



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

82068

C (11) Patentansökan för ett för-
tjockningsmedel
Inlämnad den 10 10 1985

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 10M 129/54, 159/20 // C 10N 10:04, 50:10

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	865261
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	22.12.86
(24) Alkupäivä - Löpdag	22.12.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	24.06.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.09.90
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
23.12.85 GB 8531626 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Carel van Bylandtlaan 30, Den Haag, Netherlands, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Macphail, Alexander Colquhoun Barr, 2 Meadway, Little Sutton, United Kingdom, (GB)
2. Rutherford, Henry, 5 Egerton Walk, Doddwaron, Chester, Cheshire, United Kingdom, (GB)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Voitelurasvakoostumus
Smörjfettskomposition

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 84910 (C 10M 5/14), US A 2714092 (252-36)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on voitelurasvaseos, joka sisältää perusnestettä, paksunnsainetta, kalsiumalkyyllisalisylaattia ja magnesiumalkyyllisalisylaattia, sekä menetelmä sen valmistamiseksi.

Uppfinningen avser en smörjmedelkomposition som omfattar en basvätska, ett förtjockningsmedel, kalciumalkylsalicylat och magnesiumalkylsalicylat, samt ett förfarande för framställning av densamma.

Voitelurasvakoostumus

Tämä keksintö koskee voitelurasvakoostumuta, joka käsittää perusnestettä ja paksunnosainetta ja maa-alkali-
5 metallialkyyllisalisylaattia ja, joka on vapaa potentiaali-
sesti vaarallisista lisäaineista.

Voiteluainekoostumuksia käytetään yleensä ympäris-
töissä, joissa vettä on läsnä pieniä tai huomattavia mää-
riä. Vaikka seokset aikaansaavat voitelua, ne eivät vält-
10 tämättä onnistu suojaamaan ruosteen muodostukselta metal-
liosia, joiden kanssa ne ovat kosketuksessa. Vaaditaan
voitelurasvakoostumuksia, jotka aikaansaavat erinomaisen
voitelun ja estävät ruosteen muodostuksen. Tämän tavoit-
teen saavuttamiseksi on ehdotettu lisättäväksi ruosteenes-
15 tolisäaineita voitelurasvakoostumukseen. Erityisen tehokas
tässä suhteessa on natriumnitriitti. Vaikka tämä yhdiste
parantaa hieman koostumuksen hapettumisstabiiliutta, myös
antioksidanttia lisätään. Sopivia ja tehokkaita antioksi-
dantteja ovat amiinit ja amiineista johdetut tuotteet. On
20 kuitenkin tunnettua, että nitriittien ja amiinien yhdis-
telmä voi tuottaa nitrosoamiineja, joista eräiden arvel-
laan olevan syöpää aiheuttavia. Tämän ongelman alaan pe-
rehtyneet ovat tiedostaneet ja on ryhdytty ponnisteluihin
nitrosoamiinien muodostuksen estämiseksi. Esimerkiksi US-
25 patentissa nro 4 200 542 esitetään, että nitrosoamiinin
muodostuksen estäminen voidaan saavuttaa lisäämällä voite-
lurasvakoostumukseen askorbaatin tai isoaskorbaatin ja
alfatokoferolin yhdistelmää. Vaikka viime mainitun yhdis-
telmän väitetään olevan tehokas, on ilmeistä, että vain
30 voitelurasvakoostumuksilla, jotka eivät sisällä nitriit-
tejä ja/tai amiinijohdannaisia, voidaan riittävästi rat-
kaista nitrosoamiinin muodostuksen ongelma. Nyt on yllät-
täen havaittu, että kun kalsiumalkyyllisalisylaattia lisä-
tään voitelurasvaseokseen, sillä on erinomaiset ruosteen-
35 esto-ominaisuudet siten, että natriumnitriittilisäystä ei

enää vaadita. Kuitenkin voitelurasvakoostumuksen tippumis-
piste, toisin sanoen lämpötila, jossa voitelurasva muuttuu
puolikiinteästä nestefaasiin, laskee lisättäessä kalsium-
alkyyllisalisylaattia. Nyt on yllättäen havaittu, että voi-
5 telurasvakoostumuksilla, jotka sisältävät kalsiumalkyyli-
salisylaatin ja magnesiumalkyyllisalisylaatin yhdistelmää,
on erinomaiset ruosteenesto-ominaisuudet ja tyydyttävät
tippumispisteet.

Keksinnölle on tunnusomaista, että voitelurasva-
10 koostumus sisältää kalsiumalkyyllisalisylaattia 0,1 - 10
paino-%:n määränä ja magnesiumalkyyllisalisylaattia 0,05 -
5 paino-%:n määränä, laskettuna koostumuksen kokonaismää-
räästä.

On osoittautunut, että tämän keksinnön mukaisilla
15 voiteluöljyseoksilla ei ole vain erinomaisia ruosteenesto-
ominaisuuksia ja tyydyttäviä tippumispisteitä, vaan myös
vesihuuhtoutumisominaisuudet, jotka ovat paremmat kuin
natriumnitriittiä sisältävillä voitelurasvaseoksilla.

Perusneste voi olla mikä tahansa alalla tunnettu
20 voiteluaine. Näitä ovat mineraalihiilivetyöljy, synteetti-
set hiilivetyöljyt, polymeeriset yhdisteet, kuten polyole-
fiinit ja polyglykolit, esterit, kuten dialkyylisebasaati,
polysiloksaanit, fenoksifenyylietterit ja muut voite-
luaineet tai niiden seokset. Mineraaliset ja synteettiset
25 hiilivetyöljyt ovat edullisia. Nämä öljyt on voitu saattaa
tiettyihin käsittelyihin, erityisesti vetykäsittelyyn.
Voiteluaineen viskositeetti on sopivasti 2 - 60 mm²/s
100°C:ssa, edullisesti 3 - 50 mm²/s tässä lämpötilassa.

Paksunnosaineet voidaan valita suuresta joukosta
30 yhdisteitä, joita ovat substituoidut ureat, ftaalisyani-
nit, savet, joita on modifioitu käsittelemällä pinta-ak-
tiivisella aineella, ja jotka savet voidaan valita esimer-
kiksi montmorilloniteista, erityisesti bentoniitista tai
attapulgiitista, seoliiteista tai muista monimutkaisista
35 epäorgaanisista silikaateista, joita luonnossa esiintyy.

Paksunnosaine valitaan edullisesti 6 - 10 hiiliatomia sisältävien rasvahappojen alkali- ja maa-alkalimetallisaipuoista. Saippuaan sovelletut metallisuolat ovat edullisesti litium- ja/tai kalsiumsuoloja. Kun alkalimetalli- ja maa-alkalimetallisuoloja käytetään yhdessä, alkalimetallin ja maa-alkalimetallin välinen painosuhde on sopivasti 1:2 - 20:1. Sopivia rasvahappoja ovat steariinihappo, hydroksisteariinihappo, öljyhappo, palmitiinihappo, myristiinihappo tai hydratat luonnon öljyrasvahapot, erityisesti hydrattu risiiniöljyn rasvahappo. Näitä saippuoita voidaan käyttää yhdessä alkalimetallisuolan, erityisesti litiumsuolan kanssa, joka on valittu alifaattisen C₄₋₁₂-dikarboxyylihapon dialkalimetallisuolasta, aromaattisten hydroksikarboxyylihappojen alkalimetallisuolasta ja boorihappojen alkalimetallisuoloista, kuten litiummetaboraatis- ta, litiumtetraboraatis- ta, litiumperboroatis- ta tai orto- boorihapon monolitiumsuoloista, tai fosfaatti-, fosfiitti- tai tiofosfaattiestereiden kanssa.

Alkyyლისალისლაატიት voivat olla neutraaleja kalsium- ja magnesiumsuoloja. Edullisesti ainakin toinen alkyyლისალისლაატიტი on yliemäksinen; erityisen edullinen on tapaus, jossa molemmat alkyyლისალისლაატიტი ovat yliemäksisiä. Yliemäksisten metallialkyyლისალისლაატიტი valmistus on alalla tunnettu. Sopivaa menetelmää on kuvattu GB-patenttihakemuksessa nro 2 097 417. Yliemäksiset metallialkyyლისალისლაატიტი ovat tavallisesti metallihydroksidin ja/tai -karbonaatin ja alkyyლისალისლაატიტი komplekseja. Yliemäksisyysaste ilmoitetaan emäksisyysindeksinä (BI), joka määritellään metallin ja alkyyლისალისლაატიტი väliseksi ekvivalentiksi suhteeksi. Kalsiumalkyyლისალისლაატიტი emäksisyysindeksi on sopivasti 1 - 15 ja edullisesti 2 - 10 ja magnesiumalkyyლისალისლაატიტი emäksisyysindeksi on sopivasti 1 - 15, edullisesti 2 - 8. Yliemäksisten alkyyლისალისლაატიტი käytön etuna on, että ne voivat nyt neutraloida happamia yhdisteitä, joita saattaa muodostua, kun

voitelurasvaseosta varsinaisesti käytetään, joten näiden happamien yhdisteiden aiheuttama syövyttävä vaikutus metalliosiin estetään.

Alkyyლისალისლაათინ ალკილიკეტუნ პითუის ნაჲტელები
5 tärkeää osaa sen jakautumisen tasaisuudessa voiteluöljy-
seokseen. Yleensä ketjun pituus voi vaihdella 5 - 50 hiili-
liiatomin ja edullisesti 10 - 35 hiiliatomin välillä. Ket-
jut voivat olla haarautuneita, mutta edullisesti ne ovat
suoria. Kalsiumalkyyლისალისლაათინ määrä on edullisesti
10 välillä 0,1 - 10 paino-% ja edullisesti välillä 0,5 - 5
paino-% ja magnesiumalkyyლისალისლაათინ määrä on sopivasti
0,05 - 5 ja erityisesti 0,1 - 3 paino-% kaikkien prosent-
tien perustuessa koko seoksen painoon.

Tämän keksinnön mukainen seos voi sisältää lisäksi
15 useita muita yhdisteitä ja lisäaineita. Näitä ovat alkoholi,
kuten glykoli, glyseroli, trimetylolipropaani, pentaery-
tritoli; pellavansiemen- tai risiiniöljy; kulumista
estävät ja ääripaineita kestävät lisäaineet, kuten trife-
nyylifosforotionaatti, sinkkidialkyyლiditiofosfaatti, lyi-
20 jynaftenaatti tai rikitetyt rasvaöljyt; antioksidantit,
kuten diaryyliamiinit, esim. difenyliamiinit, fenyli-
naftyliamiinit tai niiden alkyloidut johdannaiset ja muut
tavanomaiset lisäaineet.

Seos voidaan valmistaa millä tahansa tekniikalla,
25 jonka tiedetään alalla olevan hyödyllinen voitelurasvojen
valmistukseen. Saippuaa sisältävän voitelurasvan valmis-
tukseen näitä tekniikoita ovat prosessit, joissa haluttu
rasvahappo tai -hapot liitetään sopivaan perusnesteeseen,
esim. mineraalipohjaiseen varastoöljyyn ja tuloksena oleva
30 seos neutraloidaan sopivilla alkalimetalli- tai maa-alka-
limetalliyhdisteillä, ja myös prosessit, joissa haluttu
saippua valmistetaan erikseen ja liitetään sen jälkeen
perusnesteeseen. Alkyyლისალისლაათი sekoitetaan sopivasti
saatuun seokseen, ts. saippuan ja perusnesteeseen seokseen.
35 Toisessa sopivassa menetelmässä tämän keksinnön mukaisen

seoksen valmistamiseksi saippuoidaan esteri, josta sopiva rasvahappo on määrä saada, alkali- tai maa-alkalimetalliyhdisteiden ja perusnesteen läsnäollessa korotetussa lämpötilassa, esim. 120 - 250°C:ssa, dehydratoidaan saatu seos, lisätään enemmän perusnestettä dehydratoituun seokseen ja jäähdytetään saatu voitelurasva. Metallialkyyylisylisylaattit on sopivaa sekoittaa voitelurasvaseokseen jäähdytysvaiheen aikana. Valmistukset voidaan suorittaa panoksittain tai jatkuvana prosessina.

10 Tätä keksintöä kuvataan seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

Kalsium- ja magnesiumalkyyylisylisylaattien vaikutuksen osoittamiseksi voitelurasvaseoksen tippumis- ja ruosteenesto-ominaisuuksiin valmistettiin useita voitelurasvoja, joissa oli eri määrät kalsiumalkyyylisylisylaattia ja magnesiumalkyyylisylisylaattia.

Testattu perusrasvaseos sisälsi:

11,0 paino-% hydratun risiiniöljyn rasvahapon litium- ja kalsiumsaippuonia, joiden painosuhte Li:Ca oli 6;

20 4,5 paino-% tavanomaisen antioksidantin, korroosionestoaineen ja ääripaine/kulumisenestolisäaineiden yhdistelmää, 84,5 paino-% mineraalista hiilivetyöljyä, jonka kinemaattinen viskositeetti oli 100 mm²/s 40°C:ssa ja viskositeetti-indeksi 90 (vastaten kinemaattista viskositeettia 10,2 mm²/s 100°C:ssa).

30 Tähän perusrasvaan lisättiin yliemäksistä kalsium-C₁₄₋₁₈-alkyyylisylisylaattia (Ca-AS), jonka BI oli 3,0 ja yliemäksistä magnesium-C₁₄₋₁₈-alkyyylisylisylaattia (Mg-AS), jonka BI oli 7,5, taulukossa I esitetyt määrät. Paino-%:t perustuvat yllä esitetyn perusrasvaseoksen painoon.

35 Seokset saatettiin tippumis- ja ruosteenestokokeeseen (IP 132) ja ruosteenestokokeeseen (IP 220 käyttäen suolavettä). Jälkimmäisen kokeen luokitus vaihtelee arvosta 0 (= ei ruostetta) arvoon 5 (= ruosteiset alueet peittävät yli 10 % pinnasta). Tulokset on esitetty taulukossa I.

Taulukko I

Seos nro	Ca-AS paino-%	Mg-AS paino-%	Tippumispiste (IP 132), °C	Ruosteenesto (IP 220)
1	-	-	198	5
5 2	2	-	179	2
3	3	-	177	0
4	2	1	188	2
5	3	1	187	0

10 Tuloksista ilmenee, että Ca-AS parantaa ruosteenesto-ominaisuuksia huomattavasti ja että Mg-AS:n lisäys samanaikaisesti estää tehokkaasti Ca-AS:n lisäyksen aiheuttaman tippumispisteen laskun.

Esimerkki 2

15 Tässä esimerkissä verrataan keskenään voitelurasvaseoksia, jotka sisältävät natriumnitriittiä ja Ca-AS:n ja Mg-AS:a.

Voitelurasvaseos 6 sisälsi

11,0 paino-% hydrattua risiiniöljyn rasvahappoa.

20 1,6 paino-% litiumhydroksidin monohydraattia.

2,0 paino-% natriumnitriittiä.

5,3 paino-% tavanomaisen antioksidantin ja ääripaino/kulutuksenkestolisäaineiden yhdistelmää, 80,1 paino-% esimerkissä 1 käytettyä hiilivetyöljyä.

25 Voitelurasvaseos 7 sisälsi

12,0 paino-% hydrattua risiiniöljyn rasvahappoa,

1,5 paino-% litiumhydroksidimonohydraattia

0,5 paino-% kalsiumhydroksidia

30 4,3 paino-% tavanomaisen antioksidantin, korroosionestoaineen ja ääripaine/kulutuksenkestolisäaineiden yhdistelmää.

3,0 paino-% Ca-AS, jota käytettiin esimerkissä 1

1,0 paino-% Mg-AS, jota käytettiin esimerkissä 1

78,0 paino-% esimerkissä 1 käytettyä hiilivetyöljyä

35 Määriteltiin lukuisia seosten ominaisuuksia. Nämä on esitetty taulukossa II.

Taulukko II

Seos nro		6	7
	Tunkeutuma liikkumaton/liikkeessä (IP50), dmm	239/243	238/248
5	Tippumispiste (IP 132) °C	186	185
	Huuhtoutuminen veteen (ASTM D 1264) paino-%	50	1,3
	Ruosteenesto (ASTM D 1743) luokitus	1	1
10	Kuparin korroosio (IP 112)	hieman himmeä	negatiivinen vinen
	Öljyn erottuminen (IP 121) 18 h/7 d paino-%	0,41/1,68	0,39/1,72
15	Valssauskoe (ASTM D 1831, modifioitu siten, että tun- keutumaero määritetään 100 h kuluttua):		
	ympäristön lämpötilassa, dmm	112	29
	100°C:ssa, dmm	122	94
20	Yllä olevista tuloksista ilmenee, että tämän keksinnön mukaisella voitelurasvaseoksella on samanlaiset tai paremmat ominaisuudet kuin alan aikaisemmalla seoksella. Erityisesti vedenkestoisuus paranee huomattavasti.		

Patenttivaatimukset

1. Voitelurasvakoostumus, joka käsittää perusnes-
tettä, paksunnosainetta ja maa-alkalimetallialkyyllisalisyl-
5 laattia, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kalsium-
alkyyllisalisylaattia 0,1 - 10 paino-%:n määränä ja mag-
nesiumalkyyllisalisylaattia 0,05 - 5 paino-%:n määränä,
laskettuna koostumuksen kokonaismäärästä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen voitelurasvakoos-
10 tumus, t u n n e t t u siitä, että paksunnosaine on 9 - 30
hiiliatomia sisältävän rasvahapon alkali- tai maa-alkali-
metallisaippua.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen voitelurasvakoos-
tumus, t u n n e t t u siitä, että rasvahappona käytetään
15 hydrattua risiiniöljyrasvahappoa.

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen voiteluras-
vaseos, t u n n e t t u siitä, että metalli on litium
ja/tai kalsium.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen voite-
20 lurasvakoostumus, t u n n e t t u siitä, että kalsiumal-
kyyllisalisylaatin emäksisyysindeksi on 1 - 15 ja mag-
nesiumalkyyllisalisylaatin emäksisyysindeksi on 1 - 15.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen voite-
lurasvaseos, t u n n e t t u siitä, että metallialkyyli-
25 salisylaattien alkyyliosaa sisältää 5 - 50 hiiliatomia.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen voite-
lurasvakoostumus, t u n n e t t u siitä, että kalsiumal-
kyyllisalisylaatin määrä on 0,5 - 5 paino-% ja magnesiumal-
kyyllisalisylaatin määrä on 0,1 - 3 paino-% laskettuna
30 koostumuksen kokonaismäärästä.

8. Menetelmä voitelurasvakoostumuksen valmis-
tamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan 0,1 -
10 paino-% kalsiumalkyyllisalisylaattia ja 0,05 - 5 pai-
no-% magnesiumalkyyllisalisylaattia seokseen, joka sisältää
35 rasvahapposaippuaa ja perusnestettä.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että rasvahapposaippuaa ja perus-
nestettä sisältävä seos on valmistettu:

- 5 i) lisäämällä rasvahappo tai -hapot perusnesteeseen ja
neutraloimalla saatu seos alkalimetalli- ja/tai maa-alka-
limetalliyhdisteillä; tai
- ii) valmistamalla rasvahapposaippua erikseen ja lisäämällä
se perusnesteeseen; tai
- 10 iii) saippuoimalla esteri, josta rasvahappo on määrä saada
alkali- tai maa-alkalimetalliyhdisteiden ja perusnesteen
läsnäollessa korotetussa lämpötilassa, dehydratoimalla
saatu seos, lisäämällä enemmän perusnestettä dehydratoi-
tuun seokseen ja jäädyttämällä saatu voitelurasva.

Patentkrav

1. Smörjfettskomposition omfattande en basvätska, ett förtjockningsmedel och ett alkylsalicylat av en alkalisk jordartsmetall, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller kalciumalkylsalicylat i en mängd av 0,1 - 10 vikt-% och magnesiumalkylsalicylat i en mängd av 0,05 - 5 vikt-%, beräknat på kompositionens totalmängd.

2. Smörjfettskomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att förtjockningsmedlet utgörs av en tvål av en alkalimetall eller alkalisk jordartsmetall av en 9 - 30 kolatomer innehållande fettsyra.

3. Smörjfettskomposition enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att såsom fettsyra används hydrogenerad ricinoljefettsyra.

4. Smörjfettskomposition enligt patentkravet 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallen utgörs av litium och/eller kalcium.

5. Smörjfettskomposition enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d därav, att kalciumalkylsalicylatet har en basicitetsindex av 1 - 15 och magnesiumalkylsalicylatet har en basicitetsindex av 1 - 15.

6. Smörjfettskomposition enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a d därav, att alkyldelen i metallalkylsalicylaterna innehåller 5 - 50 kolatomer.

7. Smörjfettskomposition enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden av kalciumalkylsalicylat är 0,5 - 5 vikt-% och mängden av magnesiumalkylsalicylat är 0,1 - 3 vikt-%, beräknat på kompositionens totalmängd.

8. Förfarande för framställning av en smörjfettskomposition, k ä n n e t e c k n a t därav, att man blandar 0,1 - 10 vikt-% kalciumalkylsalicylat och 0,05 - 5 vikt-% magnesiumalkylsalicylat med en blandning innehållande en fettsyratvål och en basvätska.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att blandningen innehållande en fett-
syratvål och en basvätska framstälts genom

- 5 i) införande av fettsyran eller -syrorna i basvätskan och
neutralisering av den erhållna blandningen med föreningar
av en alkalimetall och/eller en alkalisk jordartsmetall,
ii) framställning av fettsyratvålen skilt för sig och in-
förande av densamma i basvätskan; eller
10 iii) förtvålning av den ester, av vilken fettsyran skall
erhållas, i närvaro av föreningar av en alkalimetall eller
en alkalisk jordartsmetall och basvätska vid förhöjd tem-
peratur, dehydrering av den erhållna blandningen, införan-
de av ytterligare basvätska i den dehydrerade blandningen
och kylning av det erhållna smörjfettet.