



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0820871-9 B1**

**(22) Data do Depósito: 11/12/2008**

**(45) Data de Concessão: 22/05/2018**



---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE E ADITIVO PARA GRAXA

**(51) Int.Cl.:** C07F 9/18; C10M 137/00

**(30) Prioridade Unionista:** 14/12/2007 US 61/013,771

**(73) Titular(es):** VANDERBILT CHEMICALS, LLC

**(72) Inventor(es):** GASTON A. AGUILAR; RONALD J. HIZA

"COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE E ADITIVO PARA GRAXA"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a uma composição de aditivo para composições de graxa de pressão extrema ("EP"), tendo excepcionais propriedades antidesgaste e anticorrosão. Mais especificamente, a invenção se refere a uma composição de aditivo compreendendo (A) um complexo de tiadiazol poli(éter) glicol, (B) di-hidro-carbil-di-tiofosfato de molibdênio e (C) di-hidro-carbil-di-tiofosfato de zinco.

FUNDAMENTOS

As graxas de EP lubrificam sob condições de carga elevada e requerem aditivos de EP altamente eficazes para evitar ranhura e soldagem. Os tiadiazóis são compostos que são aditivos de EP eficazes. A Patente US 6.365.557 descreve complexos de tiadiazol/poli(éter) glicol. Embora esses complexos sejam excelentes aditivos de pressão extrema para graxas, sua elevada afinidade de superfície com as superfícies de metais produzem revestimentos que geram descoloração indesejável de cobre e de outros metais não-ferrosos, e bloqueiam a capacidade dos aditivos antidesgaste de reduzir o desgaste. A invenção aqui descrita ensina uma composição de aditivo lubrificante específica, na qual esses complexos de tiadiazol poli(éter) glicol não têm impacto negativo no desgaste e corrosão, mantendo ao mesmo tempo excepcionais propriedades de pressão extrema.

A Patente US 6.541.427 (Dresel et al.) revela uma formulação de graxa tendo um sistema de aditivo que contém um composto de molibdênio a 2% (di-hidro-carbil-di-tio-carbamato, MoDTC ou MoDTP de di-hidro-carbil-di-tiofosfato), derivado de tiadiazol a cerca de 2%, e requer uma

variedade de outros aditivos.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

5 A invenção se refere a uma composição de lubrificante compreendendo os seguintes componentes, todos em % em peso:

(a) quantidade principal (i.e. > 90%) de graxa base, tal como lítio, complexo de lítio, complexo de alumínio, complexo de cálcio, organo-argila e poli-uréia;

10 (b) complexo de tiadiazol poli(éter) glicol, proporcionando 1500 a 3500 ppm de enxofre (S), preferivelmente de 2000 a 2800 ppm de S;

(c) di- hidro-carbil-di- tio-fosfato de molibdênio proporcionando de 77 a 450 ppm de molibdênio (Mo), e preferencialmente de 192 a 220 ppm de Mo;

15 (d) di-hidro-carbil-di-tio-fosfato de zinco proporcionando de 60 a 1000 ppm de zinco (Zn), e preferivelmente de 700 a 900 ppm de Zn.

A invenção também se refere a uma composição de aditivo para uso em graxa. A composição de aditivo  
20 compreende os seguintes compostos:

(a) complexo tiadiazol poli(éter) glicol;

(b) di-hidro-carbil-di-tio-fosfato de molibdênio;

(c) di-hidro-carbil-di-tio-fosfato de zinco;

25 na proporção, em peso, de S:Mo:Zn de cerca de 150-350:7,7-45:60-100. Nessa proporção, o enxofre (S) se refere ao enxofre provido pelo complexo de tiadiazol/poli(éter) glicol.

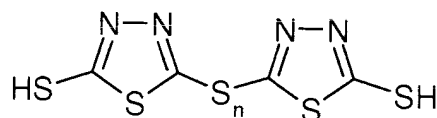
#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

30 Os complexos de tiadiazol/poli(éter) glicol dessa invenção são descritos na Patente US 6.365.557, incorporada aqui como referência. As modalidades preferidas compreendem um complexo de:

(a) um ou mais compostos de tiadiazol como a

seguir:

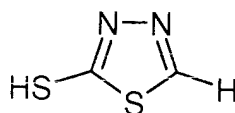
(I) dímeros de 2,5-di-mercapto-1,3,4-tiadiazol (DMTD) tendo a fórmula:



I

5 em que n é 1 e/ou 2; e/ou

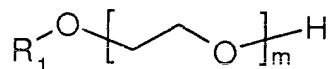
(II) 2-mercapto-1,3,4-tiadiazol (MTD) tendo a fórmula:



II

e

10 (b) poli(éter) glicol tendo a fórmula:



III

15 em que  $R_1$  é hidrogênio, um radical de alquila  $C_1$  a  $C_{20}$  de cadeia linear ou ramificada, um radical de fenila, um radical de acila  $C_1$  a  $C_8$  de cadeia ramificada ou linear, e combinações dos mesmos, e m é 1 a 300. Os poli(éteres) glicóis preferidos são butóxi-tri-glicol, polietileno glicol ou uma combinação dos mesmos, sendo esta última combinação a mais preferida.

Como apresentado acima, tem-se o seguinte:

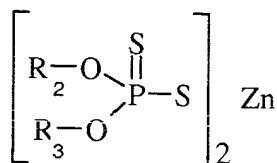
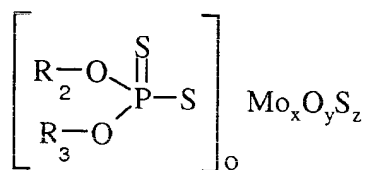
20 (a) o tiadiazol pode ser um ou mais dentre o dímero de monossulfeto de DMTD (Fórmula I,  $n=1$ ), o dímero de dissulfeto de DMTD (Fórmula I,  $n=2$ ) e MTD (Fórmula II); e o mesmo deve ser complexado com

(b) poli(éter) glicol (Fórmula III).

O complexo pode compreender, em peso, de cerca de 10% a 60% de composto(s) de tiadiazol e, cerca de 40% a 90% de composto(s) de poli(éter) glicol; e preferencialmente, de cerca de 25% a 50% de composto(s) de tiadiazol, e de  
 5 cerca de 50% a 75% de composto de poli(éter) glicol; e mais preferivelmente, de cerca de 30% a 40% de tiadiazol, e cerca de 60% a 70% de poli(éter) glicol.

Uma modalidade mais preferida para o complexo está disponível como aditivo Vanlube® 972M da R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT. O Vanlube 972M  
 10 compreende, em peso, cerca de: (a) 15% de dímero de monossulfeto de DMTD, 10% de dímero de dissulfeto de DMTD, 10% de MTD; e (b) 49% de butóxi-tri-glicol e 16% de polietileno glicol; e tem um peso molecular médio de 300 gramas por mol.  
 15

Os compostos de di-hidro-carbil-di-tio-fosfato de zinco e molibdênio são normalmente preparados mediante reação de  $P_2S_5$  com álcoois para formar compostos de ácido di-hidro-carbil-di-tio-fosfórico, os quais são depois  
 20 neutralizados com compostos adequados de molibdênio ou zinco:



em que  $R_2$  e  $R_3$  são grupos hidro-carbila independentes  
 25 contendo de 1 a 18, e preferencialmente de 2 a 12, átomos de carbono, incluindo alquila, alquenila, arila, aril-

alquila, alquil-arila e grupos ciclo-alifáticos. Exemplos de grupos hidro-carbila são etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, iso-octila, 2-etil-hexila e butil-fenila. No caso de di-hidro-carbil-di-tio-fosfato de molibdênio, o é 2 e 4; x é 1 a 2; y é 1 a 4 e z é 1 a 4.

#### MÉTODOS DE TESTE

Os métodos de teste usados nesta invenção para avaliar as propriedades de pressão extrema, resistência à corrosão e desgaste das composições de graxa foram os seguintes:

1. Teste Timken EP
2. Teste de Fita de Cobre
3. Teste de Desgaste de 4-Esferas

O Teste Timken é um teste padronizado bem conhecido, e está descrito na Norma ASTM D 2509. O Teste Timken mede as cargas nas quais o desgaste abrasivo, i.e. as ranhuras, ocorre entre um copo giratório e um bloco estacionário; desse modo, quanto maior for a carga Timken OK, melhores serão as propriedades EP da graxa. Uma classificação EP informal baseada no desempenho de carga Timken OK é provido abaixo; em que um valor na faixa de 60-80 (excelente ou excepcional) é considerado aceitável para os padrões da indústria:

Carga Timken OK (libras)	Classificação de Desempenho EP
80	Excepcional
60-70	Excelente
50	Boa
40	Limite

O método de teste de fita de cobre, ASTM D 4048, foi usado para avaliar as características de corrosão de cobre das composições de graxa. Nesse método de teste, a fita de cobre polida é totalmente imersa em uma amostra de

graxa e aquecida em um forno a 100°C, durante 24 horas. No fim deste período, a tira é removida, lavada e comparada com os Padrões de Corrosão de Fita de Cobre da ASTM. A uma fita de cobre é atribuída uma classificação de 1a a 4b. Uma  
5 classificação de 1a representa uma tira com a menor quantidade de corrosão, e 4c representa uma tira com a quantidade máxima de corrosão. Graxas comerciais são não-corrosivas e produzem classificações não superiores a 1b.

Os Testes de Desgaste de Quatro Esferas foram  
10 conduzidos de acordo com o procedimento padrão, descrito na Norma ASTM D 4172. Nesse método de teste, uma esfera é girada sobre três esferas estáticas igualmente espaçadas, enquanto as quatro esferas estão completamente imersas sob o óleo de teste. Os testes para essa invenção foram  
15 conduzidos a uma velocidade de rotação de 1200 rpm, sob uma carga de 40 kg por uma hora, a 75°C. O diâmetro da fissura das três esferas estáticas é medido e o resultado é a média das três. Um resultado aceitável para esse teste é uma fissura de desgaste média que é menor do que 0,5 mm de  
20 diâmetro.

#### EXEMPLO 1

A graxa de lítio contendo complexo de tiadiazol poli(éter) glicol (aditivo Vanlube® 972M, fornecido pela R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT), o Vanlube 972M  
25 em combinação com di-alquil-di-tio-fosfato de molibdênio (aditivo Molyvan® L, fornecido pela R.T. Vanderbilt Company, Inc.), o Vanlube 972M em combinação com di-alquil-di-tio-fosfato de zinco (Lubrizol® 1395, fornecido pela Lubrizol Corp.), diluídos com 10 a 20% de óleo, e o Vanlube  
30 972M em combinação com Molyvan L e Lubrizol 1395, foram avaliados em relação às propriedades de desgaste, EP e corrosão. Os dados conforme resumidos na Tabela 1 mostram que apenas as graxas tratadas com todos os três componentes

e em concentrações específicas carregaram excelentes a excepcionais cargas Timken OK, com índices de corrosão de cobre e fissuras de desgaste aceitáveis. Além disso, os dados para as formulações 10, 11, 12 e 13 indicam que  
5 outros compostos de molibdênio, tais como di-alquil-di-tio-carbamatos de molibdênio (Molyvan® 822) e organo-molibdatos (Molyvan® 855) não são alternativas eficazes para MoDTP.

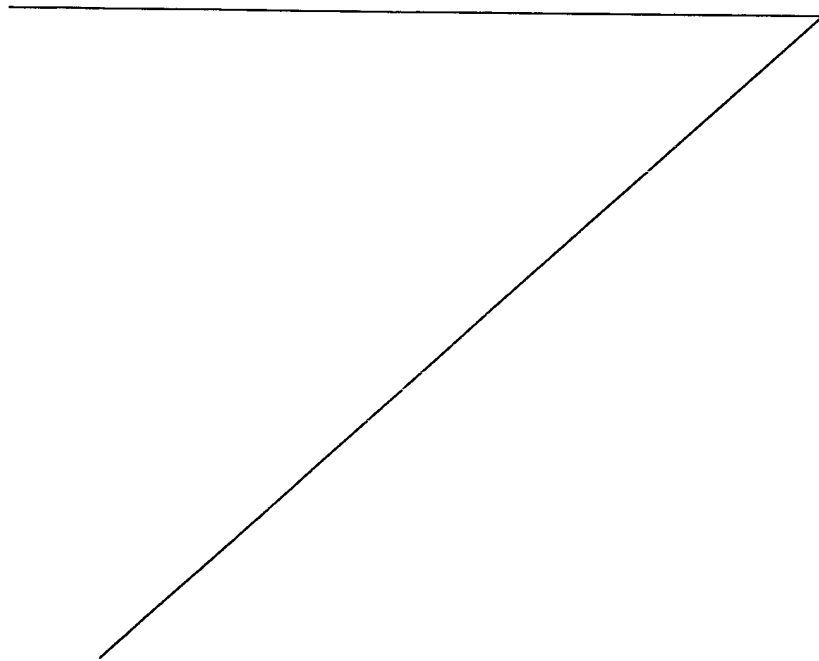


Tabela 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Vanlube 972M <sup>1</sup>	2,0	1,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Lubrizol 1395 <sup>2</sup>	--	--	1,0	--	1,0	--	--	0,50	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Molyvan L <sup>3</sup>	--	--	--	1,0	--	1,0	0,5	0,25	0,25	--	--	--	--
Molyvan 822 <sup>4</sup>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,25	0,50	--	--
Molyvan 855 <sup>5</sup>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,25	0,50
Teor de S, ppm	4800	2400	4800	4800	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400
Teor de Mo, ppm	0	0	0	825	0	825	412	206	206	123	246	198	396
Teor de Zn, ppm	0	0	1060		1060	0	0	530	795	795	795	795	795
Desgaste de 4 Esferas, mm	0,64	0,58	0,61	0,52	0,53	0,46	0,44	0,47	0,46	0,52	0,51	0,48	0,53
Carga Timken OK, Newton (N)	355,9	Falha	--	--	--	--	311,4	266,9	355,9	Falha	Falha	Falha	--
Libra-força (lbf)	80	40					70	60	80	40	40	40	
Corrosão de cobre	2e	2e	4a	2e	3a	4b	2e	3a	1b	1b	1b	1b	1b

<sup>1</sup> Teor de enxofre de Vanlube 972M é de 24% (em peso).

<sup>2</sup> Teor de zinco de Lubrizol 1395 é de 10,6%.

<sup>3</sup> Teor de molibdênio de Molyvan L é de 8,3%.

<sup>4</sup> Teor de molibdênio de Molyvan 822 é de 4,9%.

<sup>5</sup> Teor de molibdênio de Molyvan 855 é de 7,9%.

EXEMPLO 2 (Exemplos Comparativos)

Como exemplos comparativos, o componente ZDDP da invenção foi substituído por outros aditivos antidesgaste (AW) à base de fósforo e zinco, mantendo, ao mesmo tempo, constantes os outros componentes da invenção. Conforme resumido na Tabela 2, nenhuma das alternativas proporcionou desempenho antidesgaste satisfatório, com a exceção do naftenato de zinco. Contudo, o desempenho EP da composição contendo naftenato de zinco foi insatisfatório.

Tabela 2 (Exemplos Comparativos)

	14	15	16	17	18	19
Vanlube 972M	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Molyvan L	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Vanlube 7611M (aditivo AW de di-alquil-di-tio-fosfato sem cinza)	0,75	-	-	-	-	-
Vanlube 9123 (aditivo AW de fosfato de amina)	-	0,75	-	-	-	-
Vanlube 727 (aditivo AW de di-alquil-di-tio-fosfato sem cinza)	-	-	0,75	-	-	-
Vanlube 672 (aditivo AW de fosfato de amina)	-	-	-	0,75	-	-
Vanlube AZ (di-alquil-di-tio-carbamato de zinco a 50%)	-	-	-	-	1,30	-
Naftenato de zinco						0,75
Desgaste de 4 Esferas, mm	0,58	0,53	0,57	0,56	0,51	0,47
Carga Timken OK, Newton (N) Libra-força (lbf)	-	-	-	-	-	Falha 177,9 40
Corrosão de cobre	-	-	-	-	3a	1b

EXEMPLO 3 (Exemplos Comparativos)

Para comparação, o componente de complexo de tiadiazol poli(éter) glicol da invenção foi substituído por outros derivados de tiadiazol. Como resumido na Tabela 3, nenhuma das alternativas proporcionou um desempenho EP



REIVINDICAÇÕES

1. Composição lubrificante **caracterizada** por compreender, em percentual ponderal (% em peso):

5 pelo menos 90% de uma graxa base de lítio ou complexo de lítio; e

(a) um complexo de tiadiazol poli(éter) glicol, em uma quantidade que fornece de 2400 a 3500 ppm de enxofre;

10 (b) di-hidro-carbil-di-tio-fosfato de molibdênio, em uma quantidade que fornece de 200 ppm a 450 ppm de molibdênio; e

(c) di-hidro-carbil-di-tio-fosfato de zinco, em uma quantidade que fornece de 800 ppm a 1000 ppm de zinco.

15 2. Composição lubrificante, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo complexo de tiadiazol poli(éter) glicol compreender:

(a) um ou mais compostos de tiadiazol conforme a seguir:

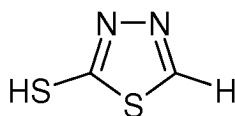
20 (i) dímeros de 2,5-di-mercapto-1,3,4-tiadiazol (DMTD) tendo a fórmula:



I

em que n é 1 e/ou 2; e/ou

(ii) 2-mercapto-1,3,4-tiadiazol (MTD) tendo a fórmula:

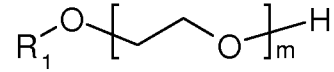


II

25

e

(b) poli(éter) glicol tendo a fórmula:



### III

em que R<sub>1</sub> é hidrogênio, um radical alquila C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> de cadeia linear ou ramificada, um radical fenila, um radical acila C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> de cadeia ramificada ou linear, e suas combinações, e m é 1 a 300.

3. Composição lubrificante, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizada** pelo complexo de tiadiazol poli(éter) glicol compreender, como porcentagem em peso do complexo: (a) a composição de tiadiazol de 10% a 60%, e (b) a composição de poli(éter) glicol de 40% a 90%.

4. Composição lubrificante, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizada** pelo poli(éter) glicol do complexo de tiadiazol poli(éter) glicol compreender uma combinação de butóxi-tri-glicol e polietileno glicol.

5. Composição lubrificante, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizada** pelo tiadiazol compreender uma combinação de dímero monossulfeto de DMTD (Fórmula I, n=1), dímero dissulfeto de DMTD (Fórmula I, n=2) e MTD (Fórmula II).

6. Composição lubrificante, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizada** pelo complexo de tiadiazol poli(éter) glicol compreender, como porcentagem em peso do complexo:

(a) 15% de dímero monossulfeto de DMTD, 10% de dímero dissulfeto de DMTD, 10% de MTD; e

(b) 45% de butóxi-tri-glicol e 15% de polietileno glicol.

7. Composição lubrificante, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada** por:

(a) o complexo de tiadiazol poli(éter) glicol fornecer 2400 ppm de enxofre;

(b) o di-hidro-carbil-di-tio-fosfato de molibdênio fornecer 206 ppm de molibdênio; e

5 (c) o di-hidro-carbil-di-tio-fosfato de zinco fornecer 795 ppm de zinco.

8. Aditivo para graxa **caracterizado** por compreender:

(a) complexo de tiadiazol poli(éter) glicol;

10 (b) di-hidro-carbil-di-tio-fosfato de molibdênio;

e

(c) di-hidro-carbil-di-tio-fosfato de zinco;

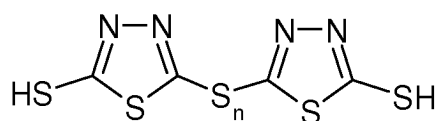
em uma proporção de (a):(b):(c) calculada como: (a) o peso de enxofre fornecido pelo complexo de tiadiazol poli(éter) glicol, (b) o peso de molibdênio fornecido pelo di-hidro-carbil-di-tio-fosfato de molibdênio, e (c) o peso de zinco fornecido pelo di-hidro-carbil-di-tio-fosfato de zinco, de 15 150-350:7,7-45:60-100.

9. Aditivo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pela proporção ser de 200-280:19,2-22:70-90.

10. Aditivo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo complexo de tiadiazol poli(éter) glicol compreender:

25 (a) um ou mais compostos de tiadiazol conforme a seguir:

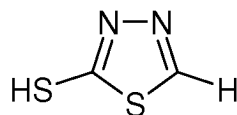
(I) dímeros de 2,5-di-mercapto-1,3,4-tiadiazol (DMTD) tendo a fórmula:



I

em que n é 1 e/ou 2; e/ou

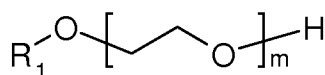
(II) 2-mercapto-1,3,4-tiadiazol (MTD) tendo a fórmula:



II

e

(b) poli(éter) glicol tendo a fórmula:



III

5

em que  $R_1$  é hidrogênio, um radical alquila  $C_1$  a  $C_{20}$  de cadeia linear ou ramificada, um radical fenila, um radical acila  $C_1$  a  $C_8$  de cadeia ramificada ou linear, e suas combinações, e  $m$  é de 1 a 300.

10

11. Aditivo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo complexo de tiadiazol poli(éter) glicol compreender, como porcentagem em peso do complexo: (a) a composição de tiadiazol de 10% a 60%, e (b) a composição de poli(éter)glicol de 40% a 90%.

15

12. Aditivo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo poli(éter)glicol do complexo de tiadiazol poli(éter) glicol compreender uma combinação de butóxi-tri-glicol e polietileno glicol.

20

13. Aditivo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo tiadiazol compreender uma combinação de dímero monossulfeto de DMTD (Fórmula I,  $n=1$ ), dímero dissulfeto de DMTD (Fórmula I,  $n=2$ ) e MTD (Fórmula II).

25

14. Aditivo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo complexo de tiadiazol poli(éter) glicol compreender, como porcentagem em peso do complexo:

(a) 15% de dímero monossulfeto de DMTD, 10% de

dímero dissulfeto de DMTD, 10% de MTD; e

(b) 45% de butóxi-tri-glicol e 15% de polietileno glicol.

5 15. Aditivo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pela proporção ser de 240:20,6:79,5.