



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0622181-5 A2**

(22) Data de Depósito: 07/10/2006
(43) Data da Publicação: 27/12/2011
(RPI 2138)



(51) *Int.Cl.:*
C10M 169/06
C10N 30/06
C10N 40/04

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO DE GRAXA PARA USO EM JUNTAS DE VELOCIDADE CONSTANTE

(73) **Titular(es):** GKN Driveline International GMBH

(72) **Inventor(es):** E. Jisheng, Frank Reher, Leandro Muntada, Stefanie Rosenkranz

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & Cia.

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006009717 de 07/10/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/040382de 10/04/2008

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO DE GRAXA PARA USO EM JUNTAS DE VELOCIDADE CONSTANTE. Para fornecer uma composição de graxa para redução ou prevenção de ruído, vibração e rugosidade (NVH) na unidade motriz, é sugerida uma composição de graxa para uso em juntas de velocidade constante, que compreende a) uma composição de óleo base; b) pelo menos um composto de molibdênio trinuclear de fórmula $Mo_3S_kL_nQ_2$, em que L são ligandos independentemente selecionados que têm os grupos orgânicos com um número suficiente de átomos de carbono para tomar o composto solúvel ou dispersável no óleo, n é desde 1 até 4, k varia de 4 até 7, Q é selecionado do grupo de compostos neutros doadores de elétrons tais como aminas, alcoóis, fosfinas e éteres e z está na faixa de 0 a 5 e inclui valores não estequiométricos. c) pelo menos um outro composto que contém molibdênio e d) pelo menos um sabão simples e/ou de complexo espessante.

“COMPOSIÇÃO DE GRAXA PARA USO EM JUNTAS DE VELOCIDADE CONSTANTE”

A presente invenção refere-se a uma graxa lubrificante que se pretende que seja usada principalmente em juntas de velocidade constante, especialmente juntas esféricas ou juntas trípedes, que são usadas nas unidades 5 motrizes de veículos motorizados.

Os movimentos de componentes dentro de juntas de velocidade constante (CVJ) são complexos com uma combinação de rolamento, deslizamento e rotação. Quando as juntas estiverem sob torque, os 10 componentes são carregados juntos o que pode não apenas causar desgaste sobre as superfícies de contato dos componentes, mas também fadiga de contato por rolamento e significativas forças de atrito entre as superfícies. O desgaste pode resultar em falha das juntas e as forças de atrito podem dar origem a ruído, vibração e rugosidade (NVH) na unidade motriz. NVH é 15 normalmente “medido” pela determinação das forças axiais geradas no CVJ do tipo ação de pistão. Teoricamente, as graxas usadas em juntas de velocidade constante não precisam apenas reduzir o desgaste, porém também têm um baixo coeficiente de atrito para reduzir as forças de atrito e para reduzir ou evitar NVH.

20 As juntas de velocidade constante também possuem sapatas de vedação de material elastomérico que possuem habitualmente o formato de fole, uma extremidade estando conectada com a parte externa da CVJ e a outra extremidade à interconexão ou eixo de saída da CVJ. A sapata mantém a graxa na junta e evita sujeira e água.

25 A graxa deve reduzir não apenas o desgaste e o atrito e evitar o início prematuro da fadiga por contato de rolamento em uma CVJ, ela deve também ser compatível com o material elastomérico do qual é feita a sapata. De outro modo há uma degradação do material da sapata o que provoca ruptura prematura da sapata, o que permite o vazamento da graxa e

definitivamente a ruptura da CVJ. Os dois tipos principais de material usado para sapatas CVJ são borracha de policloropreno (CR) e elastômero termoplástico (TPE), especialmente elastômero termoplástico copolímero em bloco de éter-éster (TPC-ET).

5 As graxas para CVJ típicas têm óleos base que são mesclas de óleos minerais naftênicos (anéis saturados) e parafínicos (cadeias saturadas retas e ramificadas). Também podem ser adicionados óleos sintéticos. É sabido que os óleos base têm uma grande influência sobre a deterioração (inchaço ou encolhimento) de ambas as sapatas feitas de CR e TPC-ET. Os

10 óleos base habituais minerais e sintéticos extraem os plastificantes e outros agentes protetores solúveis em óleo dos materiais da sapata. Os óleos minerais parafínicos e os óleos base sintéticos da poli- α -olefina (PAO) se difundem muito pouco especialmente em sapatas feitas de material de borracha causando encolhimento, porém por outro lado os óleos minerais naftênicos e

15 os ésteres sintéticos se difundem em materiais da sapata e agem como plastificantes de podem causar inchaço. A troca de plastificante ou de composições plastificantes pelo óleo mineral naftênico pode reduzir significativamente o desempenho, especialmente a baixas temperaturas e pode fazer com que a sapata falhe por rachadura a frio, resultando definitivamente

20 em falha da CVJ. Se ocorrer inchaço ou amolecimento significativo, a capacidade máxima da sapata a alta velocidade é reduzida em virtude da baixa estabilidade à velocidade e/ou expansão radial excessiva.

 Para resolver os problemas citados acima, a US 6.656.890 B1 sugere uma combinação especial de óleo base que compreende 10 a 35% em

25 peso de um ou mais poli- α -olefinas, 3 a 15% em peso de um ou mais ésteres orgânicos sintéticos, 20 a 30% em peso de um ou mais óleos naftênicos, o restante da combinação sendo um ou mais óleos parafínicos e, além disso, um sabão de lítio espessante e um modificador de atrito livre de enxofre, que pode ser um complexo organo-molibdênio e ditiofosfato de molibdênio e um

dialquilditio-fosfato de zinco e outros aditivos tais como inibidores de corrosão, antioxidantes, aditivos de pressão extrema e agentes de pegajosidade. No entanto, o coeficiente de atrito e o desgaste de composições de graxa de acordo com a US 6.656.890 B1 como medido em testes SRV (abreviação para as palavras do alemão Schwingungen (Vibração), Reibung (Atrito), Verschleiß (Desgaste) precisa ser melhorado.

Desse modo, o objetivo da presente invenção é fornecer uma composição de graxa, principalmente para uso em juntas de velocidade constante, que tenha uma boa compatibilidade com sapatas feitas de borracha ou de elastômero termoplástico e que também forneça baixo desgaste e pouco atrito em uso em CVJ.

O dito objetivo da presente invenção é resolvido por uma composição de graxa para uso em juntas de velocidade constante que compreende

- 15 a) uma composição de óleo base e
 b) pelo menos um composto de molibdênio trinuclear, de preferência de 0,25% em peso até 5% em peso, mais preferivelmente desde 0,3% em peso até 3% em peso, em relação à quantidade total da composição de graxa de fórmula



em que L são legendas selecionadas independentemente que tenham grupos organo com um número suficiente de átomos de carbono para tornar o composto solúvel ou dispersável no óleo, n é de desde 1 a 4, k varia de 4 a 7, Q é selecionado do grupo de compostos neutros doadores de elétrons tais como aminas, alcoóis, fosfinas e éteres e z está na faixa de 0 a 5 e inclui valores não estequiométricos.

- c) pelo menos um outro composto contendo molibdênio e
 d) pelo menos um espessante de sabão simples e/ou de complexo.

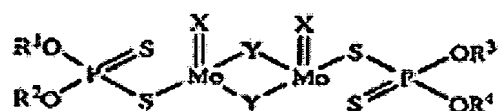
O número de átomos de carbono presentes no composto de molibdênio trinuclear entre todos os ligandos, os grupos orgânicos, é de pelo menos 21 átomos de carbono, de preferência de pelo menos 25, mais preferivelmente de pelo menos 30 e mais preferivelmente ainda pelo menos 35. Os compostos de molibdênio trinucleares que podem ser utilizados na presente invenção são divulgados na US 6.172.013 B1, cuja divulgação é incorporada na presente invenção como referência. Os inventores da presente invenção descobriram que a presença de pelo menos um composto de molibdênio e de um outro composto que contém molibdênio de acordo com a reivindicação 1 diminuiriam significativamente o coeficiente de atrito assim como o desgaste de CVJ em uso.

Como uma composição de óleo base de acordo com a presente invenção, uma composição de óleo base como divulgada na US 6.656.890 B1, cuja divulgação é aqui incorporada como referência, pode de preferência ser usada. No entanto, pode ser usada qualquer outra espécie de composição de óleo base, especialmente uma mistura de óleos minerais, uma mistura de óleos sintéticos ou uma mistura de óleos minerais e sintéticos. A composição de óleo base devia de preferência ter uma viscosidade cinemática entre aproximadamente 32 e aproximadamente 250 mm²/s a 40°C e entre aproximadamente 5 e aproximadamente 25 mm²/s a 100° C. Os óleos minerais de preferência são selecionados do grupo que compreende pelo menos um óleo naftênico e/ou pelo menos um óleo parafínico. Os óleos sintéticos que podem ser utilizados na presente invenção são selecionados de um grupo que compreende pelo menos uma poli- α -olefina (PAO) e/ou pelo menos um éster orgânico sintético. O éster orgânico sintético é de preferência um derivado de ácido di-carboxílico que tem subgrupos baseados em alcoóis alifáticos. De preferência, os alcoóis alifáticos têm cadeias de carbono primária, retas ou ramificadas com 2 a 20 átomos de carbono. De preferência, o éster orgânico sintético é selecionado de um grupo que compreende o bis (2-etil-hexiléster)

do ácido sebácico (“sebacato de dioctila” (DOS)), o bis (2-etil-hexiléster) do ácido adípico (“adipato de dioctila” (DOA)) e/ou o bis (2-etil-hexiléster) do ácido azeláico (“azelato de dioctila” (DOZ)).

Se a poli- α -olefina estiver presente na composição de óleo base, de preferência são selecionadas poli- α -olefinas que tenham uma viscosidade em uma faixa de desde de aproximadamente 2 até aproximadamente 40 centistokes a 100°C. Os óleos naftênicos selecionados para a composição de óleos bases têm de preferência uma viscosidade em uma faixa de entre 20 e 180 mm²/s a 40°C, ao passo que se os óleos parafínicos estiverem presentes na composição de óleo base, de preferência os óleos parafínicos têm uma viscosidade em uma faixa entre aproximadamente 25 e aproximadamente 400 mm²/s a 40°C.

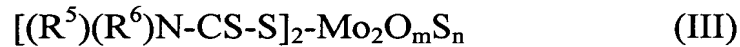
Em uma modalidade da presente invenção, o outro composto que contém molibdênio é selecionado do grupo que compreende ditiocarbamatos de molibdênio e/ou ditiofosfatos de molibdênio. Pelo menos um ditiofosfato de molibdênio (MoDTP) e/ou ditiocarbamato de molibdênio (MoDTC) está de preferência presente na composição de graxa de acordo com a presente invenção em uma quantidade em uma faixa entre aproximadamente 0,3% em peso até aproximadamente 3% em peso, em cada caso em relação à quantidade total da composição de graxa. No entanto, também qualquer outro composto que contém molibdênio que pode estar presente na composição de graxa de acordo com a presente invenção como o componente c), cujos compostos orgânicos de molibdênio são preferidos. A composição de graxa de acordo com a presente invenção pode conter um ou mais MoDTC e/ou MoDTP e especialmente também misturas dos mesmos. O MoDTP de acordo com a presente invenção é de fórmula geral a seguir:



(II)

em que X ou Y representa S ou O e cada um de R¹ a R⁴ inclusive podem ser os mesmos ou diferentes e cada um representa um grupo alquila primário (de cadeia reta) ou secundário (de cadeia ramificada) que tem entre 6 e 30 átomos de carbono.

5 O MoDTC de acordo com a presente invenção é de fórmula geral a seguir:



em que cada um de R⁵ e R⁶ independentemente representa um grupo alquila que tem de 1 a 24, de preferência de 3 a 18 átomos de carbono; m está na faixa de 0 a 3 e n está na faixa de 4 a 1, contanto que m+n=4.

10 A adição de dois compostos que contêm molibdênio, um dos quais é um composto de molibdênio trinuclear contendo enxofre (TNMoS), ao passo que o outro composto que contém molibdênio é de preferência pelo menos um de MoDTPs e/ou MoDTCs diminui significativamente o coeficiente de atrito e o desgaste das CVJs em uso. Especialmente, o coeficiente de atrito é diminuído pelo menos aproximadamente 25% comparado às composições de graxa que contém apenas pelo menos um TNMoS.

20 Pelo menos um sabão simples e/ou de complexo espessante de acordo com a composição de graxa reivindicada é de preferência selecionada do grupo que compreende sabões de lítio e/ou sabões de cálcio.

No sentido da presente invenção, um sabão de lítio ou um sabão de cálcio é um produto da reação de pelo menos um ácido graxo com hidróxido de lítio ou hidróxido de cálcio. De preferência, o espessante pode ser um simples sabão de lítio ou de cálcio formado com ácido esteárico, ácido 12-hidróxi esteárico, óleo de mamona hidrogenado ou com outros ácidos graxos similares ou misturas dos mesmos ou metil ésteres de tais ácidos. Alternativamente, pode ser usado um sabão de complexo de lítio e/ou de cálcio formado, por exemplo, partindo de uma mistura de ácidos graxos de

cadeia longa juntamente com um agente de formação de complexo, por exemplo, um borato de um ou mais ácidos dicarboxílicos. O uso de sabões complexos de lítio e/ou de cálcio permite que a composição de graxa de acordo com a presente invenção opere até uma temperatura de aproximadamente 180°C, ao passo que com sabões simples de lítio e/ou de cálcio, a composição de graxa irá operar somente até uma temperatura de aproximadamente 120°C. No entanto, também podem ser usadas misturas de todos os espessantes citados acima.

Em uma outra modalidade da presente invenção, a composição de graxa compreende ainda pelo menos um aditivo de composto de zinco, mais preferivelmente um aditivo de composto de zinco em uma quantidade de desde aproximadamente 0,1% em peso até aproximadamente 3% em peso, de preferência de desde aproximadamente 0,3% em peso até aproximadamente 2% em peso, em relação à quantidade total da composição de graxa. O aditivo de composto de zinco mais preferido de todos é selecionado do grupo que compreende pelo menos um de ditiofosfatos de zinco (ZnDTP). O ditiofosfato de zinco é de preferência selecionado do grupo de dialquilditiofosfato de zinco de fórmula geral a seguir:



em que cada um de R^7 a R^{10} inclusive pode ser o mesmo ou diferente e cada um representa grupo alquila primário ou secundário que tenha 1 a 24, de preferência 3 a 20, mais preferivelmente ainda de 3 a 5 átomos de carbono. Em particular, podem ser esperados excelentes efeitos se os substituintes R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} representarem uma combinação de grupos alquila primários e secundários, cada um tendo 3 a 8 átomos de carbono.

Pela adição de pelo menos um aditivo de composto de zinco a uma composição de graxa de acordo com a invenção, o desgaste na CVJ é diminuído ainda significativamente.

De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, a

composição de graxa compreende adicionalmente uma embalagem de aditivo selecionado do grupo de agentes que compreendem agentes antioxidantes, inibidores de corrosão, agentes antidesgaste, modificadores de atrito e/ou agentes de pressão extrema (agentes EP).

5 O agente EP é de preferência um agente metil éster de ácido graxo sulfurizado, livre de metal com uma viscosidade de aproximadamente 25 mm²/s a 40°C que está presente de preferência em uma quantidade de entre aproximadamente 0,1 e aproximadamente 3% em peso, em relação à quantidade total da composição de graxa. A quantidade total de enxofre do
10 agente EP de preferência está na faixa de desde aproximadamente 8 até aproximadamente 10% em peso e a quantidade de enxofre ativo é de aproximadamente 1% em peso. Tais agentes EP exibem excelentes efeitos em relação à prevenção de emperramento da CVJ. Se o teor de enxofre exceder o limite superior definido acima, este pode promover a iniciação da fadiga do
15 contato de rolamento e o desgaste dos componentes do metal de contato.

Como um agente antioxidante, a composição de graxa da presente invenção pode compreender uma amina, de preferência uma amina aromática, mais preferivelmente fenil- α -naftilamina ou di-fenilamina ou derivados das mesmas. O agente antioxidante é usado para evitar a
20 deterioração da composição de graxa associada com a oxidação. A composição de graxa de acordo com a presente invenção pode estar na faixa de entre aproximadamente 0,1 e aproximadamente 2% em peso, em relação à quantidade total da composição de graxa, de um agente antioxidante para inibir a degradação por oxidação do óleo base, assim como aumentar a vida
25 da composição de graxa, prolongando desse modo a vida da CVJ.

Tipicamente, a última operação antes da montagem das CVJ é uma lavagem para remover resíduos de usinagem e, portanto é necessário que a graxa absorva quaisquer traços de água restante e evite que a água provoque corrosão e afete adversamente o desempenho da CVJ, é, portanto necessário

adicionar um inibidor de corrosão. Como um inibidor de corrosão, a composição de graxa de acordo com a presente invenção pode compreender pelo menos um sal de metal selecionado do grupo que consiste de sais de metal de ceras oxidadas, sais de metal de sulfonatos de petróleo, especialmente preparados por sulfonatação de componentes hidrocarbonetos aromáticos presentes em frações de óleos lubrificantes e/ou sais de metal de sulfonatos alquil aromáticos, tais como ácidos dinonilnaftaleno sulfônicos, ácidos alquilbenzeno sulfônicos ou ácidos alquilbenzeno sulfônicos superbaseados. Exemplos dos sais de metal incluem sais de sódio, sais de potássio, sais de cálcio, sais de magnésio, sais de zinco e sais de amônio quaternário, os sais de cálcio sendo os mais preferidos. Os sais de cálcio de ceras oxidadas também garantem um efeito excelente.

Os agentes antidesgaste de acordo com a presente invenção evitam um contato de metal com metal por adição de compostos formadores de filme para proteger a superfície por absorção física ou reação química. Os compostos de ZnDTP também podem ser usados como agentes antidesgaste. Como agentes anticorrosão de acordo com a presente invenção de preferência são usados sais sulfonato de cálcio, de preferência em uma quantidade de entre aproximadamente 0,5 e aproximadamente 3% em peso, em relação à quantidade total da composição de graxa.

Os modificadores de atrito tradicionais tais como amidas de ácido graxo e fosfatos de amina graxa foram usados em graxas e em outros lubrificantes durante muitos anos (ver, por exemplo, Klamann, Dieter-"Lubricants", Verlag Chemie GmbH 1983, 1ª edição, capítulo 9.6 como referência). O seu papel é tornar o lubrificante estável, porém não necessariamente de pequeno atrito por uma ampla faixa de condições de operação.

Em uma outra modalidade preferida da presente invenção, a composição de graxa compreende aproximadamente 55% em peso até

aproximadamente 98% em peso da composição de óleo base, aproximadamente 0,1% em peso até aproximadamente 5% em peso de pelo menos um composto de molibdênio trinuclear, aproximadamente 0,3% em peso até aproximadamente 2% em peso de pelo menos um outro composto de molibdênio e aproximadamente 1% em peso até aproximadamente 25% em peso de pelo menos um espessante de sabão, em cada caso em relação à quantidade total da composição de graxa.

Em uma outra modalidade preferida da presente invenção, a quantidade dos compostos de molibdênio trinucleares, ditiofosfatos de molibdênio, ditiocarbamatos de molibdênio e/ou ditiofosfatos de zinco presentes na composição está em uma faixa de entre aproximadamente 0,3% em peso até aproximadamente 2% em peso, em cada caso em relação à quantidade total da composição de graxa. Mais preferivelmente ainda, a percentagem em peso adicionada, em relação à quantidade total da composição de graxa, dos compostos de molibdênio trinucleares é essencialmente idêntica à percentagem em peso de ditiofosfatos de molibdênio, ditiocarbamatos de molibdênio ou ditiofosfatos de zinco adicionados e é de preferência aproximadamente de 0,4% em peso, aproximadamente de 0,5% em peso, aproximadamente de 0,6% em peso e/ou aproximadamente de 0,7% em peso, em cada caso em relação à quantidade total da composição de graxa.

Além disso, a composição de graxa de acordo com a presente invenção tem um coeficiente de atrito de deslizamento de não mais do que 0,08, como medido com um teste SRV e está tipicamente abaixo de 0,07.

25 Melhor modo para a realização da invenção

Para determinar o efeito da diminuição do coeficiente de atrito assim como do desgaste pela composição de graxa de acordo com a invenção, são realizados testes SRV usando-se um testador da Optimol Instruments SRV. Um corpo de prova inferior de disco plano feito de aço de rolamento

padrão 100Cr6 a Optimol Instruments Prüftechnik GmbH, Westendstrasse 125, Munique, limpo apropriadamente usando-se um solvente é preparado e posto em contato com a composição de graxa a ser examinada. O teste SRV é um teste padrão para indústria e é especialmente relevante para a testagem de graxas para CVJs. O teste consiste de um corpo de prova de bola superior com um diâmetro de 10 mm feito de um aço de rolamento 100Cr6 alternando-se sob carga no corpo de prova inferior de disco plano indicado acima. Em testes para imitar juntas trípedes uma frequência de 40 Hz com uma carga aplicada de 200 N foi aplicada durante 60 minutos (inclusive de corrida) a 80°C. O pulso do êmbolo era de 1,5 mm e 3,0 mm, respectivamente.. Os coeficientes de atrito obtidos foram gravados no computador. Para cada graxa, o valor relatado é uma média de quatro dados no final dos testes em quatro corridas (duas corridas a 1,5 mm de pulso e duas corridas com pulso de 3,0 mm). O desgaste é medido usando-se um perfilômetro e um planímetro digital. Utilizando-se o perfilômetro, pode ser obtido um perfil da seção transversal no meio das superfícies desgastadas. A área (S) desta seção transversal pode ser medida utilizando-se o planímetro digital. A quantidade de desgaste é avaliada por $V=SI$, em que V é o volume do desgaste e I é o pulso. A taxa de desgaste (W_r) é obtida por $W_r=V/L$ [$\mu\text{m}^3/\text{m}$], onde L é a distância de deslizamento total nos testes. Para a corrida, esta inicia com uma carga aplicada de 50 N durante 1 minuto sob as condições especificadas acima. Depois disso, a carga aplicada é aumentada durante 30 segundos por 50 N até 200 N.

Além disso, as forças axiais geradas por uma junta trípede de imersão a vários ângulos de articulação é medida de acordo com o seguinte método:

Teste de Geração de Força Axial Cíclica

Este teste é para medida de forças axiais de ciclos geradas por uma montagem de eixo transmissor ou junta de velocidade constante imersa

sob alto torque e baixa velocidade, similar às condições de estremeamento da partida no veículo. A montagem de eixo transmissor com uma junta imersa está montada em um aparelho de teste capaz de aplicar rotação, torque e articulação à junta de velocidade constante. O aparelho de teste está equipado com um sistema de resfriamento da junta. Um transdutor de força está adaptado ao aparelho de teste e usado para medir a força ao longo do eixo de rotação da junta.

Antes do teste, é aplicado um procedimento de corrida como a seguir:

10 -Distribuição de graxa: garante condições de lubrificação coerentes sob um torque de + 100 Nm e velocidade de + 200 rpm envolvendo senoidalmente a ângulos entre 0 e 20 graus, 4 ciclos por minuto durante 5 minutos

15 - valores de força axial estabilizados completos sob as condições:

Torque (Nm)	Velocidade (rpm)	Ângulo (grau)	Duração (hora)
+300	+200	envolvendo senoidalmente a ângulos entre 0 e 20 graus, 4 ciclos por minuto	0,5
+600	+200		1
-300	-200		0,5
-600	-200		1

-Aquecimento: garante condições de temperatura estabilizada e de lubrificação para junta que já tinham uma corrida completa sob um torque de + 300 Nm e velocidade de + 200 rpm envolvendo senoidalmente a ângulos entre 0 e 20 graus, 4 ciclos por minuto durante 15 minutos.

20 -Corrida de graxa: para corridas de graxas para juntas que já tinham uma corrida completa sob as condições:

Torque (Nm)	Velocidade (rpm)	Ângulo (grau)	Duração (hora)
+300	+200	envolvendo senoidalmente a ângulos entre 0 e 20 graus, 4 ciclos por minuto	0,5
+600	+200		1
-300	-200		0,5
-600	-200		1

Outras condições:

Ângulo da Junta: 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5 e 20 graus

torque aplicado +/-600 Nm torque com velocidade de +/-200 rpm

5 A capacidade de transporte de carga de uma graxa para CVJ é uma propriedade importante que define a resistência da graxa a desgaste e fricção do adesivo. Para graxas é definido como a carga de soldagem em Newtons como medido por um teste de EP de 4 bolas de acordo com o padrão IP-239 publicado pelo Energy Institute, London, UK.

As substâncias a seguir são usadas na composições de graxa examinadas:

10 São usadas as substâncias a seguir nas composições de graxas examinadas:

Composição de óleo base

15 As composições de óleos base usadas têm uma viscosidade cinemática entre aproximadamente 32 e aproximadamente 250 mm²/s em torno de 40°C e entre aproximadamente 5 e aproximadamente 25 mm²/s a 40°C. São usadas duas mesclas de óleo base nesta invenção. A mescla de óleo base A é uma mistura de um ou mais óleos naftênicos em uma faixa entre aproximadamente 10 e aproximadamente 80% em peso, um ou mais óleos parafínicos em uma faixa entre aproximadamente 30 e aproximadamente 80% em peso e uma ou mais polialfaolefinas (PAO) em uma faixa entre aproximadamente 5 e aproximadamente 40% em peso, em relação à quantidade total da mistura oleosa. A mescla de óleo A não contém um éster orgânico sintético, ao passo que a mescla de óleo B contém DOS em uma faixa entre aproximadamente 2 e aproximadamente 10% em peso em relação a uma quantidade total da mistura oleosa.

20

25

Os óleos naftênicos são selecionados com uma faixa de viscosidade entre aproximadamente 20 e aproximadamente 180 mm²/s a 40°C, os óleos parafínicos entre aproximadamente 25 e aproximadamente 400 mm²/s a 40°C e PAO entre aproximadamente 6 e aproximadamente 40 mm²/s

a 100°C.

Composto de molibdênio tri-molecular (TNMoS)

O composto de molibdênio tri-molecular usado na composições de graxa de acordo com a presente invenção é um composto de molibdênio tri-nuclear que contém enxofre que pode ser obtido sob o nome comercial C9455B pela Infineum International Ltd., USA. A sua estrutura é definida na US 6.172.013 B1.

Outros compostos de molibdênio para exemplos comparativos

É usado um ditiofosfato de molibdênio (MoDTP) comercializado sob o nome comercial Sakuralube 300 (S-300) por Asahi Denka Co. Limited, Japão, com a fórmula química ditiofosfato de 2-etil-hexil molibdênio, diluído com óleo mineral. Além disso, é usado um ditiocarbamato de molibdênio (MoDTC) comercializado sob o nome comercial Adeka Sakuralube 600 (S-600) no estado sólido, produzido por Asahi Denka Co. Limited, Japão, que está de acordo com a fórmula III.

Aditivo de composto de zinco

Como aditivos de composto de zinco , são usados ZnDTP, comercializados pela Infineum International Ltd., UK, sob o nome comercial Paranox-15, que é um dialquilditiofosfato com grupos alquila primários e secundários, de preferência diluídos com óleo mineral.

Espessante

Como um sabão de lítio (sabão de Li), é usado um produto da reação fornecido por Brugarolas S.A., Espanha, que usa ácido graxo com hidróxido de lítio. Além disso, é usado um sabão de complexo de cálcio (sabão de complexo de cálcio) que é um produto da reação de hidróxido de cálcio com dois ácidos carboxílicos, um com um comprimento curto de cadeia de 2 a 5 átomos de carbono e um com um comprimento longo de cadeia de 16 a 20 átomos de carbono, em que a proporção da cadeia curta para longa está entre 1:2 e 1:5.

Aditivos

Como um agente antioxidante (antioxidante), é usada uma difenilamina com grupos butila e/ou octila, fornecido pela Ciba Specialty Chemicals, Suíça sob o nome comercial L-57 (Irganox L57). Como um agente EP (agente EP 1), é usado um composto orgânico sulfurizado (metil éster de ácido graxo) comercializado sob o nome comercial Anglamol 33 pela Lubrizol Corporation, OH: U.S.A. (agente EP 1) ou comercializado sob o nome comercial DeoAdd MD 10 pela DOG Deutsche Oelfabrik, Gesellschaft für chemische Erzeugnisse mbH und Co, Hamburgo, Alemanha ("aditivo EP" nos exemplos). Um outro exemplo de um agente EP é uma graxa com espessantes de sulfonato de cálcio, como produzido por Brugarolas S.A., Espanha, sob o nome comercial Ca-S Grease (Graxa Ca-S).

Como um inibidor de corrosão, é usado um sal de cálcio de dinonolnaftaleno sulfonato, distribuído, por exemplo, pela King Industries Co. Ltd., Norwalk, CT, U.S.A. sob o nome comercial NaSul 729 (sulfonato de Ca).

Primeiro, as vantagens da composição de graxa de acordo com a invenção foram examinadas por comparação do coeficiente de atrito e do desgaste da mesma com composições de graxas que não contenham composto TNMoS e nenhum outro composto que contenha molibdênio ou composições de graxas contendo apenas um composto TNMoS. Foram produzidas sete composições de graxas diferentes, como relacionadas na Tabela a seguir:

Tabela 1

Composição de Graxa (% em peso)	Exemplo A1	Exemplo A2	Exemplo A3	Exemplo A4	Exemplo A5	Exemplo A6	Exemplo A7
TNMoS	0,5	1,5	1,0	2,0	2,0		
ZnDTP	0,5		1,0		0,5	1,0	1,0
MoDTP	0,5	1,0		1,0	0,5	1,0	
MoDTC	0,5	0,5					
Antioxidante	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Mescla de óleo A	81,75	80,75	81,75	80,75	80,75	81,75	82,75
Sabão de complexo de Cálcio	16	16	16	16	16	16	16

Os resultados da medida SRV do coeficiente de atrito e do desgaste dos exemplos A1 a A7 podem ser derivados da Fig. 1. O exemplo A7 não contém nem um composto TNMoS nem um outro composto contendo molibdênio, ao passo que o exemplo A3 não contém nenhum outro composto contendo molibdênio. Em contraste com isso, o exemplo A6 contém um outro composto contendo molibdênio, porém nenhum composto TNMoS. Desse modo, de acordo com a presente invenção são apenas os exemplos A1, A2, A4 e A5. Pode-se claramente deduzir pela Fig. 1(a) que o coeficiente de atrito é significativamente diminuído nas composições de graxa de acordo com a presente invenção quando comparadas às composições de graxa que não estão de acordo com a presente invenção e que o coeficiente de atrito está abaixo de 0,08. Além disso, o desgaste (ver Fig. 1(b)) das composições de graxa A1, A2, A4 e A5 não é nem mensurável nem menor do que nas composições de graxa que não estão de acordo com a presente invenção.

Em uma outra série de testes, foram preparadas 8 composições de graxa de acordo com a presente invenção contendo concentrações diferentes do composto TNMoS ou dos outros compostos contendo molibdênio (MoDTP e MoDTC). As composições de graxa estão relacionadas na Tabela 2.

Tabela 2

Composição de Graxa (% em peso)	Exemplo B1	Exemplo B2	Exemplo B3	Exemplo B4	Exemplo B5	Exemplo B6	Exemplo B7	Exemplo B8
TNMoS	0,5	1,5	0,1	0,3	1,0	0,5	0,5	0,5
ZnDTP	0,5		0,5	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5
MoDTP	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5
MoDTC	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0
Antioxidante	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Mescla de óleo B	91,5	90,5	91,9	91,7	91,0	91,0	91,0	91,0
Sabão de Li	6	6	6	6	6	6	6	6

Os Exemplos B1 e B2 são similares aos exemplos A1 e A2. Os resultados dos testes SRV em relação ao coeficiente de atrito e ao desgaste serão observados na Fig. 2.

Como pode ser considerado pelos valores para o coeficiente de

atrito da Fig. 2, o coeficiente de atrito das composições de graxa é para todos os exemplos B1 a B8 em torno ou abaixo de 0,08. Como a concentração do composto TNMoS varia de 0,3% em peso até 1,5% em peso, em relação à quantidade total da composição de graxa, parece que em uma faixa de desde aproximadamente 0,25% em peso até aproximadamente 2% em peso pelo menos um composto TNMoS devia estar presente na composição de graxa de acordo com a presente invenção. Os menores coeficientes de atrito foram obtidos por adição de aproximadamente 0,5% em peso de pelo menos composto TNMoS à composição de graxa. A adição de MoDTPs e/ou MoDTCs que estão presentes em uma faixa de desde aproximadamente 0,5% em peso até aproximadamente 1% em peso, em relação à quantidade total da composição de graxa, não resultou em uma mudança significativa do coeficiente de atrito.

Além disso, pela Fig. 2 pode ser considerado que a adição de pelo menos um ZnDTP em uma quantidade de pelo menos desde aproximadamente 0,5% em peso até 1% em peso, em relação à quantidade total da composição de graxa, é vantajosa, porque o exemplo B2 sem aditivo ZnDTP apresenta uma maior coeficiente de atrito quando comparado aos exemplos B1 e B3 a B8.

Em relação às medidas de desgaste, os exemplos B1 e B3 não apresentam desgaste mensurável, ao passo que a adição de aproximadamente 1% em peso de MoDTPs e/ou MoDTCs resultou em um valor mais alto para o desgaste, como pode ser considerado pelos exemplos B2, B7 e B8.

Os valores ligeiramente diferentes para o coeficiente de atrito e para o desgaste dos exemplos A1 e A2 quando comparados com os exemplos B1 e B2 é devido ao uso de uma composição de óleo base diferente e ao uso de um sabão de lítio espessante em vez de um sabão de complexo de cálcio espessante como usado nos exemplos A1 a A7. Parece que a adição de um sabão de complexo de cálcio espessante é ligeiramente mais preferível do que

a adição do sabão de lítio espessante em relação ao coeficiente de atrito e ao desgaste.

Além disso, foram medidas as forças axiais das composições de graxas de acordo com os exemplos B1 e B2 e são representadas graficamente na Fig. 3.

A força axial devia ser menor do que um requisito estabelecido pelo Requerente. Pode-se deduzir pela Fig. 3 que o exemplo B1 fornece valores para a força axial que está abaixo dos valores para o requisito ao passo que a ângulos em torno de 13° , uma composição de graxa de acordo com o exemplo B2 conduziria a forças axiais que são mais altas do que o requisito. Desse modo, a composição de graxa B1 que contém também o agente ZnDTP é a mais preferida.

Em uma terceira série de testes, o efeito da adição de outros componentes sobre as composições de graxa de acordo com a presente invenção foi examinado pela preparação das composições de graxa de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3

Composição de Graxa (% em peso)	Exemplo C1	Exemplo C2	Exemplo C3	Exemplo C4	Exemplo C5	Exemplo C6
TNMoS	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
ZnDTP	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MoDTP	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MoDTC	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Aditivo EP 1		0,5				
Aditivo EP 2			0,5			
Anticorrosão				2,0		
Sabão de complexo de Cálcio					5	
Graxa de Ca-S						3
Antioxidante	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Mescla de óleo B	91,5	91,0	91,0	89,5	86,5	88,5
Sabão de Li	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0

Os resultados dos testes SRV em relação ao coeficiente de atrito assim como a medida da carga de soldagem em relação aos exemplos

C1 a C6 são apresentados na Fig. 4. A composição de graxa do exemplo C1 é idêntica à do exemplo B1.

Pode-se deduzir pela Fig. 4 que é preferível a adição de uma maior quantidade de um agente EP, como pode ser deduzir do alto valor para a carga de soldagem especialmente para o exemplo C2. No entanto, o coeficiente de atrito é ligeiramente aumentado pela adição de agentes EP. A adição de uma graxa complexa de cálcio além de uma graxa de sabão de lítio conduz a uma maior diminuição do coeficiente de atrito, como pode ser observado no exemplo C5. Entretanto, a carga de soldagem é apenas ligeiramente aumentada em relação ao exemplo C1. Além disso, a adição de uma graxa de sulfonato de cálcio (graxa de Ca-S) aumenta o valor para a carga de soldagem e diminui o coeficiente de atrito da composição de graxa, como pode ser observado pelo exemplo C6. A adição do inibidor de corrosão não influencia significativamente o coeficiente de atrito, entretanto, o valor para a carga de soldagem é aumentado significativamente, como pode ser deduzido quando se compara o exemplo C1 com o exemplo C4.

Desse modo, a adição de um agente EP em uma quantidade em uma faixa de desde aproximadamente 0,1% em peso até aproximadamente 1,0% em peso, assim como a adição de um agente anticorrosão em uma quantidade de entre aproximadamente 0,3% em peso até aproximadamente 3% em peso e a adição de uma graxa de sulfonato de cálcio em uma quantidade de entre aproximadamente 0,5% em peso e aproximadamente 15% em peso, em cada caso em relação à quantidade total da composição de graxa, é preferida.

Em resumo, a composição de graxa de acordo com a presente invenção tem uma influência significativa vantajosa sobre o coeficiente de atrito e o desgaste assim como sobre a carga de soldagem e as forças axiais, produzindo um menor desgaste e menor atrito na CVJ e assim são capazes de reduzir ou de evitar o ruído, a vibração e a rugosidade na força motriz.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de graxa para uso em juntas de velocidade constante, caracterizada pelo fato de que compreende:

a) uma composição de óleo base e

5 b) pelo menos um composto de molibdênio trinuclear de fórmula



em que L são ligandos independentemente selecionados que têm os grupos orgânicos com um número suficiente de átomos de carbono para tornar o composto solúvel ou dispersável no óleo, n é desde 1 até 4, k varia de 4 até 7, Q é selecionado do grupo de compostos neutros doadores de elétrons tais como aminas, alcoóis, fosfinas e éteres e z está na faixa de 0 a 5 e inclui valores não estequiométricos.

10

c) pelo menos um outro composto que contém molibdênio; e

15 d) pelo menos um sabão simples e/ou de complexo espessante.

2. Composição de graxa de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o outro composto que contém molibdênio é selecionado do grupo que compreende ditiocarbamatos de molibdênio e/ou ditiofosfatos de molibdênio.

20 3. Composição de graxa de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que compreende como um outro composto de molibdênio 0,3% em peso até 3% em peso de pelo menos um ditiofosfato de molibdênio (MoDTP) e/ou ditiocarbamato de molibdênio (MoDTC), em cada caso em relação à quantidade total da

25 composição de graxa.

4. Composição de graxa de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o espessante de sabão é selecionado do grupo que compreende sabões de Lítio e/ou sabões de Cálcio.

5. Composição de graxa de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente pelo menos um aditivo de ditiofosfato de zinco (ZnDTP).

5 6. Composição de graxa de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente 0,3% em peso até 3% em peso de pelo menos um aditivo de ditiofosfato de zinco (ZnDTP), em relação à quantidade total da composição de graxa.

10 7. Composição de graxa de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente uma embalagem de aditivo selecionado do grupo de agentes que compreendem agentes antioxidantes, inibidores de corrosão, agentes antidesgaste, modificadores de atrito e/ou agentes de pressão extrema (agentes EP).

15 8. Composição de graxa de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que compreende 50% em peso até 98% em peso da composição de óleo base, 0,1% em peso até 5% em peso de pelo menos um composto de molibdênio trinuclear, 0,3% em peso até 2% em peso de pelo menos um outro composto de molibdênio e 1% em peso
20 até 25% em peso de pelo menos um espessante de sabão, em cada caso em relação à quantidade total da composição de graxa.

25 9. Composição de graxa de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a quantidade dos compostos de molibdênio trinucleares, ditiofosfatos de molibdênio e ditiocarbamatos de molibdênio e/ou ditiofosfatos de zinco presentes na composição está em uma faixa de entre 0,3% em peso até 2% em peso, em cada caso em relação à quantidade total da composição de graxa.

10. Composição de graxa de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a percentagem em

peso adicionada, em relação à quantidade total da composição de graxa, de compostos de molibdênio trinucleares é essencialmente idêntica à percentagem em peso de ditiofosfatos de molibdênio, ditiocarbamatos de molibdênio ou ditiofosfatos de zinco adicionados.

5 11. Composição de graxa de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente uma adição de pelo menos uma graxa de sulfonato de Ca de desde 0,1% em peso até 10% em peso, de preferência de desde 1% em peso até 5% em peso e/ou pelo menos um agente de pressão extrema que contém
10 enxofre de desde 0,1% em peso até 3% em peso, de preferência de desde 0,2% em peso até 1% em peso, em cada caso em relação à quantidade total da composição de graxa.

 12. Composição de graxa de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o coeficiente de atrito
15 de deslizamento da dita composição é de no máximo 0,08.

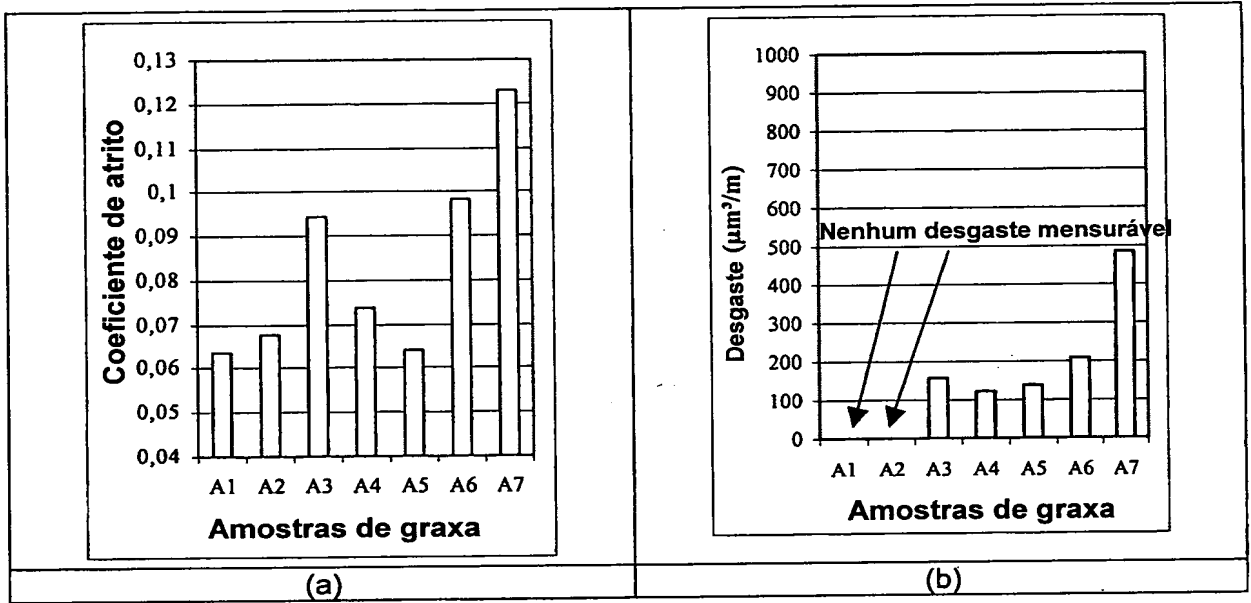


Fig. 1

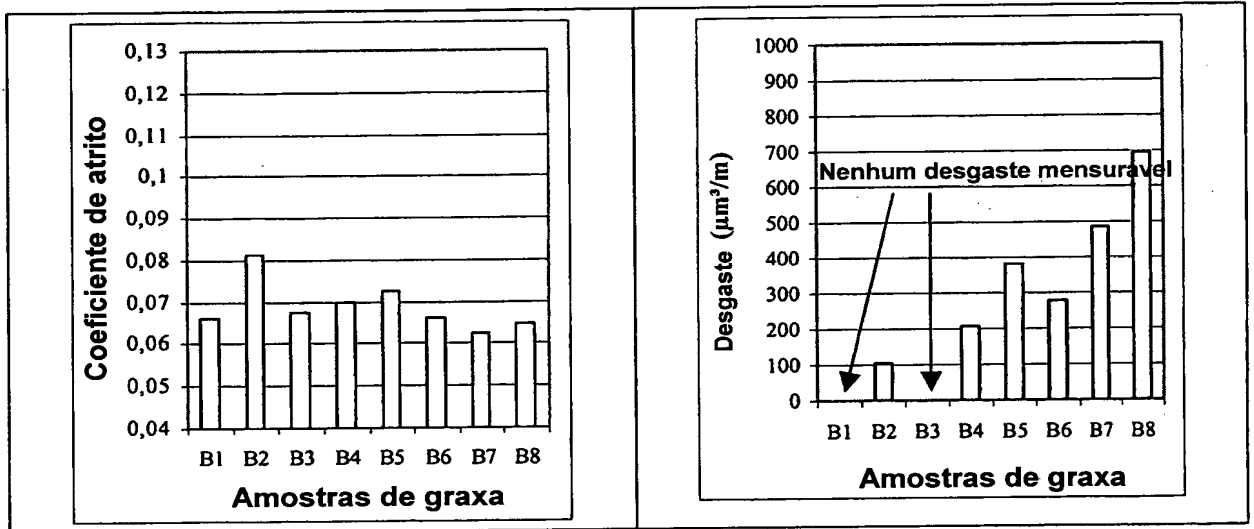


Fig. 2

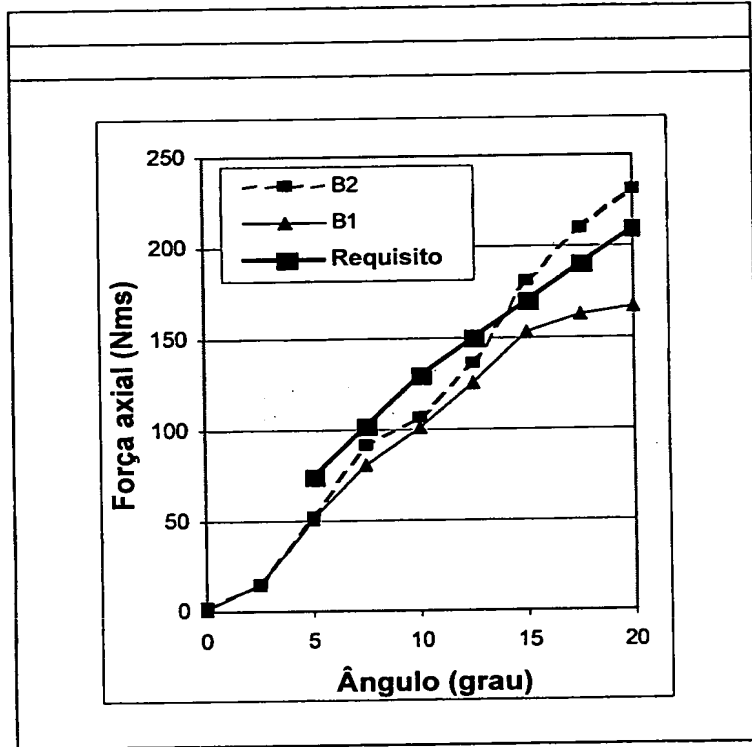


Fig. 3

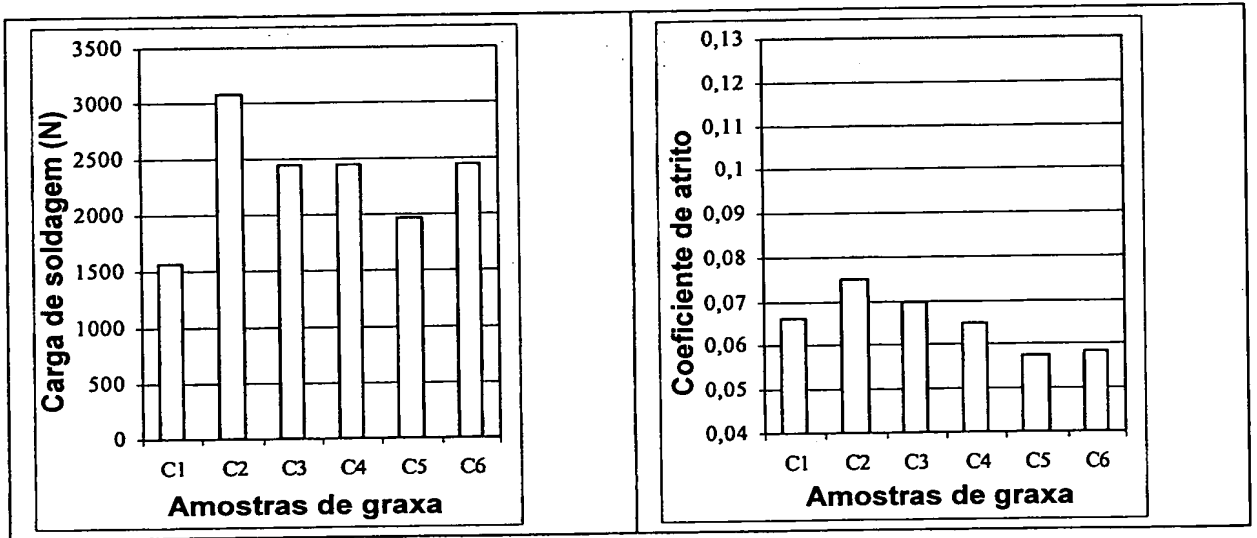


Fig. 4

RESUMO**“COMPOSIÇÃO DE GRAXA PARA USO EM JUNTAS DE VELOCIDADE CONSTANTE”**

Para fornecer uma composição de graxa para redução ou prevenção de ruído, vibração e rugosidade (NVH) na unidade motriz, é sugerida uma composição de graxa para uso em juntas de velocidade constante, que compreende a) uma composição de óleo base; b) pelo menos um composto de molibdênio trinuclear de fórmula $Mo_3S_kL_nQ_z$, em que L são ligandos independentemente selecionados que têm os grupos orgânicos com um número suficiente de átomos de carbono para tornar o composto solúvel ou dispersável no óleo, n é desde 1 até 4, k varia de 4 até 7, Q é selecionado do grupo de compostos neutros doadores de elétrons tais como aminas, alcoóis, fosfinas e éteres e z está na faixa de 0 a 5 e inclui valores não estequiométricos. c) pelo menos um outro composto que contém molibdênio e d) pelo menos um sabão simples e/ou de complexo espessante.