

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 698**

51 Int. Cl.:

C10M 135/18 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/02 (2006.01)

C10N 50/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2006 E 06734735 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 1846543**

54 Título: **Grasas lubricantes que contienen ditiocarbamatos de antimonio**

30 Prioridad:

11.02.2005 US 652155 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.04.2015

73 Titular/es:

**VANDERBILT CHEMICALS, LLC (100.0%)
30 Winfield Street
Norwalk, CT 06856, US**

72 Inventor/es:

**HIZA, RONALD J.;
AGUILAR, GASTON A.;
DONNELLY, STEVEN G.;
CHENG, FRANCIS S. y
TEPPER, RONALD J.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 533 698 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Grasas lubricantes que contienen ditiocarbamatos de antimonio

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a composiciones lubricantes que contienen ditiocarbamatos de antimonio en combinación con ditiocarbamatos de amonio, como aditivos, y a un método para usar ditiocarbamatos de antimonio en combinación con ditiocarbamatos de cinc a fin de proporcionar protección contra presión extrema (EP) a la vez que se reduce la cantidad de antimonio. La cantidad de un compuesto que contiene al menos un grupo funcional de ácido carboxílico puede actuar para evitar o reducir el efecto de la corrosión del cobre que resulta del uso de antimonio, y antimonio en combinación con ditiocarbamato de amonio.

Descripción de la técnica anterior

- 15 Los ditiocarbamatos de antimonio son bien conocidos en la técnica por su utilidad como agentes para presión extrema (EP), y son excepcionalmente útiles como aditivos de EP en grasas lubricantes. Las patentes representativas que describen el uso de ditiocarbamatos de antimonio son la patente US nº 3.139.405 y patente US nº 5.246.604.

- 20 El documento US 4.859.787 A describe un procedimiento para la preparación de dialquilditiocarbamatos de metales multivalentes haciendo reaccionar el óxido de un metal multivalente con una amina secundaria y disulfuro de carbono mientras se calienta simultáneamente hasta 50-95°C. Como óxido metálico adecuado, se describe entre otros el óxido de antimonio (III). El documento GB 1.487.968 A describe el uso de un derivado antimónico de ácido ditiocarbámico en lubricantes para mejorar las propiedades frente a la presión extrema. Además, en el documento US 6.432.888 B1 se describe una grasa para un cojinete, que comprende un compuesto de antimonio orgánico.

Sin embargo, aspectos medioambientales y de salud están restringiendo los niveles de antimonio en lubricantes y grasas.

- 25 En consecuencia, existe la necesidad de composiciones que aumenten el comportamiento de EP de ditiocarbamatos de antimonio en grasas a base de jabones, permitiendo una reducción en la cantidad eficaz de antimonio necesaria para mantener el comportamiento deseado.

- 30 Específicamente, el comportamiento de EP se mejora preparando composiciones de ditiocarbamatos de antimonio que contienen ditiocarbamato de amonio y/o ditiocarbamato de cinc. Los ditiocarbamatos de antimonio y las composiciones de ditiocarbamatos de antimonio descritos anteriormente pueden ser corrosivos para metales no ferrosos, tales como cobre, cuando se usan en grasas a base de jabones. La presente invención enseña que compuestos que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico son inhibidores eficaces de la corrosión del cobre para estas composiciones de grasa.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 35 Se sabe que el ditiocarbamato de antimonio proporciona protección frente a presión extrema (EP) en composiciones lubricantes, tales como grasa. Sin embargo, existe el deseo de reducir la cantidad de antimonio usada en tales composiciones, mientras todavía se mantiene el comportamiento de EP aceptable. Ahora se ha encontrado que, usando cantidades pequeñas de ditiocarbamato de amonio (AmDTC) en combinación con el ditiocarbamato de antimonio (SbDTC), se puede usar en la composición lubricante una menor cantidad de SbDTC. Para contrarrestar los efectos corrosivos del SbDTC y de la composición de ditiocarbamato de amonio, se ha encontrado que los compuestos que contienen un grupo ácido carboxílico son eficaces evitando la corrosión del cobre. De este modo, la invención se refiere a composiciones lubricantes que comprenden composiciones aditivas que contienen combinaciones de ditiocarbamato de antimonio y ditiocarbamato de amonio, opcionalmente con un compuesto que tiene un grupo que contiene ácido carboxílico. Las composiciones lubricantes, preferiblemente grasas, contienen hasta 10% en masa de las composiciones aditivas según la reivindicación 1. La materia objeto de la invención es también un método para aumentar el comportamiento de EP de ditiocarbamatos de antimonio según la reivindicación 6.

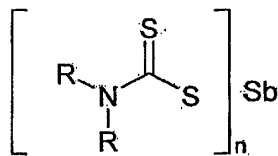
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 50 Las composiciones de grasa base consisten en un aceite lubricante y un sistema espesante. Generalmente, el aceite base y el sistema espesante comprenderán 65 a 95, y 3 a 10 por ciento en masa de la grasa final respectivamente. Los aceites base usados más habitualmente son aceites de petróleo o aceites base sintéticos. Los sistemas espesantes más habituales conocidos en la técnica son jabones de litio, y jabones de complejos de litio, que se producen mediante la neutralización de ácidos carboxílicos grasos o la saponificación de ésteres de ácidos carboxílicos grasos con hidróxido de litio, típicamente de forma directa en los fluidos base. Las grasas de complejos de litio difieren de las grasas de litio simples por la incorporación de un agente complejante, que consiste

habitualmente en ácidos dicarboxílicos.

Los ditiocarbamatos de antimonio de la invención se representan mediante la fórmula general (1):

(1)



$n = 3$

Los grupos hidrocarbonados representados por R incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilo, grupos alquenilo, grupos arilo, grupos cicloalquilo, grupos cicloalquenilo, y mezclas de los mismos. Grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, butilo secundario, n-pentilo, amilo, neopentilo, n-hexilo, n-heptilo, heptilo secundario, n-octilo, octilo secundario, 2-etilhexilo, n-nonilo, nonilo secundario, undecilo, undecilo secundario, dodecilo, dodecilo secundario, tridecilo, tridecilo secundario, tetradecilo, tetradecilo secundario, hexadecilo, hexadecilo secundario, estearilo, icosilo, docosilo, tetracosilo, 2-butiloctilo, 2-butildecilo, 2-hexiloctilo, 2-hexildecilo, 2-octildecilo, 2-hexidodecilo, 2-octildodecilo, 2-deciltetradecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-hexildeciloctildecilo, 2-tetradeciloctildecilo, isoestearilo ramificado con monometilo, etc. Los ditiocarbamatos de antimonio de la invención son bien conocidos en la técnica anterior y están disponibles comercialmente. Se prefieren los ditiocarbamatos de antimonio solubles en aceite que tienen 1 a 50 átomos de carbono, y más preferiblemente los dialquilditiocarbamatos de antimonio solubles en aceite que tienen 1 a 24, preferiblemente 4 a 8, átomos de carbono en el grupo alquilo.

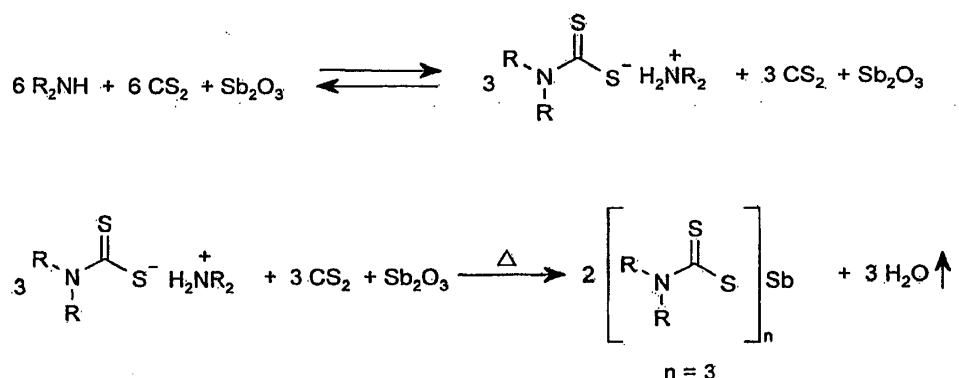
Los grupos alquenilo incluyen, pero no se limitan a, vinilo, alilo, propenilo, isobutenilo, pentenilo, isopentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tetradecenilo, oleilo, etc.

Como grupos arilo, se pueden mencionar, por ejemplo, grupos fenilo, toluilo, xililo, cumenilo, mesitilo, bencilo, fenetilo, estirilo, cinamilo, benzhidrilo, tritilo, etilfenilo, propilfenilo, butilfenilo, pentilfenilo, hexilfenilo, heptafenilo, octilfenilo, nonilfenilo, decilfenilo, undecilfenilo, dodecilfenilo, bencilfenilo, fenilo estirenado, p-cumilfenilo, α -naftilo, β -naftilo y similares.

Los grupos cicloalquilo y grupos cicloalquenilo incluyen, pero no se limitan a, grupos ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, metilciclopentilo, metilciclohexilo, metilcicloheptilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, cicloheptenilo, metilciclopentenilo, metilciclohexenilo, metilcicloheptenilo y similares. Los compuestos preferidos son solubles en aceite que tienen grupos alquilo que contienen 1 a 24 átomos de carbono, y más preferiblemente 4 a 8 carbonos. El más preferido es diamilditiocarbamato de antimonio. Los diamil ditiocarbamatos de antimonio comprenden generalmente 0,5 a 3 y más preferiblemente 1 a 2 por ciento en masa de la composición de grasa final. Las composiciones de grasa finales contienen 0,07 a 0,45 y preferiblemente 0,15 a 0,30 por ciento en masa de antimonio.

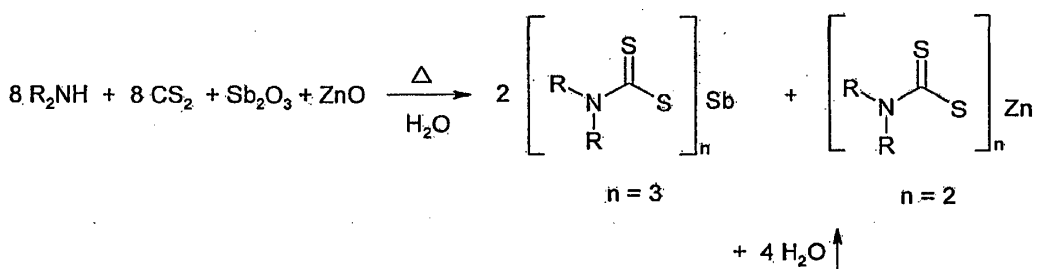
En esta invención, la capacidad para portar carga de las grasas que contienen ditiocarbamato de antimonio con respecto a su comportamiento de EP mejora por la incorporación de composiciones de ditiocarbamatos de antimonio que contienen ditiocarbamatos de amonio y/o ditiocarbamato de cinc. Los ditiocarbamatos de amonio y de cinc no son aditivos de EP por sí mismos, pero la incorporación de estos compuestos mejora significativamente la capacidad para portar carga de las grasas tratadas con ditiocarbamatos de antimonio, a la vez que permite una cantidad reducida de antimonio requerido.

Una ventaja de usar ditiocarbamatos de amonio y de cinc es que su incorporación se puede lograr *in situ* en el procedimiento de fabricación de los ditiocarbamatos de antimonio. Como se representa en la Figura 1, los ditiocarbamatos de amonio son productos intermedios en la preparación de ditiocarbamatos de antimonio. De este modo, el nivel de ditiocarbamato de amonio en una composición se controla mediante la estequiometría de la reacción. Esta invención enseña que el comportamiento de EP mejora cuando los ditiocarbamatos de antimonio se producen usando un exceso de disulfuro de carbono (CS_2) y amina secundaria (R_2NH) en una relación molar 1:2. En efecto, el ditiocarbamato de amonio incrementa el contenido de ditiocarbamato (DTC) total de la composición aditiva. La relación molar de DTC total a antimonio (Sb) aumenta con respecto a la relación 3:1 de ditiocarbamato a Sb en ditiocarbamato de antimonio puro. Para composiciones de grasa que contienen ditiocarbamato de antimonio y ditiocarbamato de amonio, las relaciones molares de DTC total/Sb son 3,06 a 3,50, y la relación más preferida es 3,1:1. Es digno de atención que puesto que el ditiocarbamato de amonio no proporciona en sí mismo protección frente a EP, existe claramente una sinergia entre el AmDTC y SbDTC que permite que una pequeña cantidad de AmDTC aumente el comportamiento de EP de SbDTC. Por lo tanto, parece que no es un simple incremento en la cantidad de DTC total *per se* lo que proporciona los resultados mejorados, sino una relación especial entre el AmDTC y SbDTC en particular.



Reacción 1: Mecanismo de reacción para la preparación de ditiocarbamato de antimonio usando una alimentación de materia prima balanceada.

5 En el caso de composiciones aditivas que contienen ditiocarbamatos de cinc para el método según la reivindicación 6, el procedimiento de fabricación implica el reactivo de cinc adicional junto con el reactivo de antimonio. Como se muestra en la Figura 2, al igual que con ditiocarbamato de amonio, el ditiocarbamato de cinc solo no es un proveedor de protección frente a EP, sino que en su lugar actúa sinérgicamente con SbDTC para potenciar el efecto de SbDTC. La adición de ZnDTC incrementa la relación molar de DTC total/Sb con respecto a la relación 3:1 de ditiocarbamato de antimonio puro. Para composiciones de grasa que contienen ditiocarbamatos de antimonio y ditiocarbamato de cinc, las relaciones molares de DTC total/Sb son 3,1 a 6,2, y las relaciones preferidas son 3,7 a 6,1:1. Tanto para AmDTC como para ZnDTC, el efecto del aumento de comportamiento de EP de SbDTC se logra sin tener que incrementar el contenido de SbDTC.

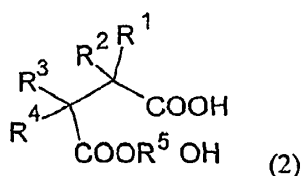


15 Reacción 2: Esquema de reacción para síntesis dual de ditiocarbamatos de antimonio y de cinc.

20 Los grupos hidrocarbonados para los ditiocarbamatos de antimonio y ditiocarbamatos de cinc según se representan mediante R en la Figura 1 y Figura 2 son los mismos como se describen para los ditiocarbamatos de antimonio. Los compuestos preferidos son solubles en aceites que tienen grupos alquilo que contienen 1 a 24 carbonos, y más preferiblemente 4 a 8 carbonos. Los grupos R representativos incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, n-pentilo, amilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 3-etilhexilo, n-nonilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, etc. Se prefieren diamil ditiocarbamato de diamil amonio y diamil ditiocarbamato de cinc.

25 Las características corrosivas de las grasas formuladas con las composiciones aditivas mencionadas anteriormente mejoran mediante la incorporación de compuestos que contienen al menos un grupo funcional de ácido carboxílico (-COOH). Esto incluye pero no se limita a ácidos grasos, y derivados de semiésteres de ácidos alquilsuccínicos. Los ácidos grasos contienen de alrededor de 8 hasta alrededor de 30, o de alrededor de 12 hasta alrededor de 24 átomos de carbono. Los ácidos grasos saturados habituales son ácidos pentanoico o valérico, isopentanoico, hexanoico, heptanoico, octanoico, 2-etilhexanoico, nonanoico o pelargónico, isononanoico, decanoico, hexadecanoico o palmítico, y octadecanoico o esteárico. Los ácidos grasos insaturados son ácido 9-octadecenoico u oleico, ácido 9,12-octadecenoico o linoleico, y ácido 9,12,15-octadecenoico o linolénico.

30 Los semiésteres de ácidos alquilsuccínicos tienen la fórmula (2):



en la que R₁, R₂, R₃, y R₄ son hidrógeno y/o grupos alquilo, al menos uno de R₁, R₂, R₃, y R₄ es siempre un grupo alquilo, y R₅ es siempre un grupo alquilo. Para R₁, R₂, R₃, y R₄, los grupos alquilo son resto polibutilo, ácidos grasos, ácidos isoalifáticos (por ejemplo, ácido 8-metiloctadecanoico). Para R₅, los grupos alquilo contienen 2 a 6 carbonos. Los ejemplos comerciales de (2) son aditivo lubricante VANLUBE[®] RI-A (derivado de semiéster de ácido alquilsuccínico) disponible de R.T. Vanderbilt Company, Inc.; y el aditivo LUBRIZOL[®] 859.

Los inhibidores de la corrosión comprenderán 1 a 30 por ciento en masa de las composiciones de ditiocarbamatos de antimonio. En términos de composiciones de grasa finales, el inhibidor de la corrosión comprenderá generalmente 0,01 a 1 por ciento en masa.

Junto con los ejemplos comparativos, los siguientes ejemplos ilustran métodos inventivos para producir composiciones de ditiocarbamatos de antimonio con comportamiento de EP y características de corrosión mejorados. La Tabla 1 resume la composición química de estos ejemplos.

EJEMPLO 1 (comparativo)

Preparación de dialquilditiocarbamato de antimonio mixto (diamil y di-2-etilhexil ditiocarbamato) usando estequiometría balanceada

(FC539-082) El producto se preparó usando una relación molar de agentes reaccionantes de 6,00:6,00:1 (R₂NH:CS₂:Sb₂O₃). Específicamente, se hicieron reaccionar diamilamina (49,6 gramos, 0,315 moles), di-2-etilhexilamina (9,5 gramos, 0,039 moles), y Sb₂O₃ (17,2 gramos, 0,059 moles) y CS₂ (27,0 gramos, 0,355 moles), y se diluyeron con 97 gramos de aceite diluyente. El producto se filtró para eliminar Sb₂O₃ en exceso. El producto final fue un líquido amarillo que contiene 43 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de antimonio, 7 por ciento en masa de di-2-etilhexil-ditiocarbamato, y 50 por ciento en masa de aceite diluyente. El contenido de antimonio fue 7,41 por ciento en masa.

EJEMPLO 2 (Comparativo)

Preparación de diamil ditiocarbamato de antimonio usando Sb₂O₃ en exceso

(RJT543-143) El producto se preparó usando una relación molar de agentes reaccionantes de 5,86:6,49:1,00 (R₂NH:CS₂:Sb₂O₃). Específicamente, se hicieron reaccionar diamil amina (90,5 gramos, 0,575 moles), y Sb₂O₃ (28,6 gramos, 0,098 moles), y CS₂ (48,5 gramos, 0,637 moles), y se diluyeron con 160,6 gramos de aceite diluyente. El producto se filtró a través de un auxiliar de la filtración de tierra de diatomeas para eliminar Sb₂O₃ en exceso. El producto final fue un líquido amarillo claro que contiene 50 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de antimonio, y 50 por ciento en masa de aceite diluyente. El contenido de antimonio fue 7,45 por ciento en masa.

EJEMPLO 3 (Comparativo)

Preparación de diamil ditiocarbamato de antimonio usando estequiometría balanceada

(FC539-079) El producto se preparó usando una relación molar de agentes reaccionantes de 6,00:6,00:1,00 (R₂NH:CS₂:Sb₂O₃). Específicamente, se hicieron reaccionar diamil amina (115,2 gramos, 0,732 moles), y Sb₂O₃ (35,7 gramos, 0,122 moles) y CS₂ (55,8 gramos, 0,732 moles) y se diluyeron con 50 gramos de aceite diluyente. El producto se filtró para eliminar Sb₂O₃ en exceso. El producto final fue un líquido amarillo que contiene 83 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de antimonio, 17 por ciento en masa de aceite diluyente, y el contenido de antimonio fue 11,92 por ciento en masa.

EJEMPLO 4 (Inventivo)

Preparación de diamil ditiocarbamato de antimonio usando amina en exceso y CS₂

(FC539-088) El producto se preparó usando una relación molar de agentes reaccionantes de 6,45:6,23:1,00 (R₂NH:CS₂:Sb₂O₃). Específicamente, se hicieron reaccionar diamil amina (77,0 gramos, 0,490 moles), y Sb₂O₃ (22,3 gramos, 0,076 moles) y CS₂ (36,1 gramos, 0,474 moles), y se diluyeron con 118,7 gramos de aceite diluyente. El producto se filtró para eliminar trazas de Sb₂O₃ sin reaccionar. El producto final fue un líquido amarillo brillante y claro que contiene 50 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de antimonio, 2,5 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de diamil amonio, y 47,5 por ciento en masa de aceite diluyente. El contenido de antimonio fue 7,45 por ciento en masa.

EJEMPLO 5 (Inventivo)

Preparación de diamil ditiocarbamato de antimonio que contiene diamil ditiocarbamato de diamil amonio, y VANLUBE RI-A

(FC539-089) El producto se preparó usando una relación molar de agentes reaccionantes de 6,40:8,52:1,00 (R₂NH:CS₂:Sb₂O₃). Específicamente, se hicieron reaccionar diamil amina (55,4 gramos, 0,352 moles), y Sb₂O₃ (16,0 gramos, 0,055 moles) y CS₂ (35,8 gramos, 0,469 moles), y se diluyeron con 85,5 gramos de aceite diluyente. El

5 producto se filtró para eliminar trazas de Sb_2O_3 sin reaccionar. A este producto se añadieron 77,1 gramos de VANLUBE RI-A. El producto final fue un líquido amarillo brillante y claro que contiene 35 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de antimonio, 1,7 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de diamil amonio, 30 por ciento en masa de VANLUBE RI-A, y 33,3 por ciento en masa de aceite diluyente. El contenido de antimonio fue 5,2 por ciento en masa.

EJEMPLO 6 (Inventivo)

Preparación de diamil ditiocarbamato de antimonio que contiene diamil ditiocarbamato de diamil amonio y VANLUBE RI-A

10 El Ejemplo 5 es el Ejemplo 3 tras la adición de 2,5 por ciento en masa de VANLUBE RI-A. El producto un líquido amarillo brillante y claro que contiene 48,8 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de antimonio y 2,4 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de diamil amonio, y 46,3 por ciento en masa de aceite diluyente. El contenido de antimonio fue 7,26 por ciento en masa.

EJEMPLO 7

Preparación de diamil ditiocarbamato de diamil amonio

15 Se cargó diamil amina (75,13 gramos, 0,478 moles) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas equipado con un agitador, un condensador y un termómetro. El reactor se colocó en un baño de agua fría, y se añadió gota a gota el CS_2 (46,30 gramos, 0,608 moles) a través de un embudo de adición mientras se mantiene la temperatura de la reacción por debajo de 40°C . La reacción se colocó entonces en un aspirador de vacío para eliminar CS_2 en exceso.

EJEMPLO 8 (Inventivo)

20 Preparación de mezcla de diamil ditiocarbamato de antimonio y diamil ditiocarbamato de cinc

25 (RJT543-218) El producto se preparó usando una relación molar de reactivos de 0,31:1,00 ($\text{ZnO}:\text{Sb}_2\text{O}_3$) que da una relación de cinc a antimonio de 0,16:1,00. Específicamente, se usaron como reactivos diamil amina (149,8 gramos, 0,952 moles), Sb_2O_3 (41,9 gramos, 0,144 moles), ZnO (3,6 gramos, 0,044 moles) y CS_2 (79,5 gramos, 1,044 moles), y se diluyeron con 212,1 gramos de aceite diluyente. El producto se filtró para eliminar trazas de Sb_2O_3 y ZnO sin reaccionar. El producto final fue un líquido amarillo brillante y claro que contiene 50 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de antimonio, 5,0 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de cinc, y 45 por ciento en masa de aceite diluyente. Los contenidos de antimonio y de cinc fueron 7,45 y 0,615 por ciento en masa respectivamente.

EJEMPLO 9 (Inventivo)

Preparación de mezcla de diamil ditiocarbamato de antimonio y diamil ditiocarbamato de cinc

30 (FC539-090) El producto se preparó usando una relación molar de reactivos de 0,61:1,00 ($\text{ZnO}:\text{Sb}_2\text{O}_3$) que da una relación de cinc a antimonio de 0,31:1,00. Específicamente, se hicieron reaccionar diamil amina (86,8 gramos, 0,552 moles), Sb_2O_3 (22,3 gramos, 0,077 moles), ZnO (3,8 gramos, 0,047 moles), agua (0,5 gramos), y CS_2 (42,0 gramos, 0,551 moles), y se diluyeron con 100 gramos de aceite diluyente. El producto se filtró para eliminar trazas de Sb_2O_3 y ZnO sin reaccionar. El producto final fue un líquido amarillo brillante y claro que contiene 50 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de antimonio, 10 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de cinc, y 40 por ciento en masa de aceite diluyente. Los contenidos de antimonio y cinc fueron 7,45 y 1,23 por ciento en masa respectivamente.

EJEMPLO 10 (Inventivo)

Preparación de mezcla de diamil ditiocarbamato de antimonio y diamil ditiocarbamato de cinc

40 (RJT543-220) El producto se preparó usando una relación molar de agentes reaccionantes de 3,09:1,00 ($\text{ZnO}:\text{Sb}_2\text{O}_3$) que da una relación de cinc a antimonio de 1,54:1,00. Específicamente, se hicieron reaccionar diamil amina (152,8 gramos, 0,971 moles), Sb_2O_3 (23,3 gramos, 0,080 moles), ZnO (20,1 gramos, 0,247 moles), y CS_2 (81,2 gramos, 1,067 moles), y se diluyeron con 65,5 gramos de aceite diluyente. El producto se filtró para eliminar trazas de Sb_2O_3 y ZnO sin reaccionar. El producto final fue un líquido amarillo brillante y claro que contiene 40 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de antimonio, 40 por ciento en masa de diamil ditiocarbamato de cinc, y 20 por ciento en masa de aceite diluyente. Los contenidos de antimonio y cinc fueron 5,96 y 4,92 por ciento en masa respectivamente.

50 Se usó el ensayo de EP Timken para medir las propiedades de presión extrema de dos grasas de complejo de litio tratadas con composiciones producidas en los Ejemplos 1 a 9. El ensayo de Timken es un ensayo estándar bien conocido, y se describe en ASTM D 2509. El ensayo Timken mide las cargas a las que se produce desgaste abrasivo, es decir, ranurado, entre una copa que está girando y un bloque estacionario. De este modo, cuanto mayor es la carga Timken OK, mejor son las propiedades de EP de la grasa. A continuación se proporciona una clasificación informal de la capacidad para portar carga basándose en el comportamiento de carga Timken OK, en la que cualquiera en el intervalo 60-80 (excelente o excepcional) se considera aceptable por el estándar de la industria:

Carga de Timken OK, (lb.)	Clasificación de comportamiento de EP
80	Excepcional
60-70	Excelente
50	Bueno
40	Marginal

Se usó el método de ensayo de la tira de cobre, ASTM D 4048, para evaluar las características de corrosión del cobre de dos grasas de complejo de litio tratadas con composiciones producidas en el Ejemplo 1 a 9. En este método de ensayo, la tira de cobre pulida se sumerge totalmente en una muestra de grasa y se calienta en un horno o en un baño líquido a una temperatura especificada durante un período de tiempo definido. Al final de este período, la tira se retira, se lava, y se compara con los patrones de corrosión de tira de cobre de ASTM. A la tira de cobre se le asigna una puntuación de 1a a 4b. Una puntuación de 1a representa una tira con la menor cantidad de corrosión, y 4c representa una tira con la cantidad máxima de corrosión. Los ensayos de corrosión del cobre se llevaron a cabo a 100°C durante 24 horas.

El dato del ensayo se resume en las Tablas 2 a 7. En las Tablas 2 y 3, las propiedades inhibidoras de la corrosión de ácidos carboxílicos se aíslan en dos grasas de complejo de litio que se produjeron por diferentes fabricantes de grasas. El dato muestra que las tasas de tratamiento eficaces pueden diferir dependiendo del fabricante de la grasa. Cuando se trata con 3 por ciento en masa de VANLUBE® 73 (ditiocarbamato de antimonio al 50% en aceite diluyente), la Grasa A requiere una tasa de tratamiento mínima de 0,65 por ciento en masa de derivado de semiestér de ácido alquilsuccínico, es decir, VANLUBE® RI-A (derivado de éster al 50% en aceite diluyente), mientras que la Grasa B solo requiere 0,17 por ciento en masa de VANLUBE RI-A. El dato también muestra que la eficacia del inhibidor de la corrosión se potencia cuando se añade a la grasa como mezcla aditiva con ditiocarbamato de antimonio. Este efecto se ilustra mejor comparando los resultados del Ensayo 10 y Ensayo 12 en la Tabla 3.

En la Tabla 4, se estudió el intervalo eficaz de relación molar de DTC total/Sb. En este estudio, se añadieron cantidades variables de ditiocarbamato de amonio (Ejemplo 7) a grasa que contiene 0,22 por ciento en masa de antimonio aportado de ditiocarbamato de antimonio puro (Ejemplo 1). El dato muestra que la adición de solamente 0,01 por ciento en masa de ditiocarbamato de amonio, o un incremento en la relación molar de DTC total/Sb de 3,04 a 3,07, mejoró la carga de Timken OK desde el fallo de 40 libras a aprobado de 40 libras. Se observa una mejora adicional en el comportamiento de Timken cuando la relación molar de DTC total/Sb se incrementó hasta 3,33. Como se muestra en la Tabla 5 y Tabla 6, la eficacia de ditiocarbamato de amonio se potencia si el ditiocarbamato de amonio se produce *in situ* en el procedimiento de fabricación del ditiocarbamato de antimonio. En el estudio presentado en la Tabla 5, la carga de Timken OK mejora de 60 libras hasta 80 libras al incrementar la relación molar de DTC total/Sb de 3,04 a 3,07 mientras se mantiene constante el contenido de Sb a 0,30 por ciento en masa. El dato muestra que solamente las grasas (Grasa A) preparadas con composiciones aditivas que contienen ditiocarbamato de amonio (Ejemplos 4 y 5) fueron capaces de portar cargas de 80 libras, y solamente la grasa formulada con VANLUBE RI-A (Ejemplo 5) no fue corrosiva para el cobre. En el estudio presentado en la Tabla 6, la carga de Timken mejora desde fallo de 40 libras hasta aprobado de 60 libras al incrementar la relación molar de DTC total/Sb de 3,05 a 3,14 mientras se mantiene constante el contenido de Sb a 0,22 por ciento en masa. De este modo, las composiciones de grasa que contienen ditiocarbamato de amonio (Ejemplos 4 y 6) mantuvieron una excelente capacidad portadora de carga al menor contenido de Sb de 0,22 por ciento en masa. Con respecto a la corrosión del cobre, todas las composiciones de grasa fueron corrosivas excepto la composición de grasa formulada con el Ejemplo 6, que contenía VANLUBE RI-A.

Como se indica en el Ensayo 31-33 en la Tabla 6, los ditiocarbamatos de amonio solos no pueden proporcionar el comportamiento de EP observado con composiciones de ditiocarbamato de antimonio y ditiocarbamato de amonio. De este modo, el refuerzo de EP proporcionado por concentraciones relativamente bajas de ditiocarbamatos de amonio en grasas tratadas con ditiocarbamato de antimonio es inesperado. Además, los ditiocarbamatos de amonio son corrosivos y su uso en niveles elevados hará difícil la inhibición de la corrosión.

Además de los ditiocarbamatos de amonio, el dato en la Tabla 7 muestra que los ditiocarbamatos de cinc también mejorarán significativamente las capacidades para portar carga de grasas que contienen ditiocarbamatos de antimonio. Esta observación es también inesperada puesto que los ditiocarbamatos de cinc no son agentes de EP como se confirma mediante el Ensayo 40 en la Tabla 7.

Tabla 1

Muestra	Componentes	Contenido de Sb	Contenido de DTC total	Relación molar de DTC total/Sb
Ejemplo 1	50% de C5/C8 DTC de antimonio 50% de aceite diluyente*	7,41%	42,59%	2,99
Ejemplo 2	50% de C5 DTC de antimonio 50% de aceite diluyente	7,45%	42,55%	2,99
Ejemplo 3	80% de C5 DTC de antimonio 20% de aceite diluyente	11,92%	68,08%	3,00
Ejemplo 4	50% de C5 DTC de antimonio 2,5% de C5 DTC de amonio 47,5% de aceite diluyente	7,45%	44,04%	3,10
Ejemplo 5	35% de C5 DTC de antimonio 1,7% de DTC de amonio 30% de VANLUBE RI-A 33,3% de aceite diluyente	5,2%	30,81%	3,10
Ejemplo 6	48,8% de C5 DTC de antimonio 2,4% de DTC de amonio 2,5% de VANLUBE® RI-A 46,3% de aceite diluyente	7,26%	42,97%	3,10
Ejemplo 7	100% de DTC de amonio	0,0%	59,49%	---
Ejemplo 8	50% de C5 DTC de antimonio 5% de DTC de cinc 45% de aceite diluyente	7,45%	46,94%	3,31
Ejemplo 9	50% de C5 DTC de antimonio 10% de C5 DTC de cinc 40% de aceite diluyente	7,45%	51,32%	3,62
Ejemplo 10	40% de C5 DTC de antimonio 40% de C5 DTC de cinc 20% de aceite diluyente	5,96%	69,12%	6,09

*aceite nafténico severamente hidrotratado neutro 100

Tabla 2

Dato de corrosión del cobre en Grasa A de complejo de litio

	1	2	3 ³	4 ³	5	6	7
Grasa base	100	97	96	96	96,7	96	95,7
VANLUBE 73 ¹		3	3	3			
Ácido oleico			1				
VANLUBE RI-A ²				1			
VANLUBE 73 / VANLUBE RI-A ¹ : mezcla 90/10					3,3		
VANLUBE 73 / VANLUBE RI-A: mezcla 75/25						4	
VANLUBE 73 / VANLUBE RI-A: mezcla 70/30							4,3
Contenido de SbDTC (% en masa)	0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Contenido de inhibidor de la corrosión (% en masa)	0	0	1	0,5	0,17	0,5	0,65
Corrosión del cobre	1b	4b	1b	4b	4b	4b	1b

¹VANLUBE® 73 es un producto comercial disponible de R.T. Vanderbilt Company, Inc., compuesto de una mezcla patentada de tris(dialquilditiocarbamato) de antimonio en aceite diluyente al 50 por ciento en masa.

5 ²VANLUBE® RI-A contiene aceite diluyente al 50 por ciento.

³Se añadió primero ácido oleico o VANLUBE RI-A a la grasa.

Tabla 3

Dato de corrosión del cobre en Grasa B de complejo de litio

	8	9	10 ³	11	12	13	14 ⁴
Grasa base	100	97	96,5	95,7	96,7	97	96,9
VANLUBE 73 ¹		3	3				
VANLUBE RI-A ²			0,5				0,1
VANLUBE 73 / VANLUBE RI-A ¹ : mezcla 70/30				4,3			
VANLUBE 73 / VANLUBE RI-A ¹ : mezcla 90/10					3,3		
Ejemplo 2						3	3
Contenido de SbDTC (% en masa)	0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Contenido de inhibidor de la corrosión (% en masa)	0	0	0,25	0,50	0,17	0	0,05
Corrosión del cobre	1b	4b	4b	1b	1b	4a	1b

10 ¹VANLUBE 73 es un producto comercial compuesto de una mezcla patentada de tris(dialquilditiocarbamato) de antimonio en aceite diluyente al 50 por ciento en masa.

²VANLUBE RI-A contiene aceite diluyente al 50 por ciento.

³Se añadió primero VANLUBE RI-A a la grasa.

⁴Se añadió VANLUBE RI-A a la grasa después del Ejemplo 2.

Tabla 4

Dato de EP en Grasa B de complejo de litio
SbDTC y AmDTC¹ se añadieron separadamente

	15	16	17	18	19	20
Grasa base	97	96,99	96,95	96,9	96,8	96,7
Ejemplo 1	3	3	3	3	3	3
AmDTC ¹ (Ejemplo 7)		0,01	0,05	0,1	0,2	0,3
Contenido de Sb (% en masa)	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
DTC total (% en masa)	1,28	1,29	1,31	1,34	1,40	1,46
Relación molar DTC/Sb	2,99	3,07	3,12	3,19	3,33	3,48
Carga de Timken OK, (lb.)	40 (Falla)	40	40	40	50	60

¹Ditiocarbamato de amonio

5

Tabla 5

Datos de EP y de corrosión del cobre en Grasa A de complejo de litio

	21	22	23	24
Grasa base	96	97,5	96	94,3
Ejemplo 2	4			
Ejemplo 3		2,5		
Ejemplo 4			4	
Ejemplo 5				5,7
Contenido de Sb (% en masa)	0,30	0,30	0,30	0,30
AmDTC ¹ (% en masa)	0	0	0,1	0,1
DTC total (% en masa)	1,70	1,70	1,76	1,76
Relación molar DTC/Sb	2,99	3,00	3,11	3,10
VANLUBE RI-A ² (% en masa)	0	0	0	1,7
Carga de Timken OK, (lb.)	60	70	80	80
Corrosión del cobre	4b	4b	4a	1b

¹Ditiocarbamato de amonio

²VANLUBE RI-A es activo 50 por ciento en masa. De este modo, el inhibidor de la corrosión total en el Ejemplo 5 es 0,85 por ciento en masa.

10

Tabla 6

Datos de EP y de corrosión del cobre en Grasa B de complejo de litio

	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Grasa base	96	97	97,5	98,1	97	96,9	99		
Ejemplo 2	4	3							
Ejemplo 3			2,5	1,9					

ES 2 533 698 T3

	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Ejemplo 4					3				
Ejemplo 6						3,1			
AmDTC ¹ (Ejemplo 7)							1	2,2	2,2
VANLUBE RI-A									0,1
Contenido de Sb (% en masa)	0,30	0,22	0,30	0,22	0,22	0,22	0	0	0
AmDTC ¹ (% en masa)	0	0	0	0	0,08	0,08	1	2,2	2,2
Contenido de DTC total (% en masa)	1,70	1,28	1,70	1,28	1,32	1,32	0,59	1,31	1,31
Relación molar DTC/Sb	2,99	2,99	3,00	3,00	3,11	3,10	---	---	---
VANLUBE RI-A ² (% en masa)	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0,1
Carga de Timken OK, (lb.)	80	40	80	40 (Falla)	60	60	40 (Falla)	50	---
Corrosión del cobre	4a	4a	4a	1b	4b	1a	4a	4b	4b

¹Ditiocarbamato de amonio

²VANLUBE RI-A es activo 50 por ciento en masa. De este modo, el inhibidor de la corrosión total en el Ejemplo 4 es 0,05 por ciento en masa.

Tabla 7

5

Datos de EP y de corrosión del cobre en Grasa B de complejo de litio

	34	35	36	37	38	39	40
Grasa base	98,1	97	97	96,25			96
Ejemplo 3	1,9						
Ejemplo 8		3					
Ejemplo 9			3				
Ejemplo 10				3,75	3,00	2,1	
VANLUBE [®] AZ ³							4
Contenido de Sb (% en masa)	0,22	0,22	0,22	0,22	0,18	0,126	0
Contenido de Zn (% en masa)	0	0,02	0,04	0,18	0,14	0,098	0,24
Contenido de DTC total (% en masa)	1,28	1,41	1,54	2,60	2,08	1,46	1,76
Relación molar DTC/Sb	3,00	3,31	3,62	6,09	6,09	6,09	---
Carga de Timken OK, (lb.)	40 (Falla)	70	80	80	80	60	40 (Falla)
Corrosión del cobre	1b	1b	1b	1b/4a ⁴	1b/4a ⁴	1b	1a

³VANLUBE[®] AZ es diamil ditiocarbamato de cinc comercial producido por R. T. Vanderbilt Company Inc.

⁴ La puntuación es 1b con líneas 4a muy finas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición lubricante que comprende:
 - una grasa lubricante y 0,1-10% de una composición aditiva que comprende:
 - (a) ditiocarbamato de antimonio, y
 - (b) ditiocarbamato de amonio,
- 5 en la que el contenido de antimonio de la composición es 0,07 a 0,45% en masa, y la relación molar (DTC total:Sb) de moléculas de ditiocarbamato totales en (a) y (b) a moléculas de antimonio es 3,06 a 3,50:1.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el contenido de antimonio es 0,20 a 0,30% en masa, y la relación DTC total:Sb es 3,07 a 3,11:1.
- 10 3. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición comprende además (c) un compuesto que contiene un grupo funcional de ácido carboxílico.
4. La composición de la reivindicación 3, en la que (c) está presente a 0,01 a 1% de la composición lubricante total.
5. La composición de la reivindicación 3, en la que (c) es semiéster de ácido alquilsuccínico.
- 15 6. Un método para incrementar el comportamiento frente a la presión extrema de ditiocarbamatos de antimonio en una grasa lubricante, que comprende las etapas de formar una composición aditiva que comprende
 - (a) ditiocarbamato de antimonio y
 - (b) ditiocarbamato de cinc,haciendo reaccionar juntos en una única etapa una amina secundaria y disulfuro de carbono con Sb_2O_3 y ZnO ,
- 20 añadir a la grasa 0,1-10% de la composición aditiva para formar una composición de grasa lubricante, de manera que el contenido de antimonio de la composición de grasa lubricante es 0,07 a 0,45% en masa, y la relación molar (DTC total:Sb) de moléculas de ditiocarbamato totales en (a) y (b) a antimonio es 3,1 a 6,2:1.