



419753

PATENTE DE INVENCION

Dossier 1546.

419753

F.R. 4-9-75

Int. Cl.: C10M

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CUALIDADES LUBRICANTES
DE UN ACEITE.

=====

Solicitante: ENTREPISE DE RECHERCHES ET D'ACTIVITES PETROLIERES
(ELF), entidad francesa, residente en 7, rue Nélaton,
75015 PARIS, Francia.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevas composiciones lubricantes; igualmente se refiere al agente que sirve para esta preparación, constituido por un compuesto orgánico de azufre. Estos nuevos lubricantes poseen



cualidades mejoradas respecto a los lubricantes ya existentes, en particular en el campo de los aceites extrema-presión.

5 Se conoce desde hace largo tiempo los problemas que se plantean al respecto de los lubricantes; la tendencia de los constructores a concebir y realizar mecanismos cada vez más miniaturizados y que funcionan en condiciones cada vez más severas de carga, de velocidad, o de temperatura, hace cada vez más difícil la misión de los lubricantes. Este es el caso en particular para lubricantes que son
10 utilizados en instalaciones o máquinas en las que las piezas metálicas sufren importantes fenómenos de frotamiento.

La utilización de aceites minerales, orgánicos o sintéticos, es conocida desde siempre para la lubricación de las diferentes piezas metálicas en frotamiento.
15 Pero el empleo de estos aceites vírgenes no está exento de inconvenientes. No impiden totalmente la corrosión y pueden dar lugar a fenómenos secundarios de oxidación con formación de lodos y eventualmente de productos hidrocarbonados duros que deterioran las piezas metálicas en contacto.

20 Por tanto el recurso a lubricantes de usos múltiples y en particular a lubricantes que poseen cualidades extrema-presión permaneciendo a la vez no corrosivos frente a metales cuprosos, se ha hecho cada vez más necesario en numerosas empresas, en particular por razones económicas. Numerosas soluciones han sido propuestas para mejorar
25 las propiedades lubricantes de los aceites o de los lubricantes, y para permitirles responder favorablemente a un cierto número de ensayos exigidos, específicos de diversas utilidades.

30 Las características y las propiedades de

419753



-3-

los lubricantes corrientemente encontrados en el comercio varían considerablemente en función de las aplicaciones a las que están destinados. Una de las mejores soluciones es añadir a estos aceites aditivos. Son productos químicos incorporados en cantidad variable a los lubricantes para modificar así las propiedades físicas, químicas o mecánicas. La composición de estos aditivos es diferente según las propiedades que se desee conferir al aceite para usos determinados. Así por ejemplo, los aditivos para lubricantes extrema-presión deben mejorar el contacto aceite-metal por modificación de las características del aceite, o modificación química de la superficie metálica. Estos aditivos extrema-presión son utilizados para la formulación de aceites o de grasas que sirven para la lubricación por ejemplo de los engranajes, de los pares hipoides, de las máquinas herramientas, de los cojinetes lisos o de los rodamientos muy cargados.

Los aditivos de estos aceites están esencialmente constituidos por compuestos que contienen azufre, fósforo o cloro; en las condiciones de utilización de los aceites lubricantes, extrema-presión, se forma una película de sulfuro, de fosfuro o de cloruro metálico sobre la superficie portante de la máquina, y estas películas permiten evitar los deterioros mecánicos indicados más arriba.

Entre estos aditivos, los que contienen azufre en forma de compuestos orgánicos son los más corrientemente utilizados. Los estudios fundamentales relativos a la utilización posible como aditivos para composiciones lubricantes de diferentes polisulfuros orgánicos lineales $R-(S)_xR'$ han mostrado, por los resultados de los ensayos efectuados sobre diferentes máquinas de ensayo, que estos poli-



5 sulfuros tienen cualidades extrema-presión tanto mayores
cuanto que el rango x en azufre es mas elevado; por el con-
trario, la corrosión de los metales cuprosos aumenta muy rá-
pidamente cuando el rango x de azufre de los polisulfuros au-
menta. Es difícil evitar esta corrosión si se utiliza polisul-
furos de rango en azufre superior a 2. Por otra parte, como
se ha mostrado que los aditivos que poseen los enlaces C-S
tenían una actividad menor que los aditivos que contienen en-
laces S-S, los compuestos conocidos actualmente como aditivos
10 extrema-presión son por una parte compuestos lineales en los
que el azufre está generalmente presente en forma de un moti-
vo o característica disulfuro, o bien compuestos cíclicos
que encierran uno o varios motivos mono o disulfuros unidos
entre si por grupos hidrocarbonados que encierran varios áto-
mos de carbono en el ciclo.

15 Era por tanto lamentable estar obligado a
limitarse, para estos aditivos sulfurados, a causa del efec-
to de corrosión, a productos cuya concentración en azufre
fuera débil, sabiendo por otra parte que una concentración
superior en azufre conducía a productos que confieren a los
20 aceites mejores propiedades lubricantes.

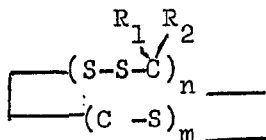
La presente invención resuelve este pro-
blema. Se basa en la idea de aumentar la concentración de
azufre, por la presencia de varios motivos disulfuros o/y
25 sulfuros en una misma molécula orgánica, y no como se había
buscado en hacerlo hasta ahora, aumentando el rango de azu-
fre.

La nueva composición lubricante según la
invención se caracteriza porque comprende como elementos
30 principales un aceite mineral, orgánico o sintético y uno o



5 varios aditivos azufrados constituidos por un compuesto heterocíclico que encierran uno o varios motivos disulfuros y eventualmente uno o varios motivos sulfuros unidos entre si por un grupo hidrocarbonado que encierra un solo átomo de carbono en el ciclo, lo que permite tener una molécula de concentración máxima en azufre, sin efecto secundario de corrosión.

10 Los compuestos heterocíclicos que entran en la composición de los aceites lubricantes según la invención, en particular en las de los aceites extrema-presión responden a la fórmula general::



15 en la que los grupos $\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{(S-S-C)}_n \end{array}$ pueden estar dispuestos los unos a continuación de los otros o alternados con los grupos $\begin{array}{c} \text{R}_3 \quad \text{R}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{(C-S)}_m \end{array}$ $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$, idénticas o diferentes son: hidrógeno, radicales alquilo o alquencilos que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono; $\text{R}_1 - \text{R}_2$ y $\text{R}_3 - \text{R}_4$ pueden igualmente formar un ciclo saturado o no que comprende de 4 a 8 átomos de carbono; los radicales alquilo, alquencilos, ciclánicos, o ciclénicos pueden contener heteroátomos tales como el azufre; n puede tomar valores comprendidos entre 1 y 25 4 y m valores comprendidos entre 0 y 4.

30 En el marco de la presente invención, resultan particularmente convenientes compuestos derivados del heterociclo tetratiano tales como: tetrametil-3,3,6,6, tetratiano-1,2,4,5, diclohexil-4,6 tetratiano-1,2,4,5, así

419753

-7-



benceno, los ésteres, los poliglicoles.

Las cantidades de aditivos que se pueden introducir en los aceites para mejorar las propiedades lubricantes pueden variar entre bastantes amplios límites. Esta cantidad varía según los usos a los que esté destinado el lubricante. Pero de un modo general, los aceites lubricantes contienen de 0,1 a 15% en peso de aditivos para 99,9 a 85% en peso de aceite de base.

La puesta en práctica de la preparación de las nuevas composiciones lubricantes puede efectuarse introduciendo en el aceite la cantidad calculada de aditivo, bajo agitación, y a temperaturas generalmente comprendidas entre 60 y 80°C.

Formas particulares de preparación consisten en introducir igualmente otros adyuvantes en cantidad variable; estas diferentes adiciones permiten conferir al aceite lubricante tal o cual calidad o propiedad complementaria buscada.

Estos adyuvantes pueden ser por ejemplo aditivos antioxidantes, anticorrosión, untuosidad, aditivos antiespuma, de desemulsión, antidesgaste, detergentes, dispersantes.

Estos adyuvantes complementarios son añadidos en las mismas condiciones que los aditivos que constituyen el objeto de la invención.

Las diferentes composiciones lubricantes así preparadas sufren una serie de ensayos de laboratorio antes de su industrialización; estos ensayos están destinados a simular los problemas o las condiciones de funcionamiento realmente encontradas.



Al ser los aditivos objeto de la invención mas especialmente destinados a los aceites extrema-
presión, los ensayos siguientes serán particularmente estu-
diados: máquina 4 bolas extremappresión (normas ASTM-D 2596
5 o norma FS 6503), máquina FZG (Norma DIN 51354) máquina
Timken (norma ASTM-D #509), ensayo corrosión cobre (norma
NF M07-015).

Para apreciar las cualidades mejoradas de las nuevas composiciones lubricantes, los cuadros reproducen
10 los resultados de los ensayos correspondientes a las compo-
siciones lubricantes según la invención, así como los corres-
pondientes a composiciones lubricantes conocidas; igualmente
se indican las especificaciones exigidas para una aplicación
determinada.

15 Los ejemplos siguientes ilustran la inven-
ción sin limitarla.

EJEMPLO 1

Se introduce en un recipiente 100 partes de un aceite sintético constituido por alquilbenceno, y 1
20 parte de tetrametil tetratiano, (TMTT) así como 0,5 partes
de un compuesto anticorrosivo aminado.

Se agita vivamente la mezcla a 60°C, y el producto obtenido es sometido a una serie de ensayos.

25 Esta composición posee las cualidades re-
queridas por la Marina Nacional Francesa para ser utilizada
para la lubricación de los compresores frigoríficos. Los re-
sultados de los ensayos efectuados en este aceite están con-
signados en el cuadro I.

30 Igualmente se indica en este cuadro los
resultados de los ensayos efectuados con un aditivo conoci-
do: el disulfuro de dibencilo.

419753

41975



-9-

CUADRO I

LUBRICANTES PARA COMPRESORES (NORMA MARINA STM 7272)

CARACTERISTICAS	ESPECIFICACIONES	BASE SINTETICA SALA ALQUIL BENCENAS	BASE SINTETICA + % TMTT + 0,5 % anticorro- sion	BASE SINTETICA + 1 % disulfuro de dibencelo comercial + 0,5 % anticorrosion
- corrosion cobre NF M 07-015 3 horas - 100°C	lb máximo	l a	l b	l b
- Ensayo de corrosión agua de más ASTM D 665 Método B	pasa	no pasa	pasa	pasa
- Carga de Hertz FS 6503 Máquina 4 bolas	22,5 daN	17	55	37
- estabilidad en presencia de dicloro- difluorometano HCL formado	< 1 g HCl		0,2	1,57

419753

-9-

LUBRICANTES PARA COMPRESORES (NORMA MARINA STM 7272)

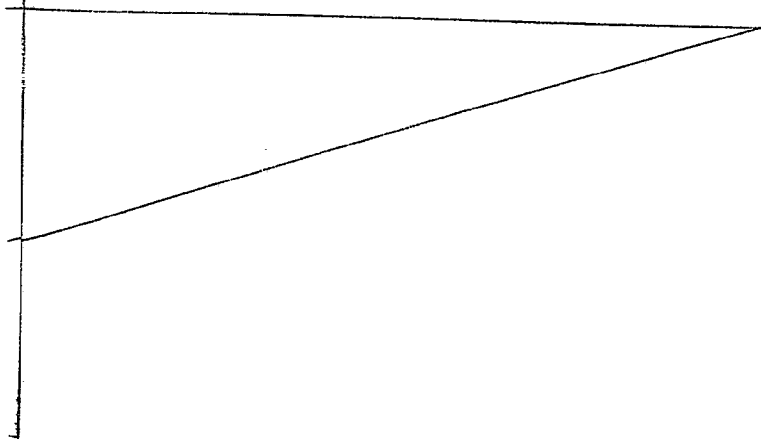
CARACTERISTICAS	ESPECIFICACIONES	BASE SINTETICA SALA ALQUIL BENCENAS
- corrosion cobre NF M 07-015 3 horas - 100°C - Ensayo de corrosión agua de mas ASTM D 665 Método B - Carga de Hertz FS 6503 Máquina 4 bolas - estabilidad en presencia de dicloro- difluorometano HCL formado	1b máximo pasa 22,5 daN <1 g HCl	1 a no pasa 17

41975



CUADRO I

s BASE SINTENTICA ‡ % TMTT ‡ 0,5 % anticorro sion	BASE SINTETICA ‡ 1 % disulfuro de dibencelo comercial ‡ 0,5 % anticorrosion
1 b pasa 55 0,2	1 b pasa 37 1,57





419753

EJEMPLO 2

Se prepara como en el ejemplo 1 una composición lubricante constituida por un aceite mineral de tendencia parafínica en el que se añade 2% de tetrametil tetra-

5 tiano. Este aceite posee excelentes cualidades extrema-presión. En efecto, esta composición, como lo indica el cuadro II sufre favorablemente el ensayo de "capacidad de carga", sin que haya corrosión cobre, ni sedimentación a baja temperatura. Igualmente se indica a título comparativo los resultados de ensayos efectuados con 2% de disulfuro de dibencilo.

10

CUADRO II

ACEITE MINERAL EXTREMA-PRESION

(Norma AIR 3525 A)

15

Características	Especificaciones	Norma	Base mineral con 2% TMTT	Base mineral con 2% de disulfuro dibencilo Comercial
Indice de precipitación	< 0,1	AIR 1651/a	pasa	pasa
capacidad de carga	> 40	AIR 1650/A	55	45
Corrosion cobre (100°C- 72 H)	< 2e	NF M 07-015	2b	4b
Almacenaje a -20°C	no se dimensionación	AIR 1651/A	pasa	no pasa

30

Dichos aceites pueden ser utilizados por el servicio técnico de la aeronáutica para la lubricación de



419753

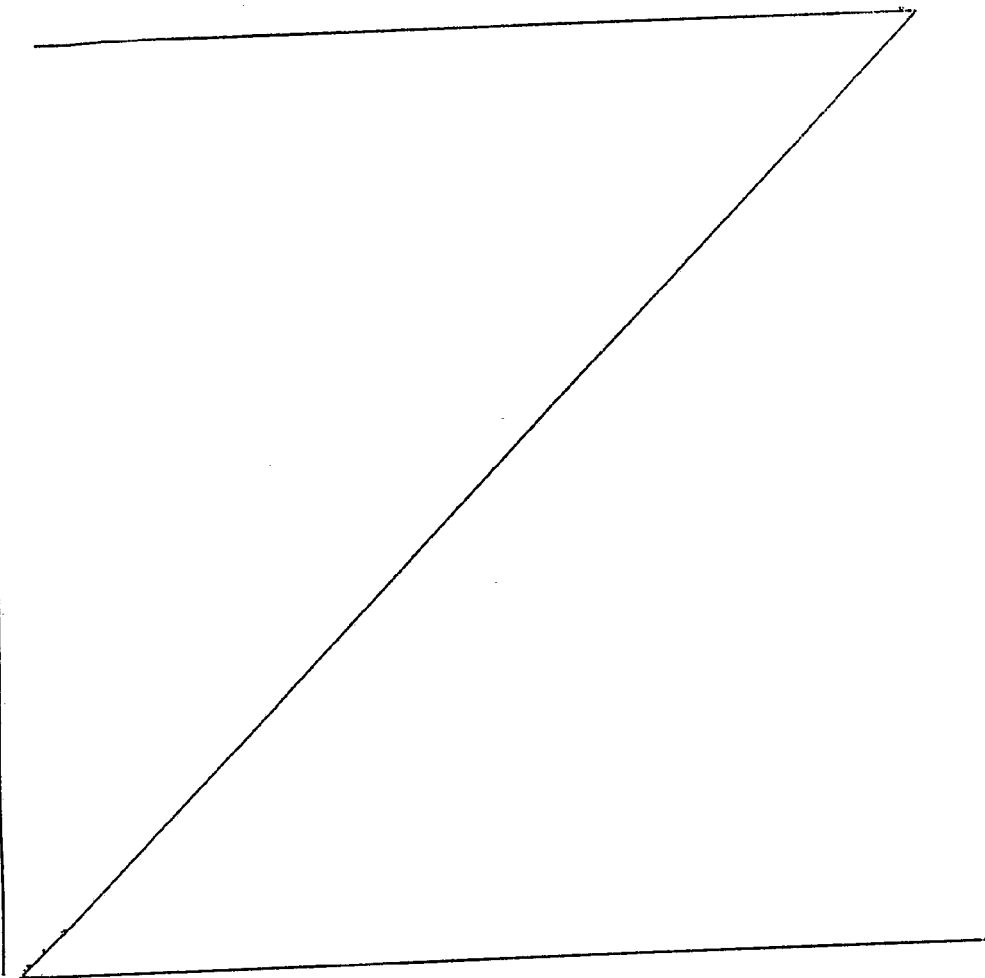
los engranajes.

EJEMPLO 3

5

Se prepara una composición lubricante mezclando a un aceite mineral de tendencia parafínica 5% de tetrametil tetratiano, 0,05% de un inhibidor de cofrosión del cobre. Los resultados de los ensayos dados en el cuadro III, comparados a los ensayos de aceites formados diferentemente permiten ver que las dos composiciones que entran en el marco de la invención condicen a lubricantes que pueden ventajosamente ser empleados para engranajes industriales.

10



419753

-12-

LUBRICANTES PARA ENGRANAJES INDUSTRIALES

419753
CUADRO III



Pliego de cargas ELF	Especificaciones	Base mineral (A) tentendia para- finica + 5% TMTT	Base Mineral (A) +5 % TMTT +0,05% inhibidor Cu(B)	Base mineral (A) +5% aditiva comun.(c) (polibuteno Azufre)	Base mineral (A) +5% aditivo +0,05% aditivo (B)
Comportamiento térmico a 150°C					
Caudal de aire l/h-168H presencia acero XC 18S Bronce					
Variación de viscosidad	< 50	45	40	94	120
variación de índice de ácido	< 3	1,20	1,0	2	0
pérdida de peso acero mg/cm ²	0	0	0	0	0
pérdida de pego de bronce mg/cm ²	0	- 4,2	0	-30,4	- 33,9
Corrosión cobre (NF M 07-015) 3 horas a 100°C 72 horas a 100°C	lb max. 2e max.	1b 2b	1b 1b	1b 4b	2a 4a
Capacidad de carga máquina 4 bolas (FS6503) Gripaje (kg) soldadura (kg) Carga media Hertz máquina Timken (D2509) carga OK (lbs) máquina FZC (DIN 51354) velocidad normal velocidad doble	80 mini 315 mini 45 mini 40 mini cojinete 13 cojinete 10 mini	80 600 80 40	80 600 80 40	80 400 65 40	80 400 65 40



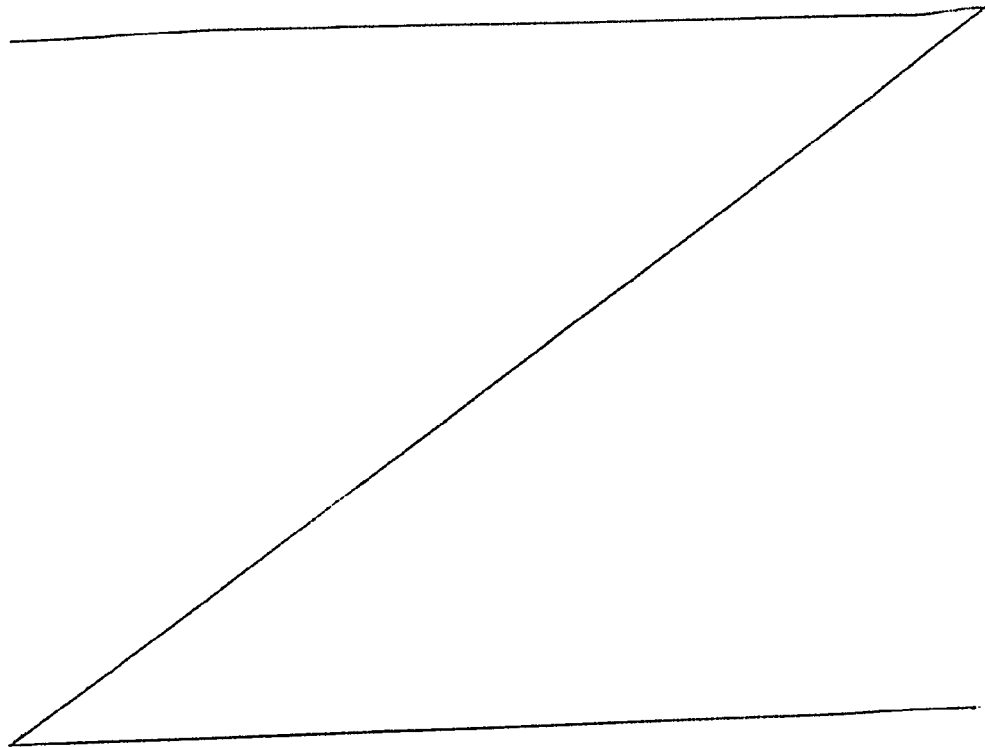
419753

CUADRO III

Base Mineral (A) +5 % TMTT +0,05% inhibidor Cu(B)	Base mineral (A) +5% aditiva comun.(c) (polibuteno Azufre)	Base mineral (A) +5% aditivo +0,05% aditivo (B)
40 1,0 0 0	94 2 0 -30,4	120 0 0 - 33,9
1b 1b	1b 4b	2a 4a
80 600 80 40 13 10	80 400 65 40 12 8	80 400 65 40 12 8

EJEMPLO 4

Se prepara una composición lubricante mezclando a un aceite de base de tendencia parafínica, que posee las características siguientes: 200 NS, (disolvente neutro), viscosidad 200 S/Saybolt Universal a 38°C, 3% de un aditivo según la invención o 3% de un aditivo ya conocido. Se hace experimentar a cada uno de los aceites lubricantes obtenidos, los ensayos "Máquina 4 bolas", norma FS 6503; se determina así la carga antes del gripado o (L.N.S.L. (Kg), la carga de soldadura o (W.L.) y la carga media de Hertz o (W.L.I.); se efectúa igualmente el ensayo de la corrosión del cobre, después de 3 horas y 72 horas. Los resultados referidos en el cuadro IV muestran que los lubricantes según la invención poseen propiedades particularmente interesantes, respecto a las fórmulas lubricantes ya conocidas como aceite extrema presión.





419753

-14-

CUADRO IV : 419753

ADITIVO (utilizado con 97% aceite de base parafinica)	Ensayo máquina 4 bolas NORMA FS 6 J 03		Ensayo Corrosion Norma AFNOR M 07015	Cobre
	L.N.S.L. (kg)	W.L. (kg)		
Tetrametil tetratiano <chem>CC(C)(S)SC(C)(S)S</chem> purificado id (T.M.T.T.) bruto de reacción	89	398	1b	72 h
	126	447	2 b	
Diciclohexil-1,3,5 tritiolano-1,2,4	80	315	1 b	
Diciclohexil-4,6 tetratiano-1,2,4,5	81	355	1 b	
Polibuteno azufrado estabilizado	50	160	1 a	2 c
	63	178	1 a	3 a
n. dodecil polisulfurico de rango X en azufre = 5	100	315	4 b	
	80	200	1 a	1 b
t. dodecil polifulfuro	100	315	4 b	
dibencil disulfuro	100	398	4 c	

419753

-14-

ADITIVO (utilizado con 97% aceite de base parafinica)	Ensayo máquina 4 bolas NORMA FS 6 J 03		
	L.N.S.L. (kg)	W.L. (kg)	L.W.I.
Tetrametil tetratiano <chem>CSCSCSCS</chem> purificado id (T.M.T.T.) bruto de reacción	89 126	398 447	62 89
Diciclohexil-1,3,5 tritiolano-1,2,4	80	315	50
Diciclohexil-4,6 tetratiano-1,2,4,5	81	355	62
Polibuteno azufrado estabilizado	50 63	160 178	25,5 29,8
n. dodecil polisulfurico de rango X en azufre = 5	100	315	55
n. dodecil disulfuro x = 2	80	200	36
t. dodecil polifulfuro	100	315	55,1
dibencil disulfuro	100	398	76,5



CUADRO IV

419753

Ensayo Corrosion Cobre	
Norma AENOR M 07015	
3 h	72 h
1 b	
2 b	2 b
1 b	
1 b	
1 a 1 a	2 c 3 a
4 b	
1 a	1 b
4 b	
4 c	

419753



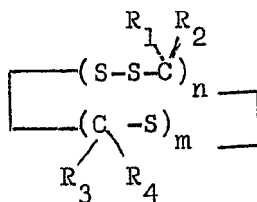
-15-

N O T A .-

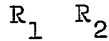
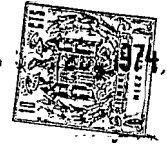
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia, nº 72 37129, de fecha de 19 de octubre de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: " Procedimiento para mejorar las cualidades lubricantes de un aceite "; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para mejorar las cualidades lubricantes de un aceite, en particular de un aceite extrema-presión, por adición de un compuesto orgánico que contiene azufre, caracterizado porque como compuesto de azufre se adiciona un compuesto heterocíclico que encierra uno o varios motivos disulfuros y eventualmente uno o varios motivos sulfuros, ligados entre si por un solo grupo hidrocarbonado que encierra un solo átomo de carbono en el ciclo.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como compuesto de azufre se adiciona uno de fórmula general:



ME



en la que los grupos (S-S-C)_n pueden estar dispuestos los unos a continuación de los otros o alternados con los grupos (C-S)_m R_1, R_2, R_3, R_4 idénticas o diferentes son: hidrógeno, $R_3 R_4$ radicales alquilo o alquenilo, que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, $R_1 - R_2$ y $R_3 - R_4$ pueden igualmente formar un ciclo saturado o no, que comprende 4 a 8 átomos de carbono; los radicales alquilo o alquelinol, ciclánicos y ciclénicos pueden contener heteroátomos tales como el azufre; n puede tomar valores comprendidos entre 1 y 4 y m valores comprendidos entre 0 y 4.

3a.- Procedimiento según la reivindicación 1a ó 2a, caracterizado porque el citado compuesto se elige entre tetrametil-3,3,6,6, tetratiani-1,2,4,5, dicitclohexil-3,6 tetratiano- 1,2,4,5, y dicitclohexil-1,4 trititolano-2,3,5.

4a.- Procedimiento para mejorar las cualidades lubricantes de un aceite; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

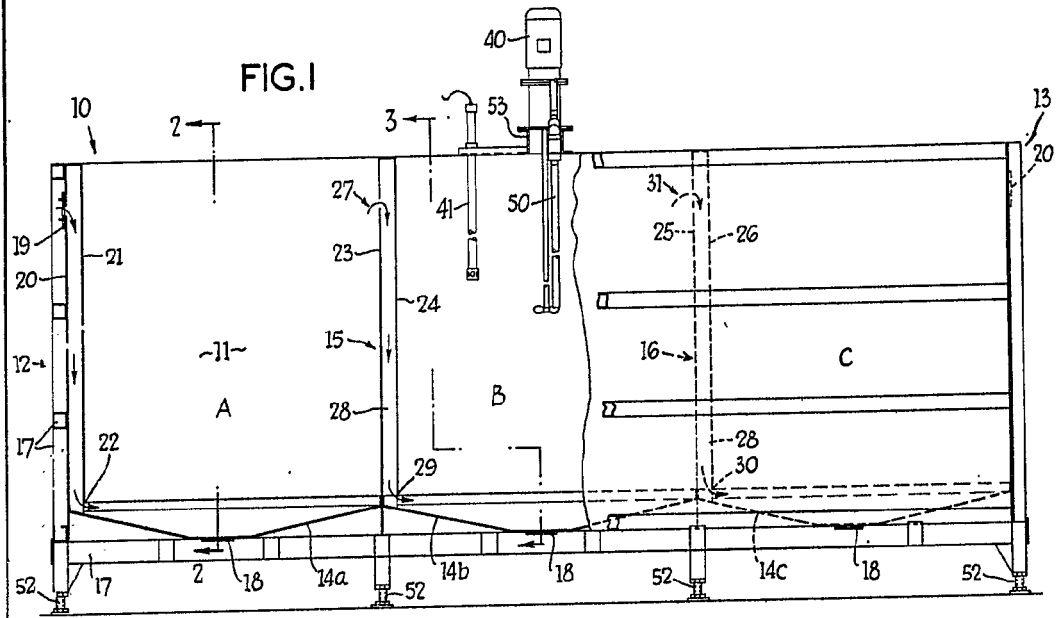
Madrid, 19 FEB. 1974

ENTREPRISE DE RECHERCHES ET D'ACTIVITES PETROLIERES (ELF).

J. GONZALEZ ACEBO Y HEREDIA
p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández

m/c

419753



LA VANGUARDIA

Modelo 193 NOV 1973

L. GOMEZ ACEBO Y HEREDIA
p. p. Firmados L. Gomez Acebo y Heredia

[Handwritten signature]

419753



FIG. 2

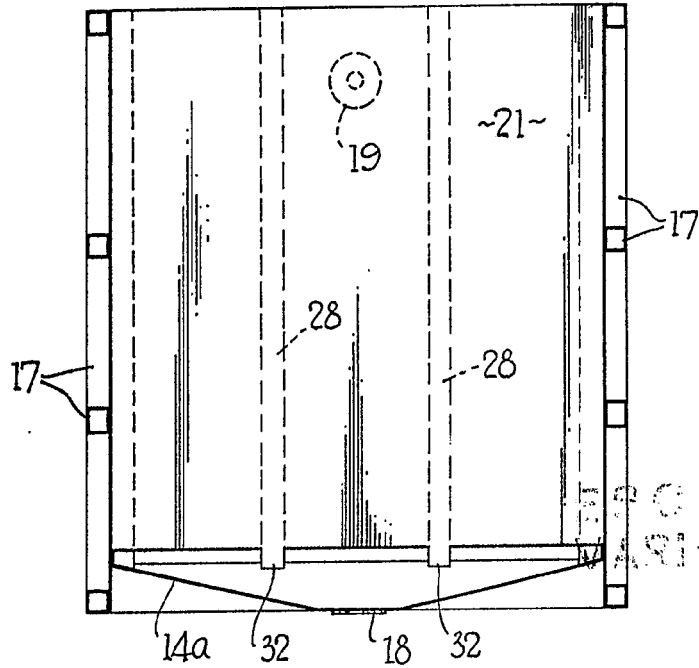
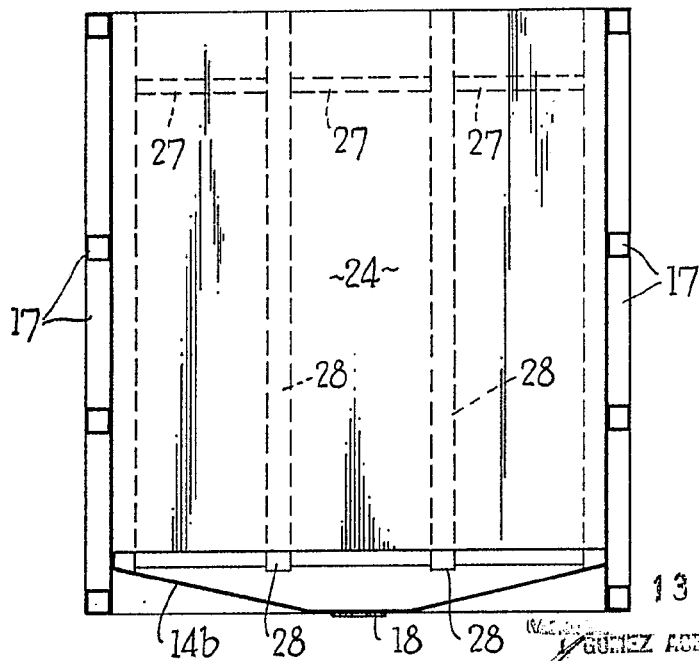


FIG. 3



GÓMEZ AGUDO Y TORRES
p. p. Firmado: L. Costa Fernández

FIG. 4

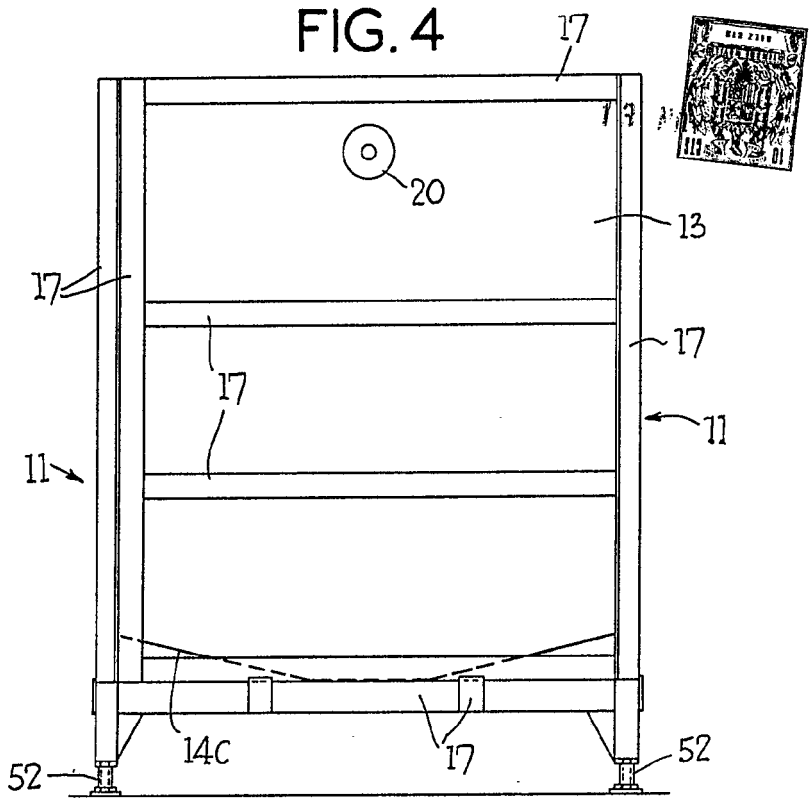
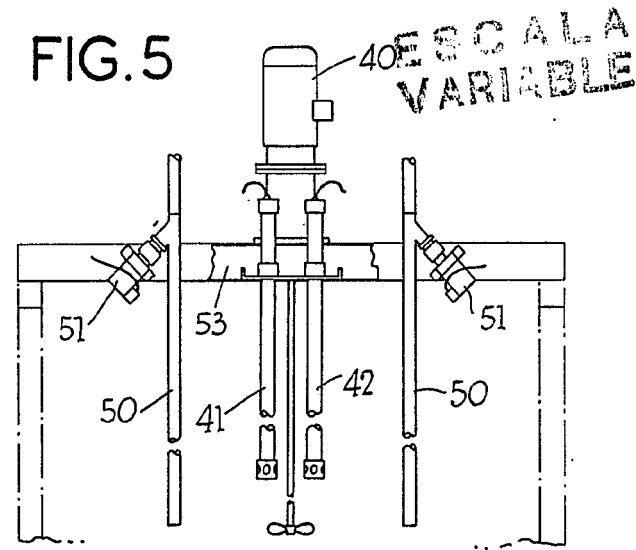


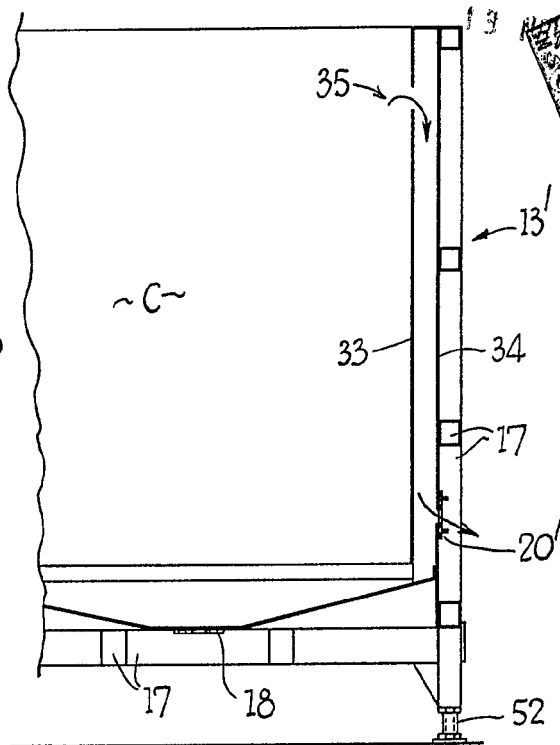
FIG. 5



13 NOV. 1973

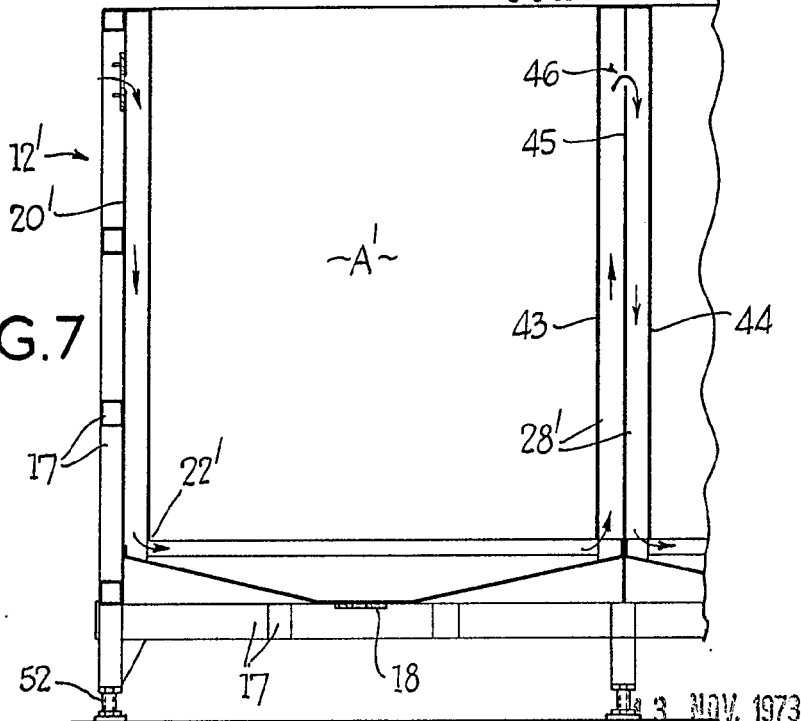
Madrid
A. GONZALEZ AGUIRRE Y CA
p. p. Firmador L. Gasta Fernandez

FIG.6



ESCALA
VARIABLE

FIG.7



3 NOV. 1973

Madrid

J. FUREZ ACEDO Y C^{IA} S^{CA}
p. Firmado L. Carlos Fernández