

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 855008 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 855008

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
C10M173/02  
C10M119/24  
C10M119/26

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 17.12.1985

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 17.12.1985

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 25.06.1986

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

24.12.1984 DE P3447421.8

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 •Röhm GmbH**, Kirschenallee, 64293 Darmstadt, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 •Hitzler, Otto**, BRD, SAKSA, (DE)

**2 •Pennewiss, Horst**, BRD, SAKSA, (DE)

**3 •Fröhlich, August**, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Leitzinger Oy**, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

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

**Polymeeriset sakeuttimet nestemäisiin hydraulikkanesteisiin.**

**Polymera förtjockningsmedel för hydraulikvätskor i vätskeform.**

Polymeeriset sakeuttimet nestemäisiin hydrauliiKANesteisiin. -  
Polymera förtjockningsmedel för hydraulikvätskor i vätskeform.

Keksinnön kohteena ovat dialkyyliaminoryhmäpitoisiin estereihin tai akryyli- tai metakryylihapon amideihin pohjautuvat polymeeriset sakeuttimet.

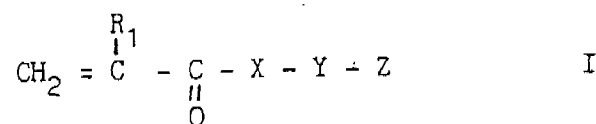
Eri öljykriisit ja maaöljytuotteiden maailmanlaajuinen rakennetilanne aiheuttivat sen, että yhä voimakkaammin etsitään hydrauliiKANesteille vaihtoehtoisia ratkaisuja, jotka riippuvat vähemmän maaöljystä. Tällöin yhä enemmän merkitystä saivat erityisesti vesipohjaiset hydrauliiKANesteet, jotka sisältävät polymeerisiä sakeuttimia. Kehitys kulki erityisesti siihen suuntaan, että kehitettiin runsaasti vettä sisältäviä hydrauliiKANesteitä (High water content hydraulic fluids = HWCF's), so. hydrauliiKANesteitä, joiden vesipitoisuus oli 80 - 95 % (vrt. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 3rd. toim., Vol. 12, s. 712-733, John Wiley, 1980).

Eurooppalaisesta patentista 57 875 tunnetaan sakeuttimia, jotka sisältävät hydrofobisilla ryhmillä varustettuja vesiliukoisia polymeerejä ja veteen dispergoitavaa pinta-aktiivista ainetta, jossa on hydrofobisia ryhmiä, jotka liittyvät polymeerin hydrofobisiin ryhmiin. Vesiliukoisen polymeerin ja dispergointiaineen suhde on mitoitettu siten, että normaaliolosuhteissa veden, joka sisältää 0,5 painoprosenttia sakeutinta, viskositeetti on vähintään kaksinkertainen käsittelemättömään veteen verrattuna.

Tekniikan tason mukaiset, vesipitoisiin järjestelmiin tarkoitetut sakeuttimet eivät kuitenkaan olleet täysin tyydyttäviä. Vesipitoiset hydrauliiKANesteet, erityisesti HWCF-nesteet, sisältävät polymeeristen sakeuttimien lisäksi yleensä vielä korroosionsuoja-aineita, kulumiselta suojaavia lisäaineita,

antioksidantteja, tensidejä jne. Ongelmia tuottaa usein toisaalta polymeeristen sakeuttimien ja toisaalta tavanomaisten lisien (pakettien) puutteellinen yhteensopivuus. Epätyydyttävää oli lisäksi se, että polymeeristen sakeuttimien kanssa oli yleensä samalla lisättävä näihin sakeuttimiin sovitettuja emulgointi- tai dispergointiaineita. Ongelma on myös usein polymeeristen sakeuttimien epätyydyttävä leikkausstabiilisuus.

Ratkaisuksi havaittiin vesipitoiset hydraulikkaneesteet, jotka sisältävät sakeuttimina polymerisaatteja P, jotka sisältävät 95 - 100 painoprosenttia yhtä tai useampaa vesiliukoista yleiskaavan I mukaista monomeeriä



jossa

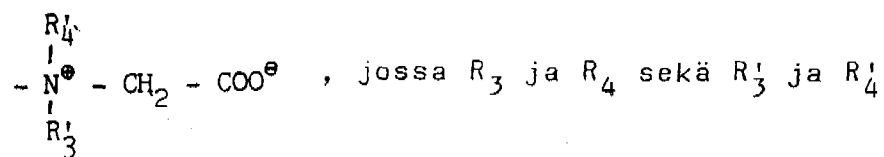
$\text{R}_1$  on vety tai metyyli-ryhmä,

X on -O- tai -N-, jossa  $\text{R}_2$  on vety tai 1-3-hiiliatominen

alkyyli-ryhmä,

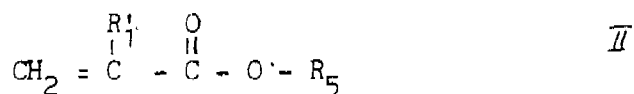
Y on yksi, mahdollisesti  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -alkyyli-ryhmällä tai hydroksyyli-ryhmällä substituoitu alkyleeniryhmä, jossa on ketjussa 2 - 3 hiiliatomiä, ja

Z on ryhmä  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NR}_3\text{R}_4$  tai ryhmä



tarkoittavat toisistaan riippumatta 1-4-hiiliatomisia alkyyli-ryhmiä tai muodostavat keskenään, mahdollisesti ottamalla mukaan vielä yksi typpi- tai happiatomi, viisi- tai kuusi-jäsenisen heterosyklin, ja

0 - 5 painoprosenttia yleiskaavan II mukaisia monomeerejä



jossa  $\text{R}_1$  on vety tai metyyli ja  $\text{R}_5$  on 6-18-hiiliatominen alkyyliryhmä,

jolloin polymerisaattien P keskimääräiset moolimassat (painojen keskiarvot)  $\bar{M}$  ovat välillä 50 000 ja 300 000, parhaiten välillä 100 000 ja 200 000. Edelleen tulee vesiliuoksen, joka sisältää 10 painoprosenttia polymerisaattia P, viskositeetin olla  $\leq 25 \text{ mm}^2/\text{s}$   $40^\circ\text{C}$ :ssa. Erityisen hyvinä pidetään polymerisaatteja P, joissa kaavan I mukaiset monomeerit on muodostettu akryyli- tai metakryylihapon dialkyyliaminoalkyyliamideista. Erityisesti mainittakoon N,N-dimetyyli- ja dietyyliaminoalkyyliyhdisteet, kuten esimerkiksi N,N-dimetyyliaminoetyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi ja erityisesti N,N-dimetyyliaminopropyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi sekä N,N-dimetyyli-N-(2-akrylaatti- tai metakryloyyli)-oksietyyli)-aminoetikkahappobetaini.

Kaavan I mukaisina monomeereinä tulevat erityisesti kysymykseen  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ -hiiliatomisten alkanolien esterit. Mainittakoon esimerkiksi  $\text{C}_{10}$ -alkoholien esterit, erityisesti isodekyyli-metakrylaatti.

Keksinnön mukaisesti käyttökelpoisten polymerisaattien P molekyylipainoalueen säilyminen varmistetaan käyttämällä tert.-alkyyli-merkaptoyhdisteiden tyyppisiä säätöaineita. Lisä-säätövaikutus perustuu yleensä lisättyyn isopropanoliin, mikäli polymeroidaan liuoksessa.

Polymerisaatin P valmistus voi siten tapahtua radikaali-polymeroimalla yleiskaavan I ja II mukaiset monomeerit sellaisenaan tai vesipitoisessa tai vesi-alkoholipitoisessa liuoksessa, tavallisesti lisäämällä 0,1 - 1 painoprosenttia (laskettuna monomeereistä) radikaaleja muodostavia initiaattoreita, erityisesti peroksidi-initiaattoreita, kuten esi-

merkiksi tert.-butyyli-periso-oktoaattia tai tert.-butyyli-perpivalaattia, ja mainittuja tert.-alkyyli-merkaptaanin tyyppisiä säätöaineita, kuten esimerkiksi tert.dodekyyli-merkaptaanina 0,2 - 1 painoprosenttia (laskettuna monomeereistä), ja lämpötiloissa välillä 50 - 100°C.

Mikäli polymerointi tapahtuu yhdisteissä sellaisenaan, voidaan myös käyttää fotopolymerointia lisäämällä herkistimiä tai initiaattoreita, kuten aromaattisia ketoyhdisteitä, esimerkiksi bentsoiinia tai erityisesti bentsoiniieettereitä, kuten esimerkiksi bentsoinietyylieetteriä 0,1 - 1 painoprosenttia (laskettuna monomeereistä) ja mainittuja tert.-alkyyli-merkaptaanin-säätöaineita 0,2 - 1 painoprosenttia.

Valonlähteiksi sopivat esimerkiksi UV-lähteet, kuten jäljennyslamput. Polymerointimenetelmien suhteen voidaan yleensä toimia tekniikan tason mukaisesti. (Vrt. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag, Berlin, 1967).

Polymerisaattien P vesiliukoisuuden vuoksi polymerisaattien teko vesiliuokseksi ei aiheuta ongelmia hydraulikkaneiteiden Hfl valmistuksessa. Keksinnön mukaisten vesipitoisten hydraulikkaneiteiden Hfl polymerisaattien P käyttökonsentraatiot ovat yleensä välillä 6 ja 15 painoprosenttia, parhaiten välillä 6 ja 12 painoprosenttia. Lisäaineiden (pakettien) lisäämistä on pidettävä tekniikan tason mukaisena. Nämä sisältävät tavallisesti dispergointiaineita, kulumisenestoaineita, ruostehiittoreita ja mahdollisesti biosidejä näihin tarkoituksiin tavanomaisina määrinä. Tällaisten lisäainepakettien ainesosiin kuuluvat siten usein sinkkiditiofosfaatti, aminoalkoholit, N-aminoalkyyli-substituentteja sisältävä polyisobutenyyli-sukkinimidi sekä oksietyloidut alkyylifenolit.

Keksinnön mukaisesti käytettyjen polymerisaattien P huomattavana etuna on pidettävä, että ne sopivat yhteen vesipitoisten

hydrauliikkaneesteiden kanssa tavanomaisina määrinä yleensä tavanomaisten kaupallisten lisäaineiden kanssa, so. tavallisten kaupallisten lisäaine-pakettien kanssa, so. ne eivät tavallisesti aiheuta faasien eroamista tai lisäaineen komponenttien eroamista jne.

Keksinnön mukaisesti käytetyille polymerisaateille P on lisäksi tunnusomaista rasitukseen erityisen hyvin sopiva leikkautumiskäyttäytyminen.

Ne eroavat tekniikan tasosta edullisesti siinä suhteessa, että vesifaasiin ei tarvitse lisätä spesifisiä, erityisesti polymerisaattityyppiin sovitettuja emulgaattoreita. Myös määrät, jotka on lisättävä hydrauliikkaneesteisiin Hf1, ovat toisella alalla kuin tekniikan tasossa yleensä. Odottamatonta oli, että käyttöominaisuuksissa voitiin saavuttaa huomattavia parannuksia tekniikan tasosta poikkeavilla toimenpiteillä. Huomionarvoista on esimerkiksi se, että näitä parempia käyttöominaisuuksia ei voida saavuttaa käyttämällä polymeeristen sakeuttimien ainesosina huomattavia määriä akryyliamidia, metakryyliamidia, fumaarihappoamidia jne.

Seuraavat esimerkit selventävät keksintöä. Viskositeetit mitattiin kapillaari-viskositeettimittarilla Ubbelohde'n mukaisesti (vrt. L. Ubbelohde, Zur Viskosimetrie, 7. painos, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, 1965). Leikkausstabiilisuuden määrittämisessä käytettiin "Tyron Mobil-Master P 16-45"-tyyppistä hydrauliikka-hammasrataspumppua (teknilliset arvot: syöttötilavuudet  $14,4 \text{ cm}^3/\text{w}$ ; paine: 70 bar; lämpötila  $48^\circ\text{C}$ ; moottori: vaihtovirtamoottori, teho 4,0 kw, kierrosluku: 1425 kierr./min.).

Koeolosuhteet: HWCF-täyttö keksinnön mukaisesti.

Huuhtelumäärä: 3000 g; koemäärä: 3500 g, virtausnopeus: 15 l/min.;

Ajoaika: 14 tuntia; 50 ml:n näytteet otettiin 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 ja 14 tunnin ajoaikojen jälkeen.

### Esimerkki 1

Seos, joka sisältää 1560 g (97,5 paino-osaa, 9,18 moolia) N-dimetyyliaminopropyylietakryyliamidia, 40 g (2,5 paino-osaa, 0,18 moolia) isodekyylimetakrylaattia ja 8 g (0,5 paino-osaa) tert.-butyyliperpivalaattia, liuotetaan 1200 g:aan isopropanolia ja lisätään 3 tunnin aikana tipottain ja samalla sekoittaen 1200 g:aan 70°C:een kuumennettua isopropanolia N<sub>2</sub>-kaasukehässä. 5 tunnin kuluttua lisätään vielä 4 g peroksidia ja panos polymeroidaan loppuun. Tämän jälkeen liuotin poistetaan tyhjässä. Liuoksen, jonka sisältää 10 % polymerisaattia vedessä, viskositeetti on 8,1 mm<sup>2</sup>/s 40°C:ssa. 10-prosenttisen polymerisaattiliuoksen, joka lisäksi sisältää kaupallista lisäainetta (HWBF-konsentraatti "Gulf IS 905"), viskositeetti on 22 mm<sup>2</sup>/s 40°C:ssa. Tämän liuoksen leikkausstabiilisuus mitataan Tyrone Mobil-Master P16-45-tyyppisessä hammasrataspumpussa (14,4 cm<sup>3</sup>/w) 14 tunnin ajoajan jälkeen 48°C:ssa, 70 barin paineessa, 3,5 litran täyttömäärällä ja 15 l/min. syöttömäärällä. Viskositeetin pieneneminen oli 27,5 %.

### Esimerkki 3<sup>2</sup>

Liuos, joka sisältää 2000 g (11,76 moolia) N-dimetyyliaminopropyylietakryyliamidia, 20 g tert.-butyyliperpivalaattia, 70 g (0,35 moolia) tert.-dodekyylimerkaptaania ja 300 ml isopropanolia, lisätään tipottain 3 tunnin aikana ja samalla sekoittaen 200 g:aan 75°C:een kuumennettua isopropanolia N<sub>2</sub>-kaasukehässä. Polymerointi suoritetaan loppuun lisäämällä vielä 10 g peroksidia ja 35 g merkaptaania, minkä jälkeen isopropanoli poistetaan tyhjässä. Liuoksen, joka sisältää 10 % polymerisaattia, viskositeetti vedessä on 8 mm<sup>2</sup>/s 40°C:ssa. Liuoksen, joka sisältää 10 % polymeri-

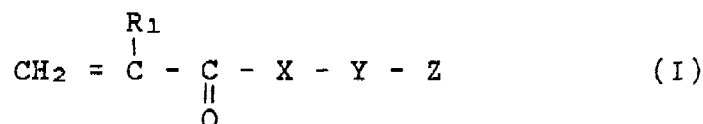
saattia ja 5 % kaupallista lisäainetta (HWBF-konsentraatti "Lubrizol 5601 B") viskositeetti vedessä on  $40 \text{ mm}^2/\text{s}$   $40^\circ\text{C}$ :ssa ja sen viskositeetin pieneneminen on 40 % tutkittaessa leikkausstabiilisuus hammasrataspumpussa (kts. esimerkki 1).

### Esimerkki 3

1200 g (95 paino-osaa, 5,58 moolia) N,N-dimetyyli-N-(2-metakryloyylioksietyyli)aminoetikkahappobetainia, 63 g (5 paino-osaa, 0,28 moolia) isodekyylimetakrylaattia, 12,6 g (1 paino-osa) tert.-butyyliperpivalaattia ja 15 g (0,08 moolia) tert.-dodekyylimerkaptaania polymeroidaan 1263 g:ssa isopropanolia  $75^\circ\text{C}$ :ssa  $\text{N}_2$ -kaasukehässä samalla sekoittaen. Loppupolymeroinnin jälkeen poistetaan isopropanoli tyhjössä ja korvataan vedellä. 10 % polymerisaattia sisältävän vesiliuoksen viskositeetti on  $10 \text{ mm}^2/\text{s}$   $40^\circ\text{C}$ :ssa. Liuoksen, joka sisältää 10 % polymerisaattia ja 1 % kaupallista lisäainetta (HWBF-konsentraatti "Lubrizol 5601 B"), viskositeetti  $40^\circ\text{C}$ :sa  $32,7 \text{ mm}^2/\text{s}$ . Hammasrataspumpussa (kts. esimerkki 1) viskositeetin lasku on 14 tunnin koeajon jälkeen 45 %.

Patenttivaatimukset

1. Vesipitoiset hydrauliiKANesteet, jotka sisältävät polymerisiä sakeuttimia, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät sakeuttimina polymerisaatteja P, jotka sisältävät 95 - 100 paino-% yhtä tai useampaa vesiliukoista yleiskaavan I mukaista monomeeria



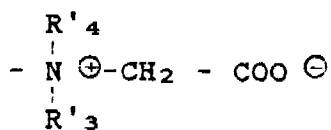
jossa

R<sub>1</sub> on vety tai metyyliryhmä,

X on -O- tai -NR<sub>2</sub>, jossa R<sub>2</sub> on vety tai 1 - 3 hiiliatominen alkyyliryhmä,

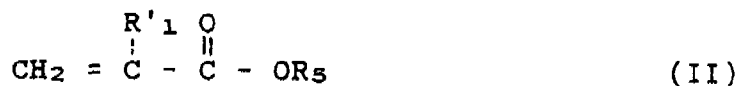
Y on yksi, mahdollisesti C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyyliryhmällä tai hydroksyyli-ryhmällä substituoitu alkyleeniryhmä, jossa on ketjussa 2 - 3 hiiliatomia, ja

Z on ryhmä -SO<sub>3</sub>H, -NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> tai ryhmä



jossa

R<sub>3</sub> ja R<sub>4</sub> sekä R'<sub>3</sub> ja R'<sub>4</sub> tarkoittavat toisistaan riippumatta 1 - 4 hiiliatomisia alkyyliryhmiä tai muodostavat keskenään, mahdollisesti ottamalla mukaan vielä yksi typpi- tai happiatomi, viisi- tai kuusijäsenisen heterosyklin, ja 0 - 5 paino-% yleiskaavan II mukaisia monomeereja



jossa

R<sub>1</sub> on vety tai metyyli ja R<sub>5</sub> on 6 - 18 hiiliatominen alkyyliryhmä, jolloin polymerisaattien P käyttöpitoisuus on 6 - 15 paino-% ja keskimääräiset moolimassat M ovat välillä 50 000 ja 300 000, jolloin 10 paino-% polymerisaattia P sisältävän hydraulikkanesteen viskositeetti on alle 25 mm<sup>2</sup>/s 40°C:ssa.

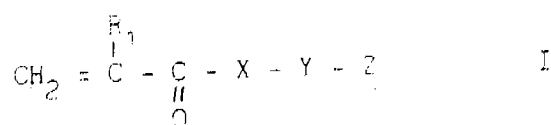
2. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukaiset vesipitoiset hydraulikkaneestet, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät kaupallisia lisäaineita.

3. Patenttivaatimuksen 3 mukaiset vesipitoiset hydraulikkaneestet, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät kaupallista additiivipakettia.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset vesipitoiset hydraulikkaneestet, t u n n e t t u siitä, että ne muodostavat stabiileja käyttömuotoja, erityisesti liuoksia lisäämättä muita, polymerisaatteihin P sovitettuja dispergointiaineita.

Patentkrav

1. Vattenhaltiga hydraulikvätskor innehållande polymera förtjockningsmedel, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de som förtjockningsmedel innehåller polymerisater P omfattande 95 - 100 viktprocent av en eller flera vattenlösliga monomerer med den allmänna formeln I



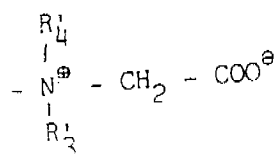
där

R<sub>1</sub> är väte eller en metylgrupp,

X är -O- eller -NR<sub>2</sub>, där R<sub>2</sub> är väte eller en 1-3-kolatoms alkylgrupp,

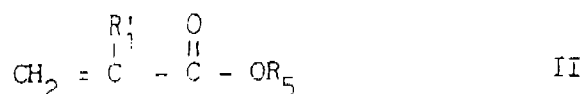
Y är en, eventuellt med C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylgrupper eller hydroxylgrupper substituerad alkylengrupp med 2 - 3 kolatomer i kedjan, och

Z är en grupp -SO<sub>3</sub>H, -NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> eller en grupp



där R<sub>3</sub> och R<sub>4</sub> samt R'<sub>3</sub> och R'<sub>4</sub> oberoende av varandra avser 1-4-kolatoms alkylgrupper eller inbördes bildar, eventuellt med beaktande av ännu en kväve- eller syreatom en fem- eller sexmedlems heterocykel, och

0 - 5 viktprocent monomerer med den allmänna formeln II



där  $R^1$  är väte eller metyl och  $R_5$  är en 6-18-kolatoms alkylgrupp, varvid polymerisaternas P genomsnittliga molmassor  $\bar{M}$  är mellan 50 000 och 300 000.

2. Vattenhaltiga hydraulikvätskor enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att viskositeten hos en 10 viktprocent polymerisatet P innehållande hydraulikvätska är under  $25 \text{ mm}^2/\text{s}$  vid  $40^\circ\text{C}$ .

3. Vattenhaltiga hydraulikvätskor enligt patentkrav 1 och 2, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller kommersiella tillsatsämnen.

4. Vattenhaltiga hydraulikvätskor enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller ett kommersiellt additivpaket.

5. Vattenhaltiga hydraulikvätskor enligt patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de bildar stabila användningsformer, speciellt lösningar utan tillsats av andra för polymerisaterna P anpassade dispergeringsmedel.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,  
utläggnings- och patentskrifter:

FI \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

CH \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

DE \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

DK \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

FR \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

GB \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

NO \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

SE \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

US \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Merkitse hakemusjulkaisun esim. saksal. Offenlegungsschrift numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus