

15 FEB



352738

memoria descriptiva

CLASE DE
REGISTRO

PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

R. T. VANDERBILT COMPANY, INC.

- sociedad norteamericana -

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

New York, N. Y. (EE. UU.)
230 Park Avenue

OBJETO

" MEJORAS EN LA FABRICACION DE COMPOSICIONES LUBRIFICANTES "

PRIORIDAD:

Solicitud patente USA Nº 633.677 del día 26 de Abril de 1967.

INVENTORES:

D. Homer H. Farmer, D. Harold F. Tompkins, y D. Bobby W. Malone;
todos de nacionalidad norteamericana.

15 ABR 1968

1

El presente invento se refiere a mejoras en la fabricación de composiciones lubricantes y más particularmente a mejoras en las composiciones lubricantes conteniendo dihidrocarbilo fosforoditiatoatos de antimonio, combinados con otros inhibidores de desgaste y agentes de presión extrema en una base de aceite lubricante.

5

10

Existen varios tipos de engranajes y cojinetes, tales como engranajes hipoides y cojinetes pesadamente cargados, en que es extremadamente difícil mantener una delgada capa de lubricante entre las superficies de engranaje o de cojinete. Cuando se rompe la película de lubricante, resultan deformados los lugares altos sobre las superficies, en que ocurre el contacto de metal contra metal. Aumenta la fricción para causar soldadura localizada. Cuando la soldadura es cizallada por el movimiento relativo de las superficies, se desprenden partículas de metal. Las superficies en contacto se hacen ásperas y con cavidades y eventualmente fallan por agrietarse o rajarse.

15

20

Los tipos especiales de lubricantes, desarrollados para el uso bajo estas condiciones, se conocen como lubricantes de extrema presión (E.P.). Los lubricantes E.P. están preparados agregando agentes especiales E.P. a los aceites lubricantes o grasas. Frecuentemente se añaden agentes contra desgaste y contra corrosión para preparar un lubricante con varias propiedades especiales deseables.

25

30

Anteriormente se había propuesto añadir varias sales metálicas de ésteres de dihidrocarbilo de ácidos fosforoditiáticos como agentes E.P. e inhibidores de desgaste a aceites o grasas lubricantes con el fin de preparar composiciones lubricantes

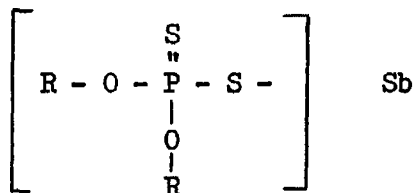


1 cantes E.P. y antidesgaste. Muchos de estos lubrificantes E.P.
propuestos han mostrado sólo moderadamente aceptables propieda-
des E.P. y antidesgaste.

5 Por lo tanto, un objeto del presente invento es pro-
curar composiciones mejoradas lubricantes, que exhiben pro-
piedades altamente eficaces de extrema presión y antidesgaste.

10 Según el invento se ha encontrado que los dihidrocar-
bilfosforoditioatos de antimonio, combinados con otros bien cono-
cidos agentes E.P. y antidesgaste en aceites y grasas lubrifi-
cantes, muestran propiedades sorprendentes e inesperadas, si-
nergísticas de E.P. y antidesgaste. Las composiciones lubrifi-
cantes, obtenidas según el invento, son adecuadas para el uso
sobre superficies pesadamente lastradas, donde prevalecen con-
15 diciones de extrema presión para evitar arrastre y captura de
partes móviles engranadas. Son ejemplos de usos adecuados los
que incluyen aceites para engranajes, aceites para cárter de
cigüeñal, aceites para cortar, lubricantes para trabajar meta-
les, fluidos hidráulicos y fluidos para transmisiones automá-
20 ticas.

Los dihidrocarbilsfosforoditioatos de antimonio, usa-
dos en el invento, tienen la fórmula estructural:



3

en que R es un radical de hidrocarburo, seleccionado del grupo
consistente en: (A) radicales inferiores de alquilo, contien

15 APR 1968

1 do de dos a ocho átomos de carbono, tales como etilo, n-propilo,
i-propilo, n-butilo, i-butilo, butilo secundario, butilo terciario,
amilo, n-hexilo, i-hexilo, n-heptilo, n-octilo, i-octilo
5 y 2-etil-hexilo; (B) radicales de cicloalquilo sustituidos o
insustituidos, conteniendo cinco o seis anillos de átomos de carbono,
con los cicloalquilos sustituidos, conteniendo por lo menos uno de los radicales inferiores de alquilo, es decir, ciclo-
pentilo, metilciclopentilo, ciclohexilo, metil ciclohexilo y
10 etil ciclohexilo; y (C) radicales de fenilo sustituidos e insustituidos,
con los radicales de fenilo sustituidos conteniendo por lo menos uno de los sustituyentes, seleccionados del grupo
consistente en radicales de alquilo, conteniendo de uno a nueve
átomos de carbono. Los ejemplos de los radicales sustituidos de
15 fenilo incluyen grupos de cresilo, tolilo, etilfenilo, propilfenilo,
butilfenilo, amilfenilo, octilfenilo y nonilfenilo.

Los otros aditivos de E.P. y antidesgaste, operables en el invento, incluyen los bien conocidos agentes de E.P. para los que sirven de ejemplo el naftenato de plomo, parafina halogenada, aceites grasos sulfurizados y dialquiltiocarbamatos de
20 metal, en que los materiales incluyen molibdeno, antimonio, cadmio, zinc y plomo, y los grupos de alquilo varían desde C₁ a C₂₀.

Las proporciones de las cantidades de dihidrocarbilo-fosforoditioatos de antimonio respecto a otros aditivos de E.P. varían con el tipo de aditivo suplementario de E.P. empleado,
25 así como con la longitud del grupo de hidrocarbilo en los dihidrocarbilo-fosforoditioatos de antimonio. Sin embargo, se ha encontrado que procurarán significativos niveles sinérgicos de rendimiento de E.P. cantidades tan bajas como 0,2% de dihidrocarbilo-



15

1 bilfosforoditioato de antimonio y 0,4% de aditivos suplementarios de E.P.

5 El material de base de aceite lubricante, usado para preparar la composición lubricante, pueden ser aceites lubricantes minerales rectos, grasas destiladas, residuos de material claro, etc. Los aceites lubricantes sintéticos, tales como aceites hidrogenados, éteres de glicol, ésteres ácidos dibásicos y otros aceites lubricantes de poliéster y poliéter sintéticos, también pueden ser utilizados, como pueden ser 10 lo mezclas de aceites sintéticos. También es posible emplear como base mezclas de aceites sintéticos y aceites minerales en base de petróleo.

15 Las composiciones lubricantes pueden contener otros componentes, si se desea, tales como agentes dispersantes, inhibidores de óxido, antioxidante y depresantes de derrame.

20 En los siguientes ejemplos los dihidrocarbilsfosforoditioatos de antimonio fueron preparados por medios convencionales. Los ejemplos están destinados a ilustrar las propiedades de las composiciones lubricantes, incluyendo, tanto aceites, como grasas, según se describe en esta memoria y no se destinan a limitar de ninguna manera el alcance del invento.

Ejemplo 1; Ensayo Timken de carga de cojinete, empleando di-n-propilfosforoditioato de antimonio y parafina clorada.

25 A porciones separadas de un aceite de base representativo, refinado al disolvente, hidro-tratado, con índice de alta viscosidad, SAE 90, Midcontinent, se ha agregado: 0,25% de peso de parafina clorada (descrita como conteniendo 42,45% de cloro combinado y teniendo un peso específico de 1,165 -

30



1 1,210 y una viscosidad SUS a 210°F de 184 - 192 segundos) 1,0%
 de parafina clorada; 0,75% de di-n-propilfosforoditioato de an-
 timonio; 1% de di-n-propilfosforoditioato de antimonio; una com-
 binación de 0,25% de parafina clorada y 0,75 del fósforo-ditioa-
 5 to de antimonio; y una combinación de 0,1% de parafina clorada
 y 0,3% del fósforo-ditioato de antimonio. Una porción no trata-
 da del aceite de base sirvió de control.

Las composiciones lubricantes así producidas, fue-
 ron sometidas al ensayo Timken de cojinete de carga en el ensa-
 10 yador de lubricante de Timken, en que un anillo de acero en-
 durecido, girando a 800 revoluciones por minuto fué inundado
 por el lubricante de ensayo a 100°F mientras que un bloque de
 acero endurecido se prensaba contra el mismo por un sistema de
 pesas y palancas. El peso más elevado, que no produjo rayado
 15 del bloque en 10 minutos de tiempo de marcha, se registró como
 la carga pasante o carga perfecta, que en una medida reconocida
 de la capacidad soportadora de carga del lubricante. Los va-
 lores, obtenidos de acuerdo con este ensayo de norma, se expo-
 nen en la tabla I más abajo.

20 TABLA I

Aceite de base SAE 90 conteniendo		Carga perfecta Timken, lbs.	
Parafina clorada	Di-n-propilfosforo-ditioato de Sb.	Observado	Incremento
%	%	Observado	Calculado
0	0	7	-
25 0.25	0	10	3
1.0	0	25	18
0	0.75	35	28
0	1.0	55	48

30

1

5

10

15

20

25

30

0.1	0.3	25	18	12
0.25	0.75	75	68	31

Estos datos muestran que el incremento de carga observado para la combinación de 0,25% de parafina clorada y 0,75% de fósforo-ditioato de antimonio era de 68 lbs.; mientras que el incremento calculado es de 31 lbs., que es menos de la mitad del incremento observado. El incremento de carga observado para 0,1% de parafina clorada y 0,3% de fósforo-ditioato de antimonio fué de 18 lbs. y el incremento calculado es de 12 lbs. que es dos tercios del incremento observado.

EJEMPLO 2: Ensayo Timken de carga de cojinete, usando Bis-(2-etilhexil) fosforoditioato de antimonio y parafina clorada.

A porciones separadas del aceite de base, descrito en el Ejemplo 1, se añadieron 0,4% de peso de parafina clorada, 2% de peso de bis(2-etilhexil) fosforoditioato de antimonio, y una combinación de 0,4% de parafina clorada y 2% de bis(2-etilhexil) fosforoditioato de antimonio. Una porción no tratada del aceite de base sirvió de control. Las composiciones lubricantes, así producidas, fueron sometidas al ensayo de Timken de carga de cojinete con los siguientes resultados:

TABLA II

Aceite de base SAE 90 conteniendo Parafina clorada %	Bis(2-etilhexil) - Fosforoditioato de Sb %	Carga perfecta de Timken, lbs.		
		Observado	Incremento Observado	Calculado
0	0	7	-	
0.4	0	13	6	

1

5

10

15

20

25

30

0	2.0	40	33	
0.4	2.0	65	58	39

Estos datos demuestran que el incremento efectivo en capacidad soportadora de carga del aceite conteniendo la combinación de parafina clorada y el fosforoditioato de antimonio (58 lbs. por encima de la del aceite de base) excede en mucho de la que hubiera podido esperarse solamente del efecto aditivo (39 lbs. sobre el aceite de base).

EJEMPLO 3: Ensayo Timken de carga de cojinete, usando Di-n-propilfosforoditioato de antimonio y naftenato de plomo.

A porciones separadas del aceite de base, descrito en el Ejemplo 1, se agregaron 1,5% de peso de naftenato de plomo de color claro (conteniendo 30% de plomo), 0,75% de di-n-propilfosforoditioato de antimonio, una combinación de 1,5% de naftenato de plomo y 0,75% de di-n-propilfosforoditioato de antimonio, y una combinación de 0,4% de naftenato de plomo y 0,2% del fosforoditioato de antimonio, Una porción no tratada del aceite de base sirvió de control. Las composiciones lubricantes así formadas, fueron sometidas al ensayo de Timken de carga de cojinete con los resultados que figuran en la tabla siguiente.

TABLA III

<u>Aceite de base SAE 90 conteniendo</u>		<u>Carga perfecta de Timken, lbs.</u>		
<u>Naftenato de plomo</u>	<u>Di-n-propilfosforoditioato de Sb</u>	<u>Observado</u>	<u>Incremento</u>	
<u>%</u>	<u>%</u>		<u>Observado</u>	<u>Calculado</u>
0	0	7	-	
1.5	0	15	8	



1	0	0.75	35	28	
	0.4	0.2	50	43	11
	1.5	0.75	80	73	36

5 Así se demuestra que la carga perfecta de aceite, con-
teniendo ambos aditivos, se incrementa por dos veces (73 lbs.)
de lo que podría esperarse en base del efecto aditivo solamente
(36 lbs.)

10 EJEMPLO 4: Ensayo de carga de soldadura de cuatro bolas usando
bis-(2-etilhexil) fosforoditioato de antimonio y naf-
tenato de plomo.

15 A porciones separadas del aceite, descrito en el ejem-
plo 1, se añadieron: 1,5% de peso de naftenato de plomo; 3,0%
de peso de bis(2-etilhexil) fosforoditioato de antimonio; una
combinación de 1,5% de naftenato de plomo y 3,0% de bis(2-etil-
hexil) fosforoditioato de antimonio; y una combinación de 0,5%
de naftenato de plomo y 1,0% de bis(2-etilhexil) fosforoditioa-
20 to de antimonio. Una porción no tratada del aceite sirvió de
control. Las composiciones así preparadas fueron sometidas al
ensayo de carga de soldadura de cuatro bolas, en que una bola
de acero de 1/2 pulgadas se hace girar en contacto con tres bo-
25 las similares, que están engrapadas en una posición estaciona-
ria para procurar tres puntos de contacto. Las bolas están baña-
das en composición lubricante a temperatura ambiente y se apli-
can cargas incrementadas durante 10 segundos en cada caso a la
bola, girando a 1.800 revoluciones por minuto. Se registra la
carga, en la que se sueldan entre sí las bolas. Los resultados



1 de estos ensayos se registran más abajo.

TABLA IV

5	Aceite de base SAE 90 conteniendo		Carga de soldadura de 4 bolas		
	Naftenato de plomo	Bis(2-etilhexil) - fosforoditioato de Sb	Kg.		
	%	%	Observado	Incremento Observado	Calculado
	0	0	105	-	
	1.5	0	140	35	
	0	3.0	215	110	
10	1.5	3.0	330	225	145
	0.5	1.0	215	110	48

15 Estos datos demuestran que existe un efecto mucho mayor que el aditivo en la carga de soldadura de cuatro bolas, - cuando se utilizan 1.5% de naftenato de plomo y 3.0% de bis(2-etilhexil) fosforoditioato de antimonio conjuntamente, que cuando se usan solos. El incremento esperado era de 35 kg debido al naftenato de plomo y 110 kg debido al fosforoditioato, un total de 145 kg, mientras que el incremento efectivo fué de 225 kg.

20 Cuando las cantidades de cada uno de estos aditivos se disminuyeron a un tercio, el incremento esperado hubiera sido de un tercio del esperado de la combinación original de un tercio de 145, o sea 48 kg. Así se ilustra uno de los métodos comunes para determinar el sinergismo, es decir midiendo el efecto de los componentes separados a concentraciones dadas, después comparando el efecto aditivo esperado con el efectivamente obtenido por combinaciones conteniendo cantidades disminuídas de los componentes separados.

25 De los valores mostrados en las líneas tercera y última de la Tabla IV es obvio, que, debido al efecto sinergístico

30



15 ABR. 1968

1 co, el elevado incremento en carga de soldadura, debido al fos-
 5 foro-ditioato de antimonio, arriba citado, puede mantenerse sus-
 tituyendo una gran parte del mismo con el mucho menos costoso
 naftenato de plomo. (Una disminución de 3,0% a 1,0% de fosforo-
 ditioato).

EJEMPLOS 5: Ensayo de carga de soldadura de cuatro bolas usando
 Di-(nonilfenil) fosforoditioato de antimonio y acei-
 te de esperma sulfurizado en una grasa de base de
 aceite mineral.

10 A porciones separadas de una grasa de base de aceite
 mineral de 12-hidroxi-estearato de litio se añadieron: 1% de
 peso de aceite de esperma sulfurizado (10% de azufre); 2% de di-
 15 (nonilfenil) fosforoditioato de antimonio; y una combinación de
 1% de aceite de esperma sulfurizado y 2% de di(nonilfenil) fos-
 foroditioato de antimonio. Otra porción de la grasa sirvió como
 control no tratado. Las composiciones así obtenidas fueron some-
 tidas al ensayo de carga de soldadura de cuatro bolas, descrito
 20 en el ejemplo 4, en que se sustituyó grasa por aceite lubrifi-
 cante en la cazoleta, en que se sostienen las bolas. Las cargas
 de soldadura obténidas se indican en la tabla siguiente:

TABLA V

Grasa de litio conteniendo		Carga de soldadura de 4 bolas, KG.		
Aceite de es- perma sulfuri- zado	Di(nonilfenil) fosforoditioato de Sb	Incremento		
		Observado	Observado	Calculado
0	0	120	-	
1.0	0	130	10	

15 APR 1958



1	0	2.0	160	40	
	1.0	2.0	210	90	50

Así se demuestra que se obtuvo bastante más que el efecto aditivo, cuando estuvieron presentes en combinación, en una grasa de litio, los dos agentes de E.P., aceite de esperma sulfurizado y di(nonilfenil) fosforoditioato de antimonio. Esta cooperación entre los dos agentes de E.P. era inesperada y alcanzó a casi el doble del incremento calculado de carga de soldadura (90 kg en oposición a 50 kg).

10 EJEMPLO 6: Ensayo Timken de carga de cojinete usando Di-n-propilfosforoditioato de antimonio y naftenato de plomo en una grasa.

15 A porciones separadas de una grasa lubricante de base de aceite mineral complejo de aluminio se añadieron: 1,5% de peso de naftenato de plomo; 0,75% de di-n-propilfosforoditioato de antimonio; 1,0% de di-n-propilfosforoditioato de antimonio; una combinación de 1,5% de naftenato de plomo y 0,75% de di-n-propilfosforoditioato de antimonio; y una combinación de 20 1,0% de naftenato de plomo y 0,5% de di-n-propilfosforoditioato de antimonio. Una porción no tratada de la grasa compleja de aluminio sirvió de control. Las composiciones así preparadas fueron sometidas al ensayo Timken de carga perfecta, descrito 25 en el ejemplo 1, modificado por bombeo de la grasa de ensayo contra el anillo y bloque al régimen de alrededor de 1,5 onzas de grasa por minuto. Los resultados de estos ensayos se indican en la Tabla siguiente:

30



1

TABLA VI

<u>Grasa compleja de aluminio conteniendo</u>					
	<u>Naftenato de plomo</u> %	<u>Di-n-propilfosforoditioato de Sb</u> %	<u>Carga de Timken perfecta</u> <u>lbs.</u>		
			<u>Observado</u>	<u>Incremento</u> <u>Observado Cal-</u> <u>culado</u>	
5	0	0	10	-	
	1.5	0	15	5	
	0	0.75	25	15	
	1.5	0.75	60	50	20
10	1.0	0.5	35	25	14

Así se demuestra que se obtuvo bastante más que el efecto aditivo cuando se agregaron a una grasa compleja de aluminio: 1,5% de naftenato de plomo y 0,75% de fosforoditioato de antimonio. Se observó un incremento de 50 libras en la carga perfecta de Timken en comparación con un incremento de 20 libras de aditivo esperado. Cuando dos tercios de las cantidades de aditivo fueron agregados, el incremento observado de 25 libras en carga perfecta de Timken fué bastante más que el calculado sobre la base de un incremento esperado de dos tercios. Incluso fué todavía mayor que el incremento calculado para la concentración más alta (25 lbs. en oposición a 20 lbs.).

EJEMPLO 7: Ensayo de carga de soldadura de cuatro bolas usando bis(2-etilhexil) fosforoditioato de antimonio y diamil-ditiocarbamato de plomo.

25

A porciones separadas del aceite de base, descrito en el Ejemplo 1, se agregaron: 2% de peso de diamilditiocarbamato de plomo; 3% de peso de bis(2-etilhexil) fosforoditioato de an-

30



1 timonio; y una combinación de 2% del ditiocarbamato de plomo y
 3% del fosforoditioato de antimonio. Una porción no tratada del
 aceite de base sirvió de control. Las composiciones lubrican-
 tes fueron sometidas a un ensayo de carga de soldadura de cuatro
 5 bolas con los siguientes resultados.

TABLA VII

Aceite de base SAE 90 conteniendo

10	Diamilditio-	Bis(2-etilhexil)	Carga de soldadura E.P. de	
	carbamato de	fosforoditioato	cuatro bolas KG	
	plomo	de Sb	Observado	Incremento
	%	%	Observado	Calculado
	0	0	105	-
	2.0	0	225	120
	0	3.0	215	110
15	2.0	3.0	375	270 230

Estos datos demuestran que el incremento observado para la combinación de 2,0% de diamilditiocarbamato de plomo y 3,0% del fosforoditioato de antimonio estuvo significativamente en exceso del incremento calculado (270 kg sobre 230 kg).

20 N O T A

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

- 25 1.- Mejoras en la fabricación de composiciones lubricantes exhibiendo propiedades sinérgicas de extrema presión y contra el desgaste, caracterizadas porque a la composición (1) consistente en dihidrocarbilsfosforoditioatos de antimonio, en que el grupo de hidrocarbilo está seleccionado del grupo consistente en (A) radicales de alquilo conteniendo de dos a ocho



1 átomos de carbono, (B) radicales sustituidos e insustituidos de
cicloalquilo, seleccionados del grupo consistente en anillos de
cinco y seis átomos de carbono, con el cicloalquilo sustituido
5 conteniendo por lo menos uno de los radicales inferiores del al-
quilo como un sustituyente, y (C) radicales de fenilo sustitui-
dos e insustituidos, con los radicales sustituidos conteniendo
por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo consistente
en radicales de alquilo, conteniendo de uno a nueve átomos de
10 carbono; se agrega la composición (2) consistente en uno o va-
rios agentes de extrema presión, seleccionados del grupo consis-
tente en naftenato de plomo, parafina halogenada, aceites gra-
sos sulfurizados y dialquilditiocarbamatos de metal, en que
los grupos de alquilo tienen una longitud de cadena de uno a
15 veinte átomos de carbono; y finalmente se le añade la composi-
ción consistente en una base lubricante, seleccionada de un
grupo consistente en bases de aceite lubricante y grasa lubri-
ficante.

20 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas
porque el fosforoditioato es di-n-propilfosforoditioato de anti-
monio y el segundo agente de extrema presión es parafina clora-
da.

25 3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas
porque el fosforoditioato es bis(2-etilhexil) fosforoditioato
de antimonio y el segundo agente de extrema presión es parafina
clorada.

30 4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas
porque el fosforoditioato es di-n-propilfosforoditioato de anti-
monio y el segundo agente de extrema presión es naftenato de
plomo.

15 ABR 1968



1

5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizada porque el fosforoditioato es bis(2-etilhexil) fosforoditioato de antimonio y el segundo agente de extrema presión es naftenato de plomo.

5

6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el fosforoditioato es di(nonilfenil) fosforoditioato de antimonio y el segundo agente de extrema presión es aceite de esperma sulfurizado.

10

7.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizado porque el fósforo-ditioato es di-n-propilfosforoditioato de antimonio y el segundo agente de extrema presión es diamiltiocarbamato de plomo.

15

8.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el fósforo ditioato es bis(2-etilhexil) fosforoditioato de antimonio y el segundo agente de extrema presión es diamilditiocarbamato de plomo.

20

Según se describe en esta memoria descriptiva, que consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 15 ABR. 1968

CARLOS ROEB
P.E.

25

30