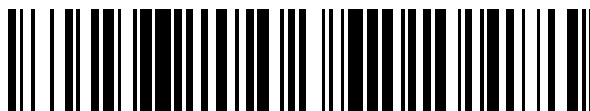


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 789**

51 Int. Cl.:

C10M 135/36 (2006.01)

C10M 159/12 (2006.01)

C07D 285/125 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2000 PCT/US2000/41380**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2017 WO01029156**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2000 E 00984590 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 1144558**

54 Título: **Aditivos de dímeros de tiadizol y composiciones lubricantes que los contienen**

30 Prioridad:

20.10.1999 US 160568 P

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

28.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAROL, THOMAS, J. y
TEPPER, RONALD, J.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 656 789 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

Aditivos de dímeros de tiadiazol y composiciones lubricantes que los contienen

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a productos de reacción de dímeros de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol/glicol y aductos útiles como aditivos de presión extrema.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Se usa una variedad de aditivos en los lubricantes para mejorar sustancialmente el rendimiento. Por ejemplo, los aditivos de presión extrema se incorporan rutinariamente en una composición lubricante no tratada (por ejemplo, grasas) para mejorar significativamente el rendimiento. Se cree que los aditivos de presión extrema producen una película sobre la superficie de un metal que puede tanto aumentar la capacidad portante de carga del lubricante, como proteger la superficie metálica bajo altas condiciones de carga del deterioro debido al desgaste, soldadura y abrasión.

15 Se usan frecuentemente naftenatos de plomo y los dialquilditiocarbamatos de plomo como aditivos para mejorar el rendimiento de PE de las grasas. Sin embargo, el plomo es un metal pesado que se considera "venenoso" en todas las formas. Como alternativa, se han usado aditivos de metal (tales como antimonio, cinc y bismuto) como una sustitución del plomo. Sin embargo, estos metales pesados todavía proporcionan problemas medioambientales referentes al uso. Por consiguiente, ha sido un objetivo en la materia desarrollar materiales lubricantes no de metal para sustituir los aditivos de metal pesado mientras que proporcionan rendimiento de presión extrema aceptable.

20 La eficacia de los posibles aditivos de presión extrema se determina convencionalmente por la prueba de soldadura de 4 bolas (ASTM D-2596) y la prueba de carga Timken (ASTM D-2509). Un compuesto candidato ideal debe presentar buenos resultados en ambas pruebas, ya que cada prueba cuantifica diferentes propiedades de presión extrema.

25 Conocidos para aquellos expertos en la materia, los derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMTD) son eficaces como aditivos contra el desgaste en lubricantes. Ejemplos de derivados de DMTD útiles como aditivos contra el desgaste incluyen los dímeros de monosulfuro y disulfuro de DMTD como se desvela en las patentes de EE.UU. N.º 4.517.103 y 5.194.621, aductos de maleato de DMTD como se desvela en las patentes de EE.UU. N.º 5.102.568, 5.055.584 y 5.138.065 y derivados mono-alquilados y de tioacetil como se desvela en la patente de EE.UU. N.º 5.849.925.

30 Los derivados de DMTD también son conocidos por proporcionar buenas propiedades de soldadura de 4 bolas. En realidad, las propiedades de soldadura de 4 bolas de derivados de DMTD frecuentemente superaron los requisitos comerciales. Desafortunadamente, estos mismos derivados generalmente presentan mal rendimiento de la carga Timken, ya que los derivados de DMTD generalmente no proporcionan niveles de cargas Timken superiores a 35 libras (15,9 kg). Como resultado, se ha limitado la comercialización de los derivados de DMTD como aditivos de presión extrema.

35 En vista de lo anterior, existe una necesidad en la materia de derivado de DMTD que proporcione propiedades adecuadas tanto de la soldadura de 4 bolas como de la carga Timken.

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar derivados de DMTD que proporcionen propiedades adecuadas de la soldadura de 4 bolas y de la carga Timken, que permitirán la utilización eficaz de los derivados de DMTD como aditivos de presión extrema.

SUMARIO DE LA INVENCION

40 La presente invención proporciona productos de reacción de dímero de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol/glicol y aductos útiles como aditivos de presión extrema en lubricantes y lubricantes que incluyen los aditivos según las reivindicaciones.

En una realización, se proporciona un aditivo que incluye el producto de reacción de:

45 (A) un dímero de tiadiazol seleccionado como uno o más de fórmula (I), (IA) o (IB) como se define en la reivindicación 1, y

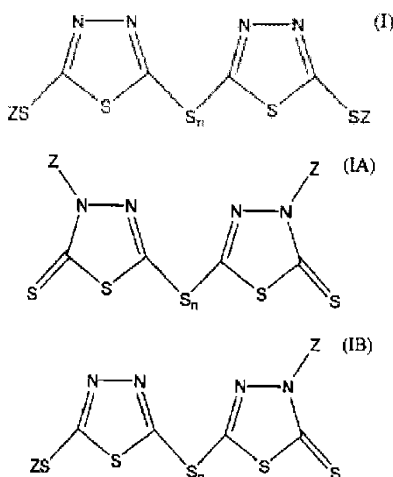
(B) un poli(éter)glicol que tiene la fórmula (III) como se define en la reivindicación 1.

50 También se proporcionan composiciones lubricantes que incluyen los productos de reacción y aductos de la presente invención. Ventajosamente, las composiciones lubricantes de la presente invención presentan cargas Timken significativamente mejoradas en comparación con los derivados de DMTD previos. Estas y otras ventajas de la presente invención serán rápidamente evidentes de la descripción detallada expuesta a continuación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención proporciona productos de reacción y aductos de dímeros de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituidos (en lo sucesivo "dímeros de tiadiazol") y poli(éter)glicoles útiles como aditivos de presión extrema en lubricantes. Se ha encontrado inesperadamente que los productos de reacción de dímero de tiadiazol-glicol y los aductos proporcionan buenas propiedades de carga Timken, además de buenas propiedades de soldadura de 4 bolas. Además, los productos de reacción y aductos son biodegradables a bajas concentraciones. Ventajosamente, los productos de reacción y los aductos proporcionan una alternativa más respetuosa con el medioambiente a los aditivos de presión extrema de metales pesados comúnmente usados en lubricantes.

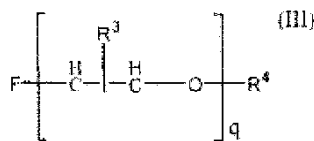
En una realización, la presente invención proporciona un aditivo que incluye un producto de reacción de un dímero de tiadiazol y un poli(éter)glicol. El dímero de tiadiazol es un monosulfuro de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMTD) o dímero de disulfuro seleccionado de la fórmula (I), (IA) o (IB):



en las que "n" es 1 a 2 y el sustituyente "Z" es hidrógeno, o combinaciones de los mismos.

Los dímeros de tiadiazol que se encuentran dentro del parámetro anteriormente descrito son conocidos en la técnica y se sintetizan fácilmente siguiendo técnicas conocidas. Por ejemplo, el dímero de disulfuro de DMTD (5,5'-ditiobis(1,3,4-tiadiazol-2-tiol)) se desvela en las patentes de EE.UU. N.º 4.517.103 y 3.161.575. El dímero de disulfuro de DMTD también está comercialmente disponible con el nombre comercial VANLUBE® 829 de R.T. Vanderbilt, Company, Inc. El dímero de monosulfuro de DMTD (5,5'-tiobis(1,3,4-tiadiazol-2-tiol)) también está comercialmente con el nombre comercial VANAX® 882A de R.T. Vanderbilt, Company, Inc.

El segundo componente para sintetizar el producto de reacción de dímero de tiadiazol-glicol es un poli(éter)glicol que tiene la fórmula (III):



en la que F es cualquiera de: (1) un radical hidroxilo; (2) un radical alcoxilo C₁ a C₂₀ de cadena ramificada o lineal, siendo preferido un radical C₁ a C₁₀; (3) un radical alquil C₁ a C₂₀-carboxilo de cadena ramificada o lineal, siendo preferido un radical C₁ a C₁₀; (4) un residuo de glicerol mono-sustituido, di-sustituido o tri-sustituido; (5) hidrógeno; o una combinación de los mismos. El sustituyente R³ es cualquiera de: hidrógeno; un radical metilo; o una combinación de los mismos. El sustituyente R⁴ es cualquiera de: (1) hidrógeno; (2) un radical alquilo C₁ a C₂₀ de cadena ramificada o lineal, siendo preferido un radical C₁ a C₈; (3) un radical fenilo; (4) un radical fenilo sustituido con alquilo C₁ a C₂₀ de cadena ramificada o lineal, siendo preferido un sustituyente de alquilo C₁ a C₈; (5) un radical acilo C₁ a C₂₀ de cadena ramificada o lineal, siendo preferido un radical C₁ a C₁₀; o una combinación de los mismos. El número de unidades de repetición de éter "q" oscila de 1 a 300, siendo preferido 1 a 150, siendo más preferido 1 a 10.

Los poli(éter)glicoles que se encuentran dentro de los parámetros anteriormente descritos son conocidos en la técnica. Ejemplos representativos de los glicoles incluyen, pero no se limitan a, polietilenglicol, polipropilenglicol, tetraetilenglicol, etiloxitrietilenglicol, butoxitrietilenglicol, dimetoxitrietilenglicol, di-nonanoato de trietilenglicol, butoxitriglicol y dimetil éter de trietilenglicol. Un glicol particularmente preferido es butoxitrietilenglicol. Los glicoles están comercialmente disponibles de una variedad de fuentes. Preferentemente, los glicoles tienen un peso

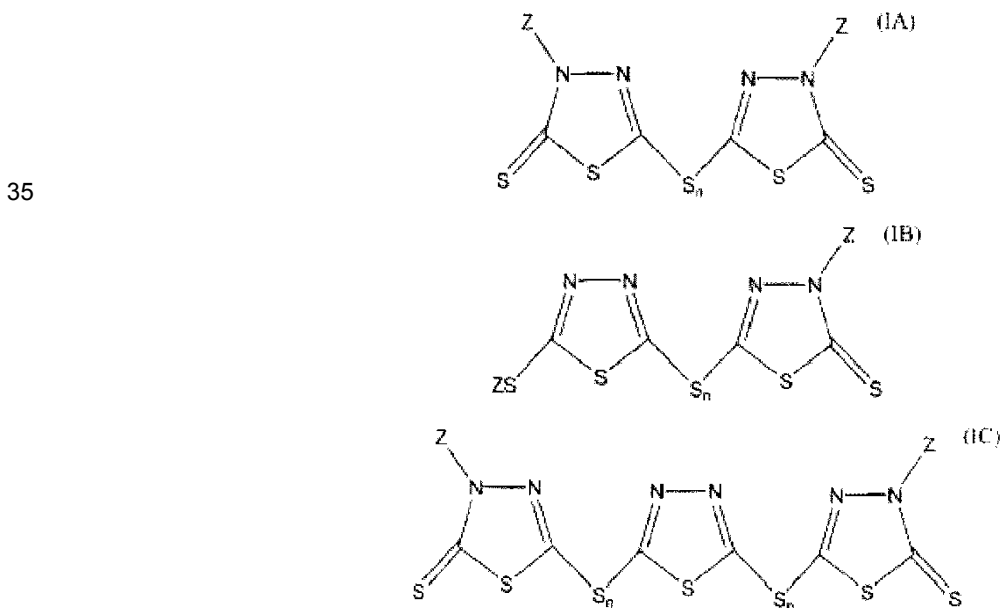
molecular de 340 a 4000, siendo preferido 340 a 1000. Los glicoles deben tener una viscosidad inferior a 4000 centistokes a 25 °C para facilitar la manipulación. Asimismo, los glicoles deben tener un efecto mínimo sobre el punto de goteo de grasas.

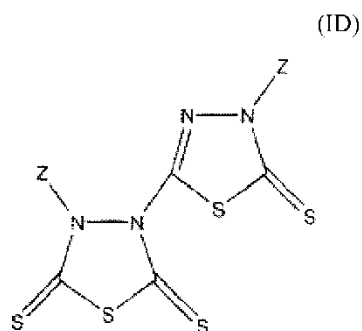
5 El producto de reacción se forma combinando los dos componentes únicos con o sin un disolvente y posteriormente calentando los componentes, si fuera necesario. Preferentemente, el dímero de tiadiazol se dispersa en el glicol, ya que el glicol normalmente está en un estado líquido a temperatura ambiente. No se requiere el calentamiento de la mezcla de reacción de dímero de tiadiazol-glicol cuando el dímero de tiadiazol está en un estado líquido a temperatura ambiente. Sin embargo, si el dímero de tiadiazol está en un estado sólido a temperatura ambiente, la mezcla puede calentarse (por ejemplo, a al menos 100 °C) para facilitar la formación del producto de reacción. La temperatura requerida y el tiempo necesario para facilitar la formación del producto de reacción son variables y pueden ser fácilmente determinados por un experto en la materia. La formación del producto de reacción líquido puede aproximarse observando la disolución del dímero de tiadiazol sólido. La formación del producto de reacción también puede confirmarse por espectroscopía infrarroja (IR), ya que se observan desplazamientos en la absorción cuando se comparan los espectros de IR para los componentes individuales frente a los espectros de IR para el producto de reacción. Además, para obtener un producto de reacción de color más claro, se añade una pequeña cantidad de un agente reductor (por ejemplo, metabisulfito de sodio) a la mezcla de reacción.

20 El dímero de tiadiazol y el poli(éter)glicol se hacen reaccionar preferentemente en una relación molar del material de partida de al menos 0,2:1, siendo más preferido al menos 0,4:1. Sin embargo, para las propiedades de presión extrema adicionalmente mejoradas puede utilizarse una equimolar o exceso del material de partida de tiadiazol (por ejemplo, una relación molar de 1:1, 2:1 o mayor).

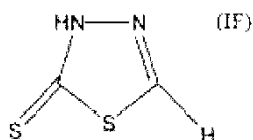
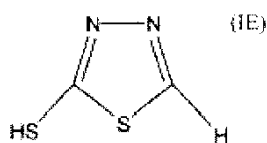
25 Un método alternativo para sintetizar el producto de reacción de dímero de mono- y disulfuro de DMTD-glicol es hacer reaccionar DMTD en presencia del glicol. Se ha encontrado que cuando DMTD se dispersa en el glicol y se calienta, se forma el dímero de mono- y disulfuro de DMTD *in situ*, además de 2-mercapto-1,3,4-tiadiazol (MTD). La formación *in situ* del dímero puede ser apreciada por la formación contemporánea de sulfuro de hidrógeno (H₂S). Por consiguiente, un experto en la materia haría reaccionar 2 moles de DMTD para 1 mol de glicol para proporcionar un producto de reacción de dímero de DMTD-glicol que tiene una relación de material de partida de tiadiazol:glicol de 1:1.

30 Aunque no se desea quedar limitado por teoría, el análisis espectroscópico de los productos de reacción anteriormente descritos indica que pueden encontrarse diversos isómeros del dímero de tiadiazol (I) y monómero de MTD en la mezcla de reacción. La presencia de estos otros compuestos de tiadiazol se atribuye a su presencia en el material de partida de tiadiazol y a la isomerización durante la formación del producto de reacción. Los compuestos de tiadiazol también se complejan con los poli(éter)glicoles anteriormente descritos para formar productos de reacción útiles como aditivos de presión extrema. El análisis espectroscópico indica que los compuestos de tiadiazol tienen, además de las fórmulas (IA) y (IB), las siguientes estructuras (IC), (ID), (IE), (IF):





o



5 Así, según la presente invención, los aditivos de la presente invención pueden incluir además una mezcla de productos de reacción. En una realización preferida, el aditivo contiene el producto de reacción del dímero de tiadiazol que tiene la fórmula (I) con los poli(éter)glicoles como producto de reacción predominante, siendo el resto cualquiera de los productos de reacción formados por los compuestos de tiadiazol de fórmulas (IA-IF) que se complejan con los poli(éter)glicoles. El término "predominar" en este contexto significa preferentemente al menos el 50 por ciento en peso de la cantidad total de productos de reacción presentes en la composición de aditivo. En una realización alternativa, la presente invención proporciona un aditivo que incluye al menos un producto de reacción formado a partir de cualquiera del compuesto de tiadiazol que tiene las fórmulas (IA) a (IF) y los poli(éter)glicoles anteriormente descritos.

15 Según la presente invención, los productos de reacción de tiadiazol y aductos se incorporan como aditivos en composiciones lubricantes en una cantidad eficaz para conferir propiedades de presión extrema adecuadas. En este contexto, las propiedades de presión extrema adecuadas están pasando una carga Timken de al menos 40 libras (18,1 kg), siendo al menos 50 libras (22,7 kg) o mayor. Como será evidente con un experto en la materia, la cantidad de los productos de reacción y aductos necesarios para proporcionar propiedades de presión extrema adecuada es variable. Los aditivos pueden añadirse en un intervalo del 0,1 al 10 por ciento en peso de la composición lubricante, siendo preferido al menos el 1 por ciento en peso y siendo incluso más preferido el 2 por ciento en peso.

25 Composiciones lubricantes adecuadas para la incorporación de los aditivos de presión extrema incluyen, pero no se limitan a, aceites lubricantes, aceites de motor y grasas lubricantes que contienen una cantidad importante de aceite de base. Una "cantidad importante" en este contexto significa que más del 50 por ciento en peso (% en peso) de la composición es aceite de base. Los aceites de base que van a usarse incluyen, pero no se limitan a, aceites nafténicos, aromáticos, parafínicos, minerales y sintéticos. Aceites sintéticos representativos incluyen, pero no se limitan a, polisiloxanos, ésteres de ácido carboxílico y poliglicoléteres.

30 En una realización preferida, la composición lubricante es una grasa que se prepara añadiendo a un aceite de base espesantes tales como sales y complejos de jabones de ácido graso, compuestos de poliurea, jabones mixtos y complejos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aluminio, arcillas modificadas y complejos de amonio cuaternario-bentonita. Diversos otros aditivos se incorporan según se desee.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran la síntesis de los productos de reacción de dímero de tiadiazol-glicol y aductos, y su uso como aditivos de presión extrema en composiciones lubricantes.

EJEMPLO 1

35 Se sintetizó un producto de reacción de dímero de tiadiazol-glicol añadiendo a un matraz de tres bocas 112,9 gramos de un dímero de disulfuro de DMTD (5,5'-ditiobis(1,3,4-tiadiazol-2-tiol)) (es decir, la fórmula (I) donde Z es hidrógeno ("H") y n es 2) y 138,6 gramos de butoxitrietilenglicol para proporcionar una relación molar 0,53:1 del material de partida. El dímero de disulfuro de DMTD está comercialmente disponible con el nombre comercial VANLUBE® 829 de R.T. Vanderbilt, Company, Inc. La mezcla, que no contuvo ningún otro reactante, se calentó a partir de 135 °C durante 1 hora. Después de enfriar la mezcla, el material sólido sin reaccionar (es decir, el dímero

de disulfuro de DMTD) se eliminó del producto de reacción líquido por filtración. Las características de la estructura de este producto de reacción líquido (compuesto 1) se enumeran en la Tabla 1.

EJEMPLOS 2-4

5 Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1, se prepararon productos de reacción de dímero de tiadiazol-glicol mezclando en relaciones molares especificadas el dímero de disulfuro de DMTD del Ejemplo 1 con poli(éter)glicoles que tienen la estructura de fórmula (III). El sustituyente "Z" era hidrógeno. Como en el Ejemplo 1, las mezclas de reacción se calentaron a al menos 100 °C durante al menos 30 minutos. Una vez se enfriaron las mezclas, los productos de reacción líquidos se filtraron para eliminar cualquier material de partida de dímero de tiadiazol sin reaccionar. Las características estructurales de los productos de reacción (compuestos 2-4) se enumeran en la Tabla 1 a continuación.

EJEMPLO 5

15 Se sintetizó un producto de reacción de dímero de tiadiazol-glicol usando DMTD en lugar de un dímero de DMTD. Se añadieron aproximadamente 16,3 gramos de DMTD, 21,2 gramos de trietilenglicol y 0,14 gramos de tricloruro de aluminio a un matraz redondo. El matraz se unió a un lavador que contenía hidróxido sódico para eliminar el sulfuro de hidrógeno durante la formación de dímero *in situ*. La mezcla se calentó de 115-145 °C durante 6 horas, en las que se observó que se desprendía H₂S, que indica la formación *in situ* del dímero de DMTD. Una vez se dejó enfriar la mezcla de reacción, se eliminó el material sin reaccionar filtrando. Las características estructurales del producto de reacción (compuesto 5) se enumeran en la Tabla 1.

EJEMPLOS 6-8 (el compuesto del Ejemplo 8 no es parte de la presente invención)

20 Se prepararon productos de reacción de dímero de tiadiazol-glicol siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 1 mezclando en relaciones molares especificadas dímero de tiadiazol que tiene la estructura de fórmula (I) con poli(éter)glicoles que tienen la estructura de fórmula (III). El sustituyente "Z" fue hidrógeno. Como en el Ejemplo 1, las mezclas se calentaron a al menos 100 °C durante al menos 30 minutos. Una vez se enfriaron las mezclas, las mezclas se filtraron para eliminar cualquier material de partida de dímero de tiadiazol sin reaccionar. Las características estructurales de los productos de reacción (compuestos 6-8) se enumeran en la Tabla 1.

EJEMPLO 9

30 Se sintetizó un producto de reacción de dímero de tiadiazol-glicol convirtiendo DMTD *in situ* en dímero de DMTD. Se añadieron aproximadamente 276,1 gramos de DMTD y 367,2 gramos de butoxitrietilenglicol a un matraz de tres bocas. El matraz se unió a un lavador que contenía hidróxido sódico para eliminar el sulfuro de hidrógeno durante la formación de dímero *in situ*. La mezcla se burbujeó con nitrógeno y se calentó a 120 °C durante aproximadamente 5 horas y media. Después de lo cual el matraz se unió a un aspirador y se calentó durante una hora adicional. Entonces se filtró el producto de reacción. Las características estructurales del producto de reacción (compuesto 9) se enumeran en la Tabla 1. También se realizó análisis de infrarrojos del producto de reacción y sus componentes siendo identificados los siguientes picos importantes:

Bis-dímero de DMTD 1487, 1435, 1406, 1262, 1212 (cm⁻¹);

Butoxitrietilenglicol 1460, 1351, 1297, 1248 (cm⁻¹);

Compuesto 9 1510, 1433, 1350, 1244 (cm⁻¹).

35 EJEMPLO COMPARATIVO 10-13

Se prepararon productos de reacción de dímero de tiadiazol-glicol comparativos siguiendo el procedimiento general de los Ejemplos 6-8. Las características estructurales de los productos de reacción (compuesto 10-13) se enumeran en la Tabla 1.

TABLA 1

Producto de reacción	Tipo Z	n	Átomos de carbono	F	R ³	q	R ⁴	Relación de tiadiazol:glicol
Compuesto 1	H	2	0	OH	H	3	Butilo	0,53
Compuesto 2	H	2	0	OH	CH ₃	*(1)	OH	5,2
Compuesto 3	H	2	0	OH	H	*(2)	OH	1,0
Compuesto 4	H	2	0	OH	H	4	Butilo	0,51

Producto de reacción	Tipo Z	n	Átomos de carbono	F	R ³	q	R ⁴	Relación de tiadiazol:glicol
Compuesto 5	H	1-2	0	OH	H	3	OH	0,37
Compuesto 6	H	2	0	OH	H, CH ₃	*(3)	OH	-
Compuesto 7	H	1	0	OH	H	3	Butilo	0,49
Compuesto 8	(II), t = 0	2	3 en R ² 2 en R ¹	OH	H	1	Butilo	1,0
Compuesto 9	H	1-2	0	OH	H	3	Butilo	0,49
Compuesto 10	(II), t = 0	2	8 en R ² 7 en R ¹	OH	H	1	Butilo	1,0
Compuesto 11	CH ₃	2	0	CH ₃	H	3	CH ₃	0,41
Compuesto 12	(II), t = 0	2	8 en R ² 7 en R ¹	OH	N/A	0	Butilo	1,0
Compuesto 13	(II), t = 0	1	8 en R ¹ R ¹ = H	OH	H	1	Butilo	1,0

(1) Polipropilenglicol comercialmente disponible comercializado con el nombre comercial JEFFOX[®]PPG2000 (MW = 2000)

(2) Polipropilenglicol comercialmente disponible comercializado con el nombre comercial CARBOWAX[®]400 (MW = 380-400)

5 (3) Poli(propil-,eti)lenglicol comercialmente disponible comercializado con el nombre comercial ALKATERGE[®]T- IV (MW - desconocido)

EJEMPLO 14

10 Se evaluó el producto de reacción del Ejemplo 1 (es decir, compuesto 1) para sus propiedades de soldadura de 4 bolas y de carga Timken según ASTM D-2596 y ASTM D-2509, respectivamente. Se prepararon formulaciones de grasa usando grasa de hidroxistearato de litio-12 con diversos porcentajes en peso (% en peso) de compuesto 1 como aditivo. Como comparación, también se evaluaron formulaciones de grasa que contenían el dímero de disulfuro de DMTD. Los resultados se enumeran en la Tabla 2.

TABLA 2

Muestra de grasa	Compuesto 1 % en peso	Dímero de DMTD % en peso	Soldadura de 4 bolas (kgf)	Carga Timken OK, libras (kg)
1	10 %	0	620	--
2	5 %	0	620	--
3	3 %	0	400	80 (36,3)
4	2 %	0	400	80 (36,3)
5	1 %	0	315	80 (36,3)
6	0	4,5 %	800	--
7	0	3,0 %	620	--
8	0	2,0 %	500	20 (9,1)
9	0	1,0 %	315	--

5 Como puede apreciarse de la Tabla 2, la muestra 8 (que contuvo el 2,0 por ciento en peso del dímero de disulfuro de DMTD) presentó una soldadura de 4 bolas comercialmente aceptable de 500 kilogramos fuerza (kgf) con una carga Timken OK comercialmente inaceptable de 20 libras (9,1 kg). Por el contrario, la muestra 4 (que contuvo el 2,0 % en peso del compuesto 1) presentó una soldadura de 4 bolas comercialmente aceptable de 500 kgf con una espectacular carga Timken OK de 80 libras (36,3 kg). Así, el compuesto 1 proporcionó un aumento del 400 % en el rendimiento de la carga Timken con respecto al dímero de disulfuro de DMTD.

EJEMPLO 15

10 Se prepararon formulaciones de grasa de hidroxiestearato de litio-12 que contenían porcentajes en peso variables del dímero de disulfuro de DMTD y butoxitrietilenglicol para determinar los rendimientos individuales de soldadura de 4 bolas y de carga Timken de los dos reactantes usados para sintetizar el compuesto 1. Se realizaron las pruebas de soldadura de 4 bolas y de carga Timken usando el mismo procedimiento usado en el Ejemplo 14. Los resultados de las pruebas de soldadura de 4 bolas y de carga Timken se enumeran en la Tabla 3 a continuación.

TABLA 3

Muestra de grasa	Dímero de DMTD % en peso	Glicol % en peso	Soldadura de 4 bolas (kgf)	Carga Timken OK, libras (kg)
1	0,90	1,10	315	30 (13,6)
2	0,45	0,55	250	30 (13,6)
3	0	2,0	160	10 (4,5)
4	2,0	0	500	20 (9,1)

15 La Tabla 3 muestra que las formulaciones de grasa que contienen los componentes individuales usados para sintetizar el compuesto 1 no presentan propiedades de carga Timken comercialmente aceptables. Por ejemplo, la muestra 1 (que contuvo el 0,90 % en peso de dímero de disulfuro de DMTD y 1,10 % en peso de butoxitrietilenglicol para un total del 2,0 % en peso de aditivo a la relación molar tiadiazol:glicol de 0,53) fue solo capaz de pasar una carga Timken de 30 libras (13,6 kg). Por el contrario, la muestra 4 de la Tabla 2 (que contuvo el 2 % en peso del compuesto 1 - el producto de reacción de dímero de disulfuro de DMTD y butoxitrietilenglicol en una relación molar 0,53 de materiales de partida) fue capaz de pasar una carga Timken de 80 libras (36,3 kg).

EJEMPLO 16

25 Se prepararon diversas formulaciones de grasa que contenían del 1 al 3 % en peso del compuesto 9, un producto de reacción de dímero de mono- y disulfuro de DMTD-butoxitrietilenglicol. Se evaluaron muestras de las formulaciones de grasa por la prueba de carga Timken (ASTMD-2509), la prueba de soldadura de 4 bolas (ASTMD-2596) y la prueba de desgaste de 4 bolas (ASTMD-2266). Los resultados se enumeran en la Tabla 4.

Tabla 4

Grasa de base	Compuesto 9 (% en peso)	Carga Timken OK, lb (kg)	Soldadura de 4 bolas (kgf)	Desgaste de 4 bolas (mm)
OH Estearato de litio-12	2,0	80 (36,3)	400	0,67
	1,5	70 (31,75)	315	0,59
	1,0	50 (22,7)	250	0,63
Complejo de litio	2,0	80 (36,3)	400	0,60
	1,5	60 (27,2)	315	0,64
Complejo de aluminio	2,0	80 (36,3)	315	0,95
	1,5	50 (22,7)	250	---
Poliurea	3,0	40 (18,1)	250	0,84
	2,0	40 (18,1)	200	1,02
Organo/Arcilla*	3,0	60 (27,2)	250	0,64

ES 2 656 789 T3

Grasa de base	Compuesto 9 (% en peso)	Carga Timken OK, lb (kg)	Soldadura de 4 bolas (kgf)	Desgaste de 4 bolas (mm)
	2,5	Fracasan 60 (27,2)	---	---
	2,0	55 (24,9)	250	0,65

* Se observó algo de reblandecimiento de la grasa.

EJEMPLO 17

5 Se evaluó la biodegradabilidad del compuesto 9 siguiendo el "Método de prueba de matraz oscilante de Gledhill patrón propuesto para determinar la biodegradación acuática aerobia de lubricantes y/o sus componentes". Este método está siendo actualmente considerado por la ASTM y es conocido para aquellos expertos en la materia. Los ensayos de biodegradabilidad se realizaron usando un aparato comercialmente disponible. Se evaluaron el compuesto 9 junto con benzoato de sodio (un control positivo para materiales solubles en agua) y aceite de canola (un control positivo para materiales insolubles en agua) durante 28 días usando microorganismos semilla comercializados con el nombre comercial POLYSEED®, un producto de Polybac Corporation. Los resultados de biodegradabilidad se enumeran en la Tabla 5.

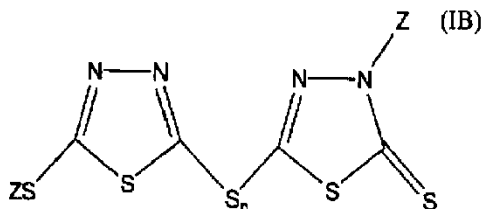
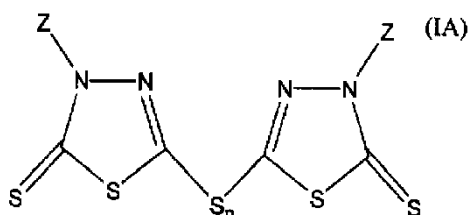
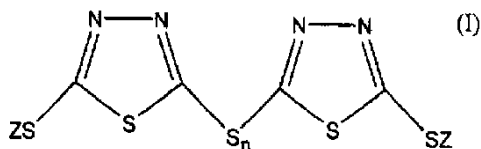
TABLA 5

Material	mg	% de degradación
Compuesto 9	18,2	78,0
Compuesto 9	23,1	46,5
Compuesto 9	52,9	8,4
Benzoato de sodio	36	78,4
Aceite de canola	30,1	38,5

REIVINDICACIONES

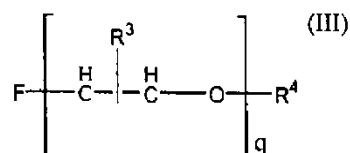
1. Un aditivo para su uso en lubricantes que comprende un producto de reacción de:

(A) un dímero de tiadiazol seleccionado como uno o más de fórmula (I), (IA) o (IB):



donde Z es hidrógeno, y en las que n es 1 a 2; y

(B) un poli(éter)glicol que tiene la fórmula (III):



10 donde F está seleccionado del grupo que consiste en un radical hidroxilo, un radical alcoxilo C₁ a C₂₀ de cadena ramificada o lineal, un radical alquil C₁ a C₂₀-carboxilo de cadena ramificada o lineal, un residuo de glicerol mono-sustituido, di-sustituido o tri-sustituido, hidrógeno, y combinaciones de los mismos; donde R³ está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un radical metilo, y combinaciones de los mismos; donde R⁴ está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₂₀ de cadena ramificada o lineal, un radical fenilo, un radical fenilo sustituido con alquilo C₁ a C₈ de cadena ramificada o lineal, un radical acilo C₁ a C₂₀ de cadena ramificada o lineal, y combinaciones de los mismos; y en la que q es 1 a 300.

2. El aditivo de la reivindicación 1, en el que F es un radical hidroxilo.
3. El aditivo de la reivindicación 1, en el que F es un radical alquil C₁ a C₁₀-carboxilo.
4. El aditivo de la reivindicación 1, en el que R³ es hidrógeno.
- 20 5. El aditivo de la reivindicación 1, en el que R⁴ es un radical alquilo C₁ a C₈.
6. El aditivo de la reivindicación 1, en el que R⁴ es un radical acilo C₁ a C₁₀.
7. El aditivo de la reivindicación 5, en el que R⁴ es un radical butilo.
8. El aditivo de la reivindicación 1, en el que el dímero de tiadiazol y poli(éter)glicol se hacen reaccionar en una relación de al menos 0,2:1.
- 25 9. El aditivo de la reivindicación 8, en el que el dímero de tiadiazol y poli(éter)glicol se hacen reaccionar en una relación de al menos 0,4:1.
10. El aditivo de la reivindicación 1, en el que q es de 1 a 150.

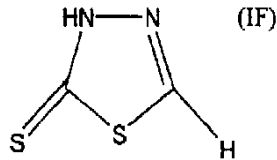
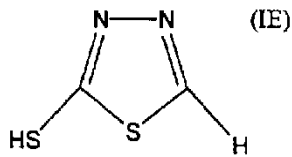
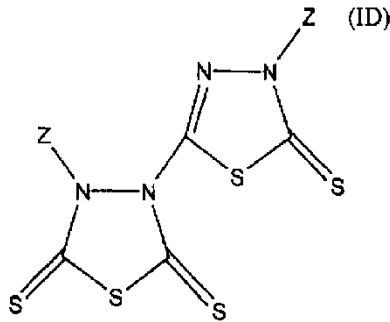
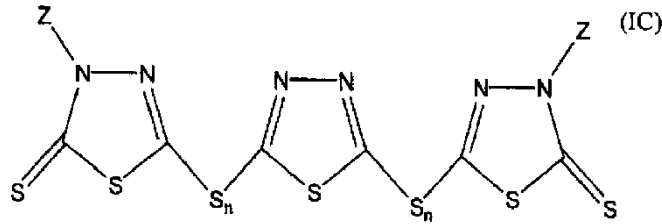
11. El aditivo de la reivindicación 10, en el que q es de 1 a 10.

12. Una composición lubricante que comprende una cantidad importante de un aceite de base y una cantidad eficaz del aditivo de la reivindicación 1.

5 13. La composición lubricante de la reivindicación 12, en la que el aditivo es al menos el 2 por ciento en peso de la composición.

14. Un aditivo según la reivindicación 1 que comprende además:

(A) un compuesto de tiadiazol seleccionado del grupo que consiste en la fórmula (IC), (ID), (IE) o (IF):



y combinaciones de los mismos, donde Z es hidrógeno.

10