een), jonka aikana lisätään VI:n
20 parantaja, etyleenikopolymeeri ja muut lisäaineet. Vaikkakin
VI:n parantaja ja etyleenikopolymeeri voidaan lisätä yhdessä
tai missä järjestyksessä tahansa, on edullista että ne
lisätään jäljempänä kuvatulla tavalla, jotta saataisiin
halutut alhaisen ja korkean lämpötilan ominaisuudet omaava
25 voiteluainekoostumus.

Seosta jäädytettäessä on edullista lisätä etyleenikopoly-
meeri (esim. EVA) noin 120 °C:een ja noin 180 °C:een väli-
sissä lämpötilassa. Vaikka etyleenikopolymeeri voidaankin
30 lisätä tämän lämpötila-alueen ulkopuolella, pyrkii kopoly-
meeri yhtymään alemmissa lämpötiloissa eikä dispergoitu
seokseen sopivasti. Korkeammassa lämpötiloissa voi kopoly-
meeri olla termisesti epästabiili. VI:n parantaja lisätään
parhaiten noin 80 °C:n ja noin 190 °C:een välisessä lämpö-
35 tilassa. Myös voiteluöljylisiä voidaan lisätä jälkimmäisellä
lämpötila-alueella halutun kiinteyden ja öljyn viskosimet-

- risten ominaisuuksien saavuttamiseksi. Muut lisäaineet (kuten aiemmin mainitut kiinteät voiteluaineet ja täydentävät lisäaineet) lisätään tavallisesti noin 50 °C:een ja noin 100 °C:een välisessä lämpötilassa. Lopuksi lisätään seokseen huoneenlämmön ja noin 50 °C:een välisessä lämpötilassa liuotin tuottamaan vaadittu annosteltavuus. Liuottilisäykselle ovat edullisimpia alhaisemmat lämpötilat ylimääräisen haihtumisen välttämiseksi.
- 10 Voiteluainekoostumuksen aineosat voidaan sekoittaa, yhdistää tai jauhaa yhteen millä tahansa ammattimiehen helposti valitsemalla tavalla. Sopiviin keinoihin kuuluu ulkopuoliset sekoittimet, valssit, sisäpuoliset sekoittimet, Banburysekoittimet, ruuvi-suulakepuristimet, ruuvusekoittimet, kolloidimyllyt, homogenisattorit ja vastaavat.

Tämän keksinnön voiteluainekoostumusta voidaan käyttää tarkoituksenmukaisesti oleellisesti kaikissa käytötarkoituksissa, jotka vaativat hyvää voitelua sekä korkeissa että matalissa lämpötiloissa. Esimerkkeihin tällaisista käytötarkoituksista kuuluu avoimet hammasvaihteistot, rullastot, laakerit, teräsköydet, kaapelit ja vastaavat. Erityisen hyvin seos soveltuu kuitenkin käytettäväksi avoimien hammasvaihteiden voiteluaineena.

25 Tämän keksinnön toinen suoritusmuoto koskee voiteluainekoostumuksen koossapysyvyyden lisäämistä alle noin -20 °C:een lämpötiloissa ja sen tarttuvuuden lisäämistä yli noin +20 °C:een lämpötiloissa, jolloin seos sisältää

- 30 (a) voiteluölyä,
 (b) sakeuttajaa, ja
 (c) VI:n parantajaa,

jolloin menetelmä käsittää jonkin etyleenikopolymeerin lisäämisen seokseen yhdessä ainakin yhden yhdisteen kanssa, joka on valittu vinyylisetaatin, alkyyliaakrylaatin tai alkyylimetakrylaatin muodostamasta ryhmästä, ja jonka sulain-

deksi on vähintään noin 40 g/10 min (edullisemmin noin 40 -
noin 10 000, vielä edullisemmin noin 40 - noin 5 000, ja
kaikkein edullisimmin noin 40 - noin 2 500 g/10 min), ja
seoksen vinyyliasettaatti-, alkyliakrylaatti- tai
5 alkyylimetakrylaattipitoisuus on välillä noin 10 ja noin
40 p-%, edullisemmin välillä noin 10 ja noin 30 p-%.

Tämä keksintö käy ymmärrettävämmäksi viitaten oheisiin
esimerkkeihin, joita ei ole tarkoitettu rajoittamaan oheen-
10 liitettyjen patenttivaatimusten piiriä.

Esimerkki 1 Perusrasvaseoksen valmistus.

Perusrasvaseos valmistettiin Hobart'in sekoituslaitteessa.
Avoin sekoitusastia oli varustettu lämmityskierukalla ja
15 lämpöeristyksellä. Astiaan panostettiin 300 g hydroksisteaa-
riinihappoa ja 915 g 100 SUS (30 °C:ssa) hydrauskäsiteltyä
nafteenista tislettä (saatavan kaupallisesti nimellä Exxon
oil 1502) ja seos lämmitettiin jatkuvasti sekoittaen 70
°C:een. 70 °C:ssa seos neutraloitiin lisäämällä 45 grammaa
20 LiOH.H₂O:ta 150 g:ssa vettä yhden tunnin aikana, jona aikana
lämpötila pidettiin 70 °C:een ja 110 °C:een välillä. Kun
alkalin lisäys oli suoritettu, nostettiin lämpötila 150
°C:een ja pidettiin tässä lämpötilassa kunnes veden poisto
oli suoritettu. Alkalipitoisuus määritettiin happotitrauk-
25 sella olemaan 0,2 massa-% (NaOH-ekvivalenttina ilmoitet-
tuna), joka osoittaa neutraloinnin olevan valmiin. Sitten
seoksen lämpötila nostettiin välille 190 ° ja 200 °C ja
pidettiin tällä alueella noin 30 minuuttia. Tämän keittä-
misen jälkeen seos jäädytettiin sitten noin 120 °C:een
30 lisäämällä samalla 500 g Pennsylvania Resin'ia (2600 SUS 98
°C:ssa) ja 500 g polubuteenia (800 senttistokia 100 °C:ssa),
jota seurasi 345 g:n Penn Resin'in ja 86 g:n polybuteenin
lisäys öljyn halutun viskoosisuuden (noin 1 000 sentti-
stokia 40 °C:ssa) saavuttamiseksi. Sitten lisättiin lisää
35 öljyä (3 000 g) kuudessa 500 g:n erässä, joista jokainen
sisälsi 195 g öljyä 1502, 180 g Penn Resin'ia ja 125 g

polybuteeniaa pehmeämmän rasvakoostumuksen saamiseksi säilyttäen samalla haluttu mineraaliöljyn suhde VI:n parantajaan. Öljyn lisäykset suoritettiin hitaasti erillisen öljyjakeen muodostumisen estämiseksi. Sitten seos laskettiin kerran
 5 Charlotte-kolloidimyllyn läpi. Jauhetun tuotteen kartiotunkeutuma oli 298 mm/10 määritettynä ASTM D217:n mukaan.

Sitten 3 000 g:n tasaerä 298 mm/10 tunkeutumatuotetta palautettiin sekoitusastiaan ja siihen lisättiin kuusi 500 g:n
 10 tasaerää 1502/Penn Resin/polybuteenin seosta. Koska sekoitusastia oli liian pieni sellaisen perusrasvan aikaansaamiseksi jonka kiinteys olisi sopiva, otettiin sekoitusastiasta noin 1 000 g tuotetta ja seokseen lisättiin vielä yksi 500 g:n tasaerä seosta. Tuloksena olevan lopullisen perusrasvan
 15 kiinteys oli ASTM D217:lla määritettynä 367 mm/10 ja sen koostumus oli seuraava:

	Litiumhydroksidi.H ₂ O:a	0,25 p-%
	12-hydroksisteariinihappoa	1,69 p-%
20	100 SUS 37,7 °C:ssa hydraulikäsitel-	
	tyä nafteenista tislettä	38,22 p-%
	Pennsylvania Resinla (2600 SUS 99 °:ssa)	35,31 p-%
	Polybuteenia (800 senttistokia 100 °C:ssa)	24,53 p-%

25 Esimerkeissä 2 ja 3 (jäljempänä) käytetyt voiteluainekoostumukset oli valmistettu tästä perusrasvasta seuraavasti. Noin 400 g perusrasvaa sekoitettiin tarvittavaan määrään jokaista seuraavista kaupallisesti saatavista polymeereistä
 30 125 °C:ssa. Jokaisen 60:lla iskulla työstetyn seoksen kartiotunkeutuma mitattiin sitten ASTM D217:lla.

Taulukko 1

	<u>Polymeeri</u>	<u>Laji</u>	<u>Sulaindeksi</u> <u>g/10 min</u>
5	A	Etyleenivinyyliasettaatti 14 % VA	2500
	B	Etyleenivinyyliasettaatti 28 % VA	2500
	C	Etyleenivinyyliasettaatti 12 % VA	10
10	D	Etyleenivinyyliasettaatti 28 % VA	39
	E	Styreeni-butadieeni-styreeni, 70 % butadieeniä/30 % styreeniä (SBS) mol. paino 160 000	- 20
15	F	Lineaarinen pienitiheyksinen polyetylenei (LLDPE)	20

Tämän jälkeen seokset jäädytettiin ja sekoitettiin trikloorietaanin kanssa lopullisen liuotinpitoisuuden saamiseksi
20 koestetussa seoksessa 25 p-%:ksi.

Esimerkki 2 Eri polymeerien vaikutus koossapysymiseen al--
haisissa lämpötiloissa

Jokaisen esimerkissä 1 valmistetun polymeerillä modifioidun
25 seoksen taipumus painua pohjaan (so. valua) määritettiin
kartiotunkeutumasta. Kartiotunkeutuman määrittämiseksi
täytettiin pyöreä, halkaisijaltaan 90 mm oleva ja 60 mm
syvä astia jokaisen seoksen näytteellä ja pinta tasoitettiin
tarvittaessa spaattelilla. Jokaista näytettä pidettiin 4
30 tuntia -40 °C:N lämpötilassa ja kartiotunkeutuma määritet-
tiin sitten rasvan standarditunkeutumamittarilla, joka on
kuvattu ASTM D217:ssa. Tätä mittausta varten käytettiin
erityistä suorakulmaista, pohjaltaan 62 mm:n mittauskar-
tiota. Tunkeutuma -40 °C:ssa mitattiin 10 sekunnin kuluttua
35 standardikartiolla tavallisessa kokeessa käytetyn 5 sekunnin
asemasta. Mittaus suoritettiin yhden minuutin kuluessa

näytteen pakastekaapista poistamisen jälkeen näytteen turhan lämpenemisen välttämiseksi. Kartiotunkeutuma laskettiin tunkeutumasta $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa käyttäen allaesiettyä kaavaa:

(kartion + varren paino)

5 Kartiotunkeutuma $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa =

$$\pi (\text{tunk. } -40\text{ }^{\circ}\text{C}: \text{ssa}/100)^2$$

Viimeaikaiset kokeet ovat osoittaneet, että kartiotunkeutuman pienemmät kuin noin 80 olevat arvot ovat luonteenomaisia hyvän kiinteyden omaaville voiteluaineille.

10

Jokaisen näytteen kartiotunkeutuma-arvo määritettiin ja tulosten yhteenveto on esitetty taulukossa 2.

15

20

25

30

35

Taulukko 2

		Pitoisuus	X60 Tunk.	Tunk. -40 °C	Myötöraja	
	Polymeeri	MI	p-%	mm/10 min (1)	mm/10 min (2)	g/cm ²
5	A	2500	2	390	60	59
	B	2500	"	378	55	70
	C	10	"	358	60	59
	D	39	"	374	39	39 (3)
	E	-	"	375	53	76
10	F	20	"	355	74	39
	A	2500	6	370	92	25
	B	2500	"	364	51	81
	C	10	"	347	83	30
15	D	39	"	347	29	-
	E	-	"	240	20	532
	F	20	"	(4)	(4)	(4)

(1) Työstetty 60 tunkeutumaiskua ennen liuottimen lisäystä.

20 (2) Lopullisen tuotteen kartiotunkeutuma -40 °C:ssa.

(3) Kahden näytteen tulosten keskiarvo, jotka antoivat tulokset 34 ja 43.

(4) Näytettä ei valmistettu, koska polymeeriä ei saatu dispergoitua perusrasvaan.

25

Taulukon 2 arvot osoittavat, että polymeerejä A-F sisältävillä näytteillä oli hyvä koossapysyvyys -40°C:ssa pitoisuudella 2 p-%. Pitoisuudella 6 p-% oli kuitenkin polymeeriä E sisältävän näytteen koossapysyvyys huono, eikä polymeeriä F sisältävää näytettä voitu valmistaa.

30

35

Esimerkki 3 Eri polymeerien vaikutus tarttuvuuteen korkeassa lämpötilassa

Esimerkissä 1 valmistettujen näytteiden tarttuvuus määritettiin levittämällä 10 g jokaista näytettä erillisille alumiinilevyille. Sitten levyt ripustettiin kiertoilmauniin pystysuoraan asentoon 65 °C:een 24 tunniksi. Jokaisen levyn painonmuutos laskettiin liuottimetttomaan aineeseen perustuen ja pinnan laatu arvioitiin silmämääräisesti. Näiden kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 3.

10

15

20

25

30

35

Taulukko 3

X60 tunk.		Pitois. p-%		mm/10 min		Painohäviö p-% (2)		Paljasta pintaa %	
Ei ole	-	-	-	367	72	80 % palj. alueita			
A	2500	2	2	390	54	Tasainen pinnoitus			
B	2500	"	"	378	48	Tasainen pinnoitus			
C	10	"	"	358	41	20 % palj. alueita			
D	39	"	"	374	40	Tasainen pinnoitus			
E	-	"	"	375	76	60 % palj. alueita			
F	20	"	"	355	40	40 % palj. alueita			
A	2500	6	6	370	69	Tasainen pinnoitus			
B	2500	"	"	364	66	Tasainen pinnoitus			
C	10	"	"	347	63	60 % palj. alueita			

(1) Arvot taulukosta 2.

(2) Painohäviö perustuu trikloorietaanittomaan tuotteeseen.

Taulukon 3 arvot osoittavat, että sulaindeksin 2500 EVA:a (polymeeriä A ja B) sisältävät näytteet suoriutuivat hyvin pitoisuuksilla 2 ja 6 p-% havaittujen painohäviöiden ollessa alueella 48-69 %. Kaikkein tärkeintä oli kuitenkin, että

5 kokeen lopussa jäljelle jäänyt seos muodosti levyille tasaisesti jakautuneen tarttuvan pinnoituksen, jossa ei ollut selviä paljaita kohtia. Polymeeri D:tä (sulaind. 39:n EVA:aa) sisältävät näytteet suoriutuivat myös hyvin pitoisuudella 2 p-%. Molemmat SB 416:ta (polymeeriä E) ja LLDP-

10 E:tä (polymeeriä F) sisältävät näytteet menestyivät huonosti, koeajan lopussa oli nähtävissä suuria paljaita alueita. Täten vain polymeerejä A, B ja D sisältävät voiteluainekoostumukset osoittivat hyvää tarttuvuutta 65 °C:ssa.

15 Taulukkojen 2 ja 3 tiedot osoittavat, että sekä hyvä tarttuvuus korkeissa lämpötiloissa että hyvä koossapysyvyys alhaisissa lämpötiloissa saadaan näytteillä, jotka sisältävät polymeerejä A, B ja D, so etyleenivinyyliasetattikopolymeerejä, joiden sulaindeksi on vähintään noin 40 g/10 min

20 (kaikkein parhaiten noin 40 - noin 2500 g/10 min), ja jotka sisältävät välillä noin 10 - noin 40 p-% (edullisimmin välillä noin 10 - noin 30 p-%) olevia määriä vinyyliasetattia.

25

30

35

Patenttivaatimukset

1. Voiteluainekoostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää
- (a) yli noin 50 - noin 90 paino-% voiteluöljyä,
- (b) noin 1 - noin 15 paino-% sakeuttajaa, joka perustuu
5 alumiinisaippuaan, bariumsaippuaan, kalsiumsaippuaan,
litiumsaippuaan tai niiden komplekseihin,
- (c) noin 5 - noin 40 paino-% viskositeti-indeksin paran-
tajaa, joka on isobutyleenin polymeeri tai etyleenin,
propyleenin, buteenin tai isobutyleenin sekä jonkin C₃-
10 C₃₀-olefiinin muodostama kopolymeeri, ja
- (d) noin 1 - noin 20 paino-% etyleenin ja ainakin yhden
yhdisteen, joka on valittu vinyyliasetaatin, alkyliak-
rylaatin ja alkyylimetakrylaatin käsittävistä ryhmästä,
muodostamaa kopolymeeriä, jolloin kopolymeerin sulain-
15 deksi on vähintään noin 40 g/10 min ja vinyyliasetaat-
ti-, alkyliakrylaatti- tai alkyylimetakrylaattipitoi-
suus on välillä noin 10 - noin 40 paino-%.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** sii-
20 tä, että kopolymeerin (d) sulaindeksi on noin 40 - noin
10 000 g/10 min.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, **tunnettu** sii-
tätä, että kopolymeerin (d) sulaindeksi on noin 40 - noin
25 2 500 g/10 min.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** sii-
tätä, että sakeuttaja perustuu alumiinisaippuaan, kalsiumsaip-
puaan, litiumsaippuaan, niiden komplekseihin tai niiden
30 seoksiin.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, **tunnettu** sii-
tätä, että sakeuttaja perustuu kalsiumsaippuaan, litiumsaippu-
aan, niiden komplekseihin tai niiden seoksiin.
35
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen koostumus, **tunnettu** sii-
tätä, että sakeuttaja on 12 - 24 hiiliatomia sisältävään hydr-

oksirasvahappoon perustuva litiumsaippua tai litiumkomplek-
sisaippua.

- 5 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että hydroksirasvahappo muodostuu hydroksisteariinihaposta.
- 10 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että hydroksisteariinihappo muodostuu 12-hydroksisteariinihaposta.
- 15 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kopolymeeri (d) muodostuu etyleeni-vinyyliasetaatista.
- 20 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kopolymerin (d) vinyyliasetaatipitoisuus on välillä noin 10 - noin 30 paino-%.
- 25 11. Menetelmä voiteluainekoostumuksen koossapysyvyyden lisäämiseksi alle noin -20°C :een lämpötiloissa ja sen tarttuvuuden lisäämiseksi yli noin $+20^{\circ}\text{C}$:een lämpötiloissa, **tunnettu** siitä, että koostumukseen, joka sisältää
- (a) yli noin 50 - noin 90 paino-% voiteluöljyä,
 - 30 (b) noin 5 - noin 15 paino-% sakeuttajaa, ja
 - (c) noin 5 - noin 40 paino-% viskositeetti-indeksin parantajaa,
- yhdistetään noin 1 - noin 20 paino-% etyleenin ja ainakin yhden yhdisteen, joka on valittu vinyyliasetaatin, alkyyliaakrylaatin ja alkyylimetakrylaatin käsittävältä ryhmältä, muodostamaa kopolymeeriä, jonka kopolymerin sulaindeksi on vähintään noin 40 g/10 min ja vinyyliasetatti-, alkyyliaakrylaatti- tai alkyylimetakrylaattipitoisuus on välillä noin 10 - noin 40 paino-%.

