

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 892 038 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.03.2001 Patentblatt 2001/12

(51) Int Cl.7: **C10M 169/00**

//(C10M169/00, 105:36, 105:38,
115:08, 119:24, 137:08,
137:10), C10N30:06,
C10N50:10, C10N70:00

(21) Anmeldenummer: **98112995.0**

(22) Anmeldetag: **13.07.1998**

(54) **Schmierfettzusammensetzung, Verfahren zur Herstellung derselben sowie deren Verwendung**

Grease composition, process for their preparation and their use

Composition de graisse, procédé pour leur préparation et leur utilisation

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **15.07.1997 DE 19730318**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.01.1999 Patentblatt 1999/03

(73) Patentinhaber:
• **KLÜBER LUBRICATION MÜNCHEN KG**
81379 München (DE)
• **INA Wälzlager Schaeffler oHG**
91072 Herzogenaurach (DE)

(72) Erfinder:
• **Hamori, Dezsö**
81477 München (DE)

• **Loderer, Dirk, Dr.-Ing.**
82205 Gilching (DE)
• **Sohn, Dieter, Dr.-Ing.**
86926 Greifenberg (DE)
• **Geheeb, Norbert, Dr.rer.nat.-Ing.**
96049 Bamberg (DE)

(74) Vertreter: **Hering, Hartmut, Dipl.-Ing.**
Patentanwälte
Berendt, Leyh & Hering
Innere Wiener Strasse 20
81667 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 633 304 WO-A-90/15125
DE-A- 2 357 199

EP 0 892 038 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Schmierfettzusammensetzung, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

[0002] Schmierstoffe werden weitverbreitet eingesetzt. Sie werden z.B. in der Fahrzeugtechnik, der Fördertechnik, dem Maschinenbau, der Bürotechnik, industriellen Anlagen und Maschinen, Haushaltsmaschinen und der Unterhaltungstechnik angewendet.

[0003] Die Entwicklung von neuen Schmierstoffen muß mit der allgemeinen Weiterentwicklung der Technik einhergehen, die neue und weitergehende Anforderungen an Schmierfettzusammensetzungen stellt. Diesen Anforderungen sind die bekannten Schmierstoffe auf der Basis von Mineral- oder Syntheseölen nicht mehr gewachsen.

[0004] Einer der wichtigsten Parameter eines Schmierfettes ist die Schmierfettgebrauchsdauer bei der oberen Gebrauchstemperatur. Eine hohe Schmierfettgebrauchsdauer (= lange Laufzeit) drückt dabei einen hohen Verschleißschutz aus. Für die hohe Temperatur von 180°C muß der F_{50} -Wert, der nach DIN 51821 ermittelt wird, größer als 100 Stunden sein, wobei eine möglichst deutliche Überschreitung dieses Wertes wünschenswert ist. Dies wird von den bisherigen Schmierfettzusammensetzungen nicht befriedigend erreicht. Solche Schmierfette sind beispielsweise beschrieben in der WO 90/15125 und der DE 2357199. Letztere beschreibt Schmiermittel auf der Basis von Triestern der Phosphorothionsäure. In der WO 90/15125 ist dagegen eine Schmierfettzusammensetzung beschrieben, die ein Grundöl sowie einen Polyharustoff-Verdicker aufweist, wobei das Grundöl ein Ester einer aromatischen Di-, Tri-, oder Tetracarbonsäure ist.

[0005] Aufgabe der Erfindung war es, eine Schmierfettzusammensetzung bereitzustellen, die eine hohe Schmierfettgebrauchsdauer und einen hohen Verschleißschutz aufweist.

[0006] Dieses Problem wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine Schmierfettzusammensetzung, umfassend ein Öl oder Ölgemisch, ein Verdickungsmittel und einen verschleißschützenden Zusatz, bereitgestellt wird.

[0007] Das Öl oder das Ölgemisch umfaßt einen oder mehrere Ester aromatischer Tri- oder Tetracarbonsäuren, wie der Trimellitsäure oder der Pyromellithsäure, mit einem Alkohol oder einem Gemisch von Alkoholen der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}OH$ mit $n = 7$ bis 22 und/oder ein oder mehrere Ester von Trimethylolpropan, Pentaerythritol oder Dipentaerythritol mit aliphatischen Carbonsäuren der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}COOH$ mit $n = 6$ bis 21. Bevorzugt wird Trimellitsäure-tri(tridecyl)ester oder Pyromellithsäure-tetra(2-ethyl-hexyl)ester eingesetzt.

[0008] Das Verdickungsmittel umfaßt einen Di- und/oder Polyharnstoff. Dabei handelt es sich um das Reaktionsprodukt aus einem Diisocyanat, vorzugsweise

2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethylphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenylmethan, einzeln oder in Mischung mit einem Amin oder einem Gemisch von Aminen der allgemeinen Formel $(H_2N)_xR$, wobei R bei $x = 1$ ein Alkyl- oder Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und bei $x = 2$ ein Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bzw. ein Arylrest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen ist. Bevorzugt wird 2,4-Toluidin-N,N'-dicyclohexyl-diharnstoff oder N,N'-Dicyclohexyl-N",N'''(4,4'-diphenylmethan)diharnstoff eingesetzt.

[0009] Der verschleißschützende Zusatz umfaßt ein Gemisch der Komponenten Triarylphosphorothionat, Alkyl(C 8-20)amino (mono, di)-hexylphosphat und Alkyl(C 1-8)amino-iso-butyl-phosphat. Bevorzugt sind die Tri-4-methylphenyl-phosphorothionat, prim-Dodecylammonium-diethylphosphat und prim-Hexylammonium-diisobutylphosphat.

[0010] Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Schmierfettzusammensetzung 70 bis 90 Gew.-% des Öls oder Ölgemisches, 5 bis 29 Gew.-% des Verdickungsmittels und 1 bis 5 Gew.-% des verschleißschützenden Zusatzes auf, jeweils bezogen auf die Schmierfettzusammensetzung. Der verschleißschützende Zusatz kann 10 bis 40 Gew.-% Triarylphosphorothionat, 5 bis 30 Gew.-% Alkyl(C 8-20)amino (mono, di)-hexylphosphat und 20 bis 60 Gew.-% Alkyl(C 1-8)amino-iso-butyl-phosphat enthalten, jeweils bezogen auf den verschleißschützenden Zusatz.

[0011] Bei der Ermittlung der oberen Gebrauchstemperatur von 180°C der erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzungen nach DIN 51821 mittels einer FAG FE-9 Prüfmaschine werden Laufzeiten $L_{10} > 300$ Stunden und $L_{50} > 400$ Stunden erreicht.

[0012] Die erfindungsgemäße Schmierfettzusammensetzung besitzt einen Gebrauchstemperaturbereich von -50 bis 200°C.

[0013] Darüberhinaus können die erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzungen übliche Additive gegen Korrosion, Oxidation und zum Schutz gegen Metalleinflüsse enthalten, die als Radikalfänger, Chelatverbindungen, UV-Umwandler, Reaktionsschichtbildner und dergleichen wirken.

[0014] Die erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzungen werden dadurch erhalten, daß die Komponenten des verschleißschützenden Zusatzes mit einem Teil des Öls oder des Ölgemisches unterhalb 80°C gemischt, dann zu einem Gemisch des Verdickungsmittels mit dem restlichen Öl oder Ölgemisch zugegeben und anschließend mit einem Hochdruckhomogenisator und/oder einer Dreistuhlwalze homogenisiert werden. Der Teil des Öls oder des Ölgemisches, der zum verschleißschützenden Zusatz zugegeben wird, beträgt vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Schmierfettzusammensetzung. Das restliche Öl oder Ölgemisch der Schmierfettzusammensetzung ist um

diese Menge vermindert.

[0015] Durch die Anwesenheit des vorstehenden verschleißschützenden Zusatzes wird durch die Schmierfettzusammensetzung ein unerwartet hoher Verschleißschutz erreicht. Dies äußert sich dadurch, daß bei der Ermittlung der oberen Gebrauchstemperatur mittels einer FAG FE-9 Prüfmaschine nach DIN 51821 extrem lange Laufzeiten von $F_{10} > 300$ Stunden und $F_{50} > 400$ Stunden erreicht werden. Der geforderte Wert für F_{50} von größer als 100 Stunden wird somit deutlich übertroffen.

[0016] Daher eignet sich die erfindungsgemäße Schmierfettzusammensetzung bestens als Schmierstoff in der Fahrzeugtechnik, der Fördertechnik, dem Maschinenbau, der Bürotechnik, industriellen Anlagen und Maschinen, Haushaltsmaschinen, und der Unterhaltungstechnik.

[0017] Kurze Beschreibung der Figur:

Fig. 1: Schmierfettgebrauchsdauer einer erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzung gemäß Beispiel 1

Fig. 2: Schmierfettgebrauchsdauerein-
erhandelsüblichen Schmierfettzusammensetzung

Fig. 3: zeigt einen 12-fach Prüfstand zur AL-Lebensdauererprobung (Dauerlauf) mit einem Tellerfederpaket 1, einem Prüfling 2, einer Umlufttemperatur 3, einer Temperatur am Außenring 4, einem Elektromotor 5 und einer Heizung 6.

[0018] Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele erläutert;

Beispiele

Beispiel 1 (B1)

[0019] In 700 g eines Trimellitsäureesters (Trimellitsäure-tri(tridecyl)ester) wurden 108,7 g eines Gemisches aus 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat mit 116,2 g Phenitidin umgesetzt. Die Mischung wurde auf 180°C erhitzt und anschließend abgekühlt. Bei einer Sudtemperatur von weniger als 80°C wurde dann 128 g eines Gemisches aus 11,2 g Tri-4-methylphenyl-phosphorothionat, 8,4 g prim-Dodecylammoniumdihexylphosphat, 8,4 g prim-Hexylammonium-diisobutyl-phosphat und 100 g Trimellitsäureester (Trimellitsäure-tri(tridecyl)ester) zugesetzt. Nach der Homogenisierung mittels einer Dreistuhlwalze wurde ein Schmierfett der NLGI Klasse 2 mit besonders langer Laufzeit auf der FAG FE-9 Prüfmaschine bei einer Temperatur von 180°C erhalten. Die Schmierfettgebrauchsdauer der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und die Versuchsparameter lassen sich Figur 1 entnehmen. Zum Vergleich wurde

auch eine handelsübliche Schmierfettzusammensetzung, wie sie in der WO 90/15125 beschreiben wurde, unter den gleichen Versuchsbedingungen getestet. Diese Ergebnisse sind in Fig. 2 gezeigt. Es läßt sich deutlich entnehmen, daß die erfindungsgemäße Zusammensetzung bzgl. der Schmierfettgebrauchsdauer um ein Vielfaches besser ist.

Beispiel 2 (B2)

[0020] In 600 g eines Pyromellithsäureesters (Pyromellithsäure-tetra (2-ethyl-hexyl)ester) wurde 90,5 g eines Gemisches aus 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat mit 102,4 g Cyclohexylamin umgesetzt. Die Mischung wurde auf 180°C erhitzt und anschließend abgekühlt. Bei einer Sudtemperatur von weniger als 80°C wurden dann 135 g eines Gemisches aus 3,5 g Tri-4-methylphenyl-phosphorothionat, 10,5 g prim-Dodecylammoniumdihexylphosphat, 21 g prim-Hexylammonium-diisobutylphosphat und 100 g Pyromellithsäureester (Pyromellithsäure-tetra (2-ethyl-hexyl)ester) zugesetzt. Nach der Homogenisierung mittels eines Hochdruckhomogenisators wurde ein Schmierfett der NLGI Klasse 2 mit besonders langer Laufzeit auf der FAG FE-9 Prüfmaschine bei einer Temperatur von 180°C erhalten.

[0021] Ein Kupplungsausrücklager wurde unter Einsatz der erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzungen in einem Prüfstand, dessen Aufbau in Fig. 3 dargestellt ist, einem Dauerbelastungstest unterzogen. Dabei galten folgende Bedingungen:

$$\begin{aligned} F_{ax} &= 2000 \text{ N} \\ n &= 6000 \text{ U/min} \\ T &= 120^\circ\text{C.} \end{aligned}$$

[0022] Kriterium für die Beurteilung des Schmiermittels war dabei der vollständige Ausfall des Prüflagers. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzung wurde bei einem Spezifikationslauf die Laufzeit des Kupplungsausrücklagers von 1200 auf 2000 Stunden erhöht. Dies bedeutet, daß insbesondere im Hochtemperaturbereich von 140 bis 180°C im Grenz- bzw. Mischreibungsgebiet eine bedeutende Leistungssteigerung erreicht werden konnte.

Patentansprüche

1. Schmierfettzusammensetzung, umfassend:

- (a) ein Öl oder ein Ölgemisch eines oder mehrere der Ester(s) aromatischer Tri- oder Tetracarbonsäuren mit einem Alkohol oder einem Gemisch von Alkoholen der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}OH$ mit $n = 7$ bis 22 und/oder eines oder mehrere der Ester(s) von Trimethylolpropan, Pentaerytritol oder Dipentaerytritol mit aliphatischen Carbonsäuren der

allgemeinen	Zusammensetzung	Claims
C _n H _{2n+1} COOH mit n = 6 bis 21, (b) ein Verdickungsmittel umfassend einen Di- und/oder Polyharnstoff und (c) einen verschleißschützenden Zusatz, um- fassend ein Gemisch der Komponenten Triar- ylphosphorothionat, Alkyl(C 8-20)amino (mo- no, di)-hexylphosphat und Alkyl(C 1-8)amino- iso-butyl-phosphat.		1. Grease composition comprising: (a) an oil or an oil mixture of one or more of the ester(s) of aromatic tricarboxylic or tetracar- boxylic acids with an alcohol or a mixture of al- cohols of the general composition C _n H _{2n+1} OH where n = 7 to 22 and/or one or more of the ester(s) of trimethylol propane, pentaerythritol or dipentaerythritol with aliphatic carboxylic ac- ids of the general composition C _n H _{2n+1} COOH where n = 6 to 21, (b) a thickening agent comprising a diurea and/ or polyurea, and (c) a wear-protecting additive, comprising a mixture of the components triaryl phospho- rothionate, alkyl(C 8-20)amino (mono, di)- hexyl phosphate and alkyl(C 1-8)amino-iso- butyl phosphate.
2. Schmierfettzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 70 bis 90 Gew.- % des Öls oder Ölgemisches (a), 5 bis 29 Gew.-% des Verdickungsmittels (b) und 1 bis 5 Gew.-% des Zusatzes (c) aufweist, jeweils bezogen auf die Schmierfettzusammensetzung.	5 10 15	2. Grease composition according to claim 1, charac- terised in that it has 70 to 90 wt.% of the oil or oil mixture (a), 5 to 29 wt.% of the thickening agent (b) and 1 to 5 wt.% of the additive (c), in each case based on the grease composition.
3. Schmierfettzusammensetzung nach einem der An- sprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz (c) 10 bis 40 Gew.-% Triarylphosphorothio- nat, 5 bis 30 Gew.-% Alkyl(C 8-20)amino (mono, di)- hexylphosphat und 20 bis 60 Gew.-% Alkyl(C 1-8) amino-iso-butyl-phosphat umfaßt, jeweils bezogen auf den Zusatz (c).	20 25	3. Grease composition according to one of claims 1 or 2, characterised in that the additive (c) comprises 10 to 40 wt.% of triaryl phosphorothionate, 5 to 30 wt. % of alkyl(C 8-20)amino (mono, di)-hexyl phos- phate and 20 to 60 wt.% of alkyl(C 1-8)amino-iso- butyl phosphate, in each case based on the additive (c).
4. Schmierfettzusammensetzung nach einem der An- sprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Ermittlung der oberen Gebrauchstemperatur von 180°C nach DIN 51821 mittels einer FAG FE- 9 Prüfmaschine, Laufzeiten L ₁₀ > 300 Stunden und L ₅₀ > 400 Stunden erreicht werden.	30 35	4. Grease composition according to one of claims 1 to 3, characterised in that when determining the upper working temperature of 180°C according to DIN 51 821 by means of a FAG FE-9 test machine, operat- ing times L ₁₀ > 300 hours and L ₅₀ > 400 hours are achieved.
5. Schmierfettzusammensetzung nach einem der An- sprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gebrauchstemperaturbereich von -50 bis 200°C aufweist.	40 45	5. Grease composition according to one of claims 1 to 4, characterised in that it has a working temperature range from -50 to 200°C.
6. Verfahren zur Herstellung einer Schmierfettzusam- mensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, da- durch gekennzeichnet, daß die Komponenten des Zusatzes (c) mit einem Teil des Öls oder des Ölge- misches (a) unterhalb 80°C gemischt, dann zu ei- nem Gemisch des Verdickungsmittels (b) mit dem restlichen Öl oder Ölmischung (a) zugegeben und anschließend homogenisiert werden.	50 55	6. Process for producing a grease composition ac- cording to one of claims 1 to 5, characterised in that the components of the additive (c) are mixed with a part of the oil or the oil mixture (a) below 80°C, then added to a mixture of the thickening agent (b) with the remaining oil or oil mixture (a) and then homog- enised.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeich- net, daß der mit dem Zusatz (c) zu vermischende Teil des Öls oder des Ölgemisches (a) 3 bis 10 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Schmierfettzu- sammensetzung.		7. Process according to claim 6, characterised in that the part of the oil or oil mixture (a) to be mixed with the additive (c) is 3 to 10 wt.%, based on the grease composition.
8. Verwendung der Schmierfettzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Schmierstoff in der Fahrzeugtechnik, der Fördertechnik, dem Maschinenbau, der Bürotechnik, industriellen Anla- gen und Maschinen, Haushaltsmaschinen und der Unterhaltungstechnik.		

8. Use of the grease composition according to one of claims 1 to 5 as lubricant in vehicle technology, materials-handling technology, machine construction, office technology, industrial plants and machines, household machines and maintenance technology.

5

risé en ce qu'on mélange les composants de l'additif (c) à une partie d'huile ou du mélange huileux (a) au-dessous de 80 °C, puis qu'on ajoute un mélange du milieu épaississant (b) avec l'huile restante ou le mélange huileux restant et, enfin, qu'on homogénéise.

Revendications

1. Composition de graisse comprenant :

10

(a) une huile ou un mélange huileux d'un ou de plusieurs esters d'acides tricarboxyliques ou tétracarboxyliques aromatiques avec un alcool ou un mélange d'alcools de formule générale $C_nH_{2n+1}OH$ avec $n =$ de 7 à 22, et/ou d'un ou de plusieurs des esters de triméthylpropane, pentaérythritol ou dipentaérythritol avec des acides carboxyliques aliphatiques de formule générale $C_nH_{2n-1}COOH$ avec $n =$ de 6 à 21, (b) un agent épaississant comprenant une diurée et/ou une polyurée, et

15

(c) un additif anti-usure comprenant un mélange de composés: phosphorothionate de triaryle, (mono ou di)-hexylphosphate d'aminoalkyle en C8 à C20 et isobutylphosphate d'aminoalkyle en C1 à C8.

20

25

2. Composition de graisse suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente de 70 à 90 % en poids d'huile ou du mélange huileux (a), de 5 à 29 % en poids du milieu épaississant (b) et de 1 à 5 % en poids de d'additif (c) rapportés respectivement à la composition de graisse.

30

35

3. Composition de graisse suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'additif (c) comprend de 10 à 40 % en poids de triarylphosphorothionate, de 5 à 30 % en poids de (mono ou di)-hexylphosphate d'aminoalkyle en C8 à C20 et de 20 à 60 % en poids d'isobutylphosphate d'aminoalkyle en C1 à C8.

40

4. Composition de graisse suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que, en ce qui concerne la recherche de la température d'emploi supérieure à partir de 180 °C suivant la norme DIN 51821 au moyen d'une machine de test FAG FE-9, on atteint des durées de vie $L_{10} > 300$ heures et $L_{50} > 400$ heures.

45

50

5. Composition de graisse suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle a une gamme de température d'utilisation allant de 50 à 200 °C.

55

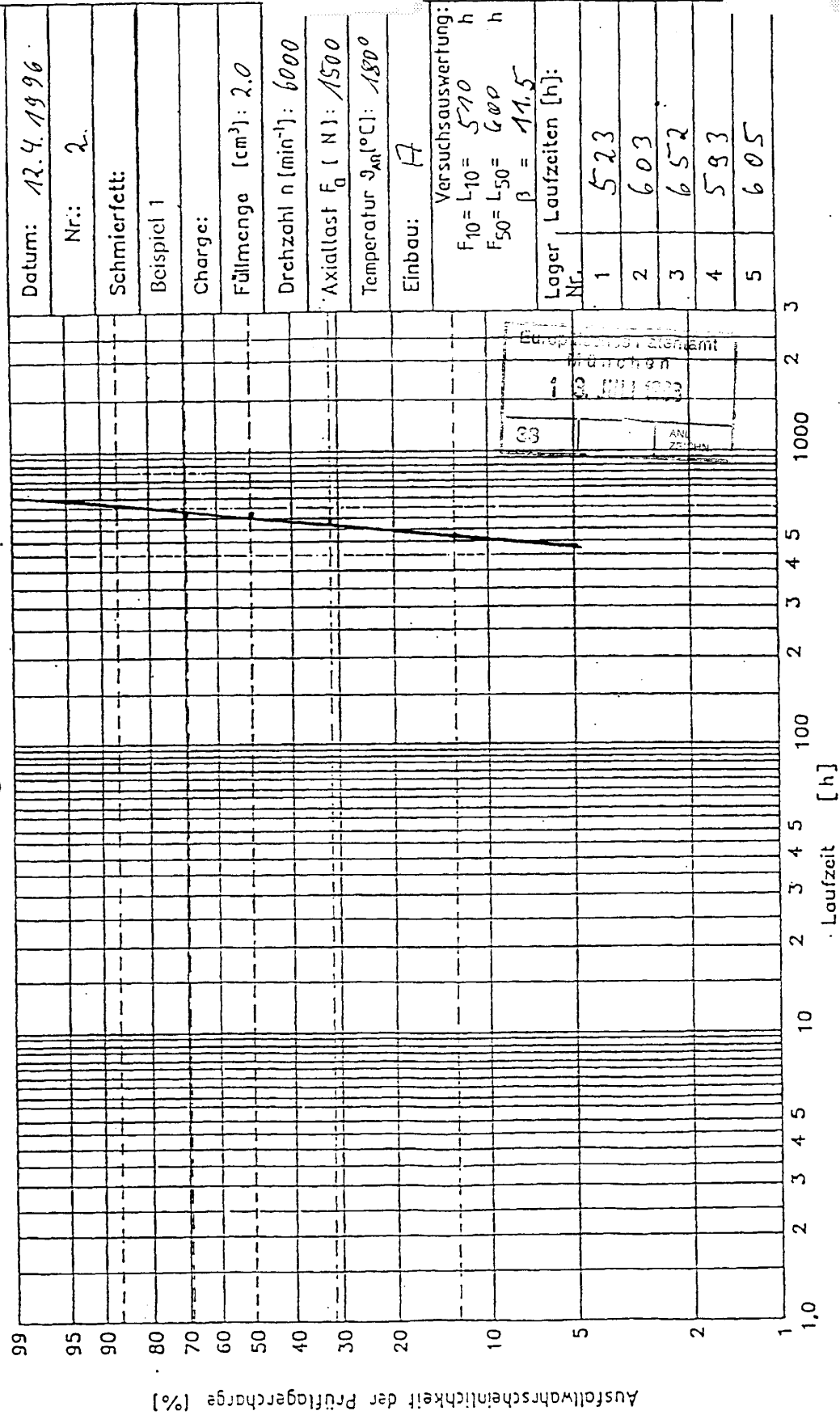
6. Procédé de fabrication d'une composition de graisse suivant l'une des revendications 1 à 5, caracté-

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la partie d'huile ou du mélange huileux à mélanger à l'additif (c) s'élève à de 3 à 10 % en poids rapporté à la composition de graisse.

8. Utilisation de la composition de graisse suivant l'une des revendications 1 à 5 comme lubrifiant dans la technique des véhicules, la technique du transport, la mécanique, la bureautique, des installations et machines industrielles, des machines domestiques et la technique d'entretien.

FIG. 1

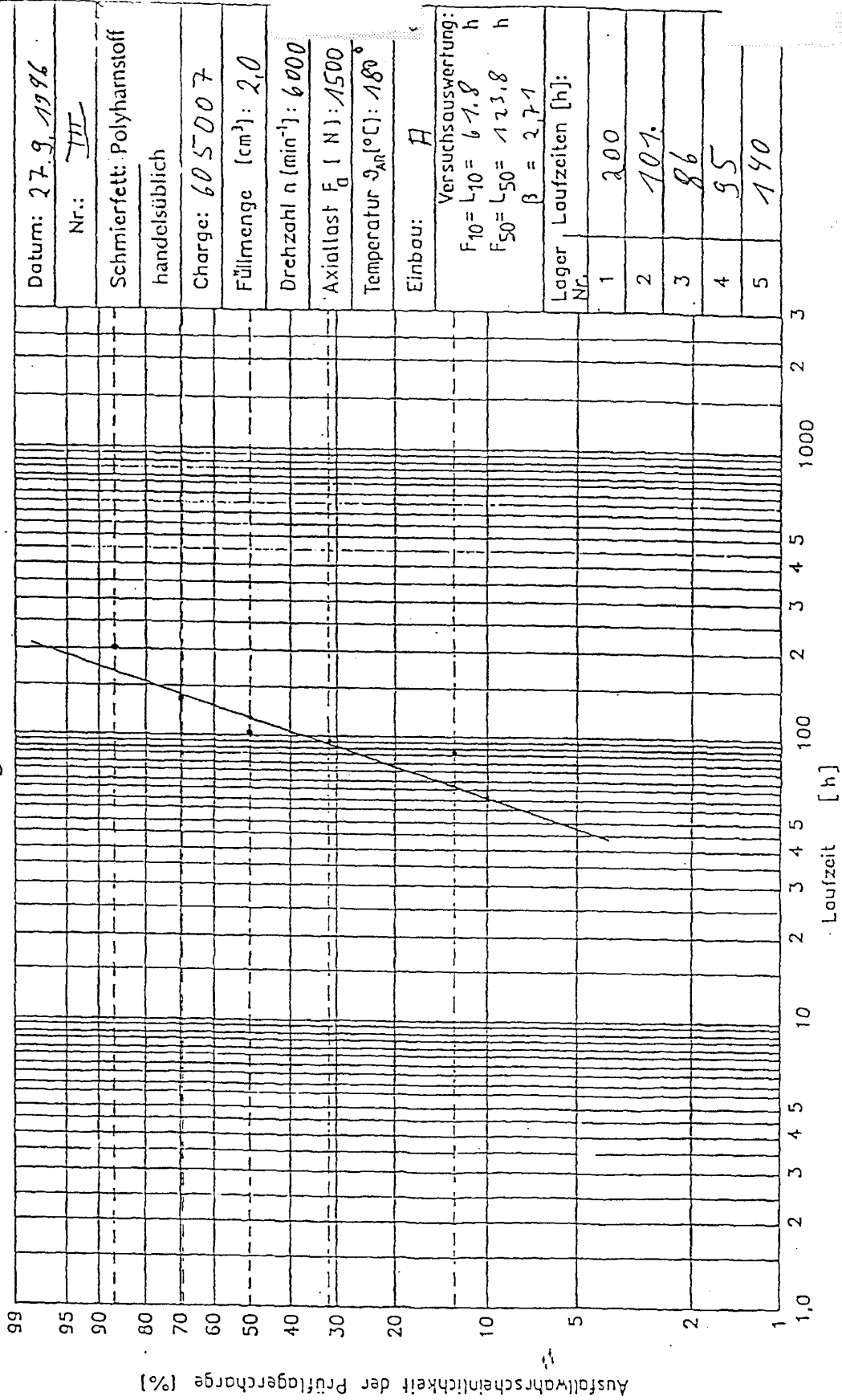
FAE - FE9 Schmierfettgebrauchsdauer



Datum:	12.4.1996
Nr.:	2
Schmierfett:	
Beispiel 1	
Charge:	
Füllmenge [cm ³]:	2.0
Drehzahl n [min ⁻¹]:	6000
Axiallast F ₀ [N]:	1500
Temperatur ϑ_{An} [°C]:	180°
Einbau:	17
Versuchsauswertung:	
F ₁₀ = L ₁₀ =	570 h
F ₅₀ = L ₅₀ =	600 h
β =	11.5
Lager Nr.	
1	523
2	603
3	652
4	593
5	605

FIG. 2

FAG — FE9 Schmierfettgebrauchsdauer



Datum: 27.9.1996
Nr.: III
Schmierfett: Polyhamstoff handelsüblich
Charge: 605007
Füllmenge (cm³): 2,0
Drehzahl n (min⁻¹): 6000
Axiallast F _a (N): 1500
Temperatur ϑ_{Ar} (°C): 180°
Einbau: H
Versuchsauswertung: F ₁₀ = 61,8 h F ₅₀ = 123,8 h β = 2,71
Lager Laufzeiten [h]:
1 200
2 101
3 86
4 35
5 140

FIG. 3

