

182712

PATENTE DE INVENCION.

=====
"CHROMIUM & TIN SULPHONATES

1, II AND III".
=====

182712



MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PERFECCIONAMIENTOS EN COMPOSICIONES LUBRICANTES
Y SUBSTANCIAS DE ADICION PARA LAS MISMAS".

SOLICITANTE: WILLIAM HELMORE, residente en: Coombe Lane,
Kingston Hill, SURREY, Inglaterra.

Este invento comprende perfeccionamientos en,
o relativos a, composiciones lubricantes y a sustancias
de adición para las mismas y se refiere más especialmente,
aunque no exclusivamente, a composiciones lubricantes para
5. emplear en motores de combustión interna en condiciones de
temperatura elevada, para lubricar órganos sometidos a gran
des fuerzas o esfuerzos mecánicos.

En las memorias de las Patentes británicas an-
teriores números 398,222 y 423.441 (correspondientes a
10. las españolas 129,856, y 135,996, respectivamente) el So-



licitante ha demostrado que las composiciones lubricantes constituidas por la adición a un aceite lubricante de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos de estaño y de cromo, respectivamente, da por resultado un acusado aumento en la resistencia del lubricante a la oxidación, y reduce la formación de sustancias gomosas y otros depósitos durante el uso. El empleo del cromo, o de un compuesto orgánico del mismo, en un aceite lubricante, junto con una o más sustancias distintas, tales como un compuesto orgánico de estaño y/o plomo, se ha propuesto también en la Memoria de la Patente inglesa nº 431,066 (correspondiente a la española nº 136.220).

De acuerdo con este invento, una composición lubricante incluye una pequeña proporción del petróleo-sulfonato órgano-metálico de estaño o de cromo.

Se ha comprobado que estas composiciones lubricantes ofrecen una resistencia especialmente buena a la oxidación, en las condiciones de empleo en un motor de combustión interna y que tienen además elevadas propiedades anticorrosivas, no formando depósitos excesivos en las ranuras de los anillos del pistón y no promoviendo el revestimiento de los pistones.

La resistencia al desgaste físico, a la oxidación u otra corrosión del estaño y cromo metálicos, cuando se aplican en forma de capa a los pistones y cilindros, respectivamente, de motores de combustión interna, con posterioridad a las sugerencias de las Memorias anteriores, ha llegado a ser bien conocida y admitida, convirtiéndose en material de uso aceptado y corriente en motores de calidad elevada. Se ha comprobado también que en un motor de com-



bustión interna puede obtenerse una resistencia relativamente análoga, al desgaste por corrosión o abrasión de las superficies de pistones y cilindros, por el uso de petróleo-sulfonatos de estaño y/o cromo en el lubricante del motor.

45. Así, pues, este invento proporciona también una composición lubricante que incluye un aceite base de lubricación al que se incorpora una proporción mínima de compuestos orgánicos de cromo y de estaño a la vez, uno de los cuales por lo menos es un petróleo-sulfonato.

50. Convenientemente, esta composición lubricante comprende una proporción mínima de petróleo-sulfonato de cromo o de estaño y otro compuesto orgánico distinto del petróleo-sulfonato de estaño o de cromo, respectivamente.

55. Debe entenderse también que este invento comprende el emplear en un aceite lubricante de base petróleo-sulfonatos de cromo y de estaño, mezclados, y/u otros compuestos orgánicos de cromo y de estaño mezclados también. Debe entenderse además que todos los compuestos de cromo y de estaño, cuyo uso está previsto por este invento, son los solubles en el aceite lubricante de base.

60. Los ejemplos de compuestos orgánicos de cromo y de estaño (distintos de los petróleos-sulfonatos) antes mencionados, los proporcionan los oleatos, naftenatos o fenolatos substituidos, y estos compuestos y los sulfonatos antes indicados pueden emplearse, cada uno de ellos, en cualquier proporción deseable, por ejemplo hasta una cantidad de 0,05% a 2% en peso de la composición.

65. De acuerdo con un ejemplo de este invento, una composición lubricante adecuada para empleo en un motor de esencia, convencional, la proporciona un aceite lubri-

70.



cante de base al que se incorporan 0,1% en peso de petróleo-sulfonato de cromo y/o estaño, junto con 0,4% en peso de otro compuesto orgánico de estaño y/o cromo, respectivamente. En otros ejemplos, puede emplearse una proporción relativamente análoga, en peso, de tales compuestos.

- Convenientemente, una composición lubricante preparada de acuerdo con este invento, incluye también una pequeña proporción de un petróleo-sulfonato alcalino (por ejemplo sódico) y/o de petróleo-sulfonato alcalino-térreo (por ejemplo cálcico). Convenientemente también los petróleos-sulfonatos alcalino y/o alcalino-térreo, se incluyen selectivamente en la composición, para eliminar los compuestos de pronunciada naturaleza corrosiva. Aparte de los beneficios que se comprueban en el funcionamiento de un motor con el empleo de las composiciones lubricantes que se proponen, la inclusión en estas de los petróleo-sulfonatos sódico y cálcico antes citados, especialmente en su forma selectivamente refinada, se ha comprobado que proporciona la protección a los cilindros y demás elementos del motor sometidos a la corrosión, durante períodos de almacenaje del motor o cuando éste no funciona por otras razones.

- La composición lubricante, puede comprender una proporción de 0,01% a 2% en peso de petróleo-sulfonato añadido y, con preferencia, contiene alrededor de 1% en peso del petróleo-sulfonato organo-metálico de cromo y/o estaño con una proporción de petróleo-sulfonato alcalino o alcalino-térreo, selectivamente incluido. Los petróleos-sulfonatos de cromo y de estaño, cuando se emplean mezclados, pueden estar presentes, sin embargo, en proporciones relativas de 1 a 4, en peso, aproximadamente.



Pueden también añadirse a la composición lubricante a que este invento se refiere, otras sustancias de adición conocidas para lubricantes, tales como "mejoradores V.I.", reductores del punto de gota, o materiales para aumentar la fuerza de rotura de la película de la composición, y/o otras sustancias de adición anti-oxidantes y/o detergentes. Así, puede emplearse en un aceite lubricante, una pequeña proporción de fosfato tri-orto-cresílico o de fosfito tri-butílico, en combinación con el petróleo-sulfonato de estaño y/o cromo, con objeto de mejorar la resistencia de rotura de la película y otras propiedades de la composición.

Este invento incluye también un procedimiento de producción de un material de adición para su incorporación a una composición lubricante, tal como antes se indica, de ácidos petróleo-sulfónicos, haciendo reaccionar los petróleo-sulfonatos alcalinos o alcalino-térreos con sales apropiadas de cromo y o/estaño. Estas sales pueden ser alumbre de cromo o sulfato de cromo o cloruro de cromo, u otras sales inorgánicas adecuadas de cromo o una mezcla de sales adecuadas de cromo y/o cloruro estannoso u otra sal o sales inorgánicas de estaño y las sales de cromo y estaño pueden también emplearse mezcladas en proporciones tales que en las condiciones de reacción produzcan petróleo-sulfonatos de cromo y estaño en una proporción relativa deseada, en peso. Convenientemente, los componentes de reacción y/o las condiciones de ésta se ajustan para obtener una proporción deseada de petróleo-sulfonato alcalino (por ejemplo sódico) o alcalino-térreo (por ejemplo cálcico) sin reaccionar, en el producto de reacción. La reacción puede llevarse a cabo



en solución acuosa y/o alcohólica y, en el último caso, de acuerdo con un método específico, se añaden cloruro estannoso y/o alumbre de cromo a una solución de petróleo-sulfonato cálcico en proporciones moleculares equivalentes. La
135. mezcla se agita enérgicamente, y el sulfato cálcico resultante precipitado, por ejemplo, se separa por filtración y el alcohol se evapora.

Este invento incluye también un material de adición para lubricante destinado a usarse en la preparación de
140. una composición lubricante, según lo antes indicado, que comprende el producto de una reacción tal como se ha descrito en el párrafo anterior. Los petróleo-sulfonatos de estaño o de cromo, o mezclas de los mismos, así obtenidas, pueden ser líquidos viscosos o sólidos, según la naturaleza
145. de los petróleo-sulfonatos o ácidos sulfónicos primitivamente empleados. Los compuestos de este modo preparados son también solubles en aceite, y atraviesan los filtros en solución oleosa; los compuestos líquidos, sin embargo, son más fácilmente solubles.

150. Se comprenderá que los ácidos sulfónicos primitivos de los que han de derivarse los compuestos de cromo o de estaño son los solubles en aceite, llamados "aceites de caoba". Los ácidos sulfónicos separados, solubles en aceite, se encuentran en el comercio en productos de la sulfonación de aceite mineral de naturaleza parafínica o nafténica y, más corrientemente, después de la neutralización
155. de los ácidos libres por sosa cáustica o cal, para producir petróleo-sulfonatos sódico o cálcico, mezclados con aceite mineral. Un material de esta índole, corriente en el comercio,
160. por ejemplo, se ha comprobado que contenía de 50 a 55%



de petróleo-sulfonato sódico.

- EJEMPLO, -1- En un ejemplo de este invento, se mezclaron 500 gramos del último producto del comercio, con 150 gramos de alumbre de cromo, y la mezcla se calentó con 2,5 litros de agua a una temperatura de 100°C. durante 18 horas. Después de la subsiguiente evaporación del agua, el residuo se apuró dos veces con 2,5 litros de benceno mantenido a su punto de ebullición durante 1 hora. Después de filtración en un filtro de chorro la solución bencénica dió el análisis siguiente:

Total de sulfonatos y aceite	6,0% en peso
Cromo	0,07% "

Estas cifras corresponden a una conversión de aproximadamente 25% del petróleo-sulfonato sódico al compuesto de cromo correspondiente. La composición probable del material, después de la evaporación del benceno es:

Petróleo-sulfonato de cromo	10 a 15% en peso
Petróleo-sulfonato sódico	alrededor de 40% en peso
Aceite lubricante	45 a 50% en peso

180. EJEMPLO -2- En otro ejemplo de este invento, que proporcionó un mayor rendimiento de petróleo sulfonato de cromo, se mezclaron 250 gramos de petróleo-sulfonato sódico con 40 gramos de cloruro de cromo, y 2 litros de alcohol industrial, y se calentó en condiciones de reflujo, durante 6 horas. A continuación se eliminó el alcohol por ebullición, y se añadieron 2 litros de benceno. La mezcla se hirvió luego durante dos horas y después de enfriarse, la solución resultante se filtró a través de un filtro de chorro. Luego se eliminó el benceno por ebullición, y el compuesto resultante acusó la composición, en un aceite libre



de base, de:

Petróleo-sulfonato de cromo	71% en peso
Petróleo-sulfonato sódico sin reaccionar	29% "

EJEMPLO -3- En otro ejemplo de este invento, se mezclaron 300 gramos de petróleo-sulfonato cálcico y 150 gramos de alumbre de cromo, con 3 litros de alcohol acuoso, y se sometió todo ello a reflujo durante 6 horas. El alcohol, se eliminó luego por ebullición, se añadieron 500 cc. de benceno y se calentó casi hasta el punto de ebullición. La solución bencénica así obtenida se hizo pasar luego por un filtro de chorro y se evaporó el benceno. Se comprobó que el producto resultante contenía 70% de petróleo-sulfonato de cromo y 30% de petróleo-sulfonato cálcico sin reaccionar.

EJEMPLO -4- En otro ejemplo de este invento, se mezclaron 500 gramos de petróleo-sulfonato sódico, comercial, antes mencionado, con 85 gramos de cloruro estannoso, y se calentó en presencia de 1,800 cc. de alcohol industrial, durante un período de 9 horas, en un baño de agua, con empleo de un condensador de reflujo. Después de la eliminación del alcohol, por destilación, el residuo se calentó sucesivamente dos veces con 300 cc. de benceno, durante 1 hora. Después de pasar a través de un filtro de chorro, se comprobó que la solución bencénica incluía:

Total de sulfonatos y aceite	70% en peso
215. Estaño	0,5% "

Estas cifras corresponden a una conversión de, aproximadamente, el 65% del petróleo-sulfonato sódico en el compuesto correspondiente de estaño. La composición probable del material, después de la evaporación del benceno, es:

220.



Petróleo-sulfonato de estaño	45% en peso
Petróleo-sulfonato sódico	10-15% "
Aceite lubricante	40-45% "

Se observará que, en los cuatro ejemplos anteriores, el material deseado puede obtenerse como solución clara en benceno, y puede usarse directamente.

Por vía de ejemplos de procedimientos para la producción de petróleo-sulfonatos de estaño y de cromo que proporcionan rendimientos elevados de estos materiales con muy poco o ningún petróleo-sulfonato alcalino sin reaccionar en el producto final, figuran los dos ejemplos siguientes. En ambos, se empleó un petróleo-sulfonato sódico comercial, que en peso tenía un contenido aproximado de:

38%	de petróleo-sulfonato sódico
52%	de aceite
10%	de agua, alcohol y sulfato sódico

EJEMPLO -5- Se añadieron 1,816 kgs. del petróleo-sulfonato sódico citado a 15,89 litros de agua aproximadamente, y se agitó intensamente, mientras se calentaba a 90°C. para obtener una solución fluida lechosa. Se disolvieron 227 gramos de cloruro de estaño ($\text{Sn Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) en 500 cc. de agua fría, y se añadió la disolución a la solución calentada y lechosa de petróleo-sulfonato de sodio, continuando la agitación. Se precipitó un concentrado oleoso de petróleo-sulfonato de estaño, que se depositó en el fondo de la vasija de reacción.

Después de enfriar, la capa de agua se decantó fácilmente o se extrajo con sifón del precipitado muy viscoso, que se lavó añadiendo 4,54 litros de agua y calentando hasta el punto de ebullición, sin interrumpir la agita-



ción enérgica. A continuación se añadieron a la mezcla agitando con ella 1,816 kgs. de aceite mineral, para obtener un concentrado más ligero que el agua, realizándose la separación haciendo pasar toda la mezcla a través de una centrifugadora de Laval.

255.

Al producto, libre de materias insolubles, se le extrajo a continuación un 4% de agua residual, calentando a 121°C. en una corriente de aire. Se obtuvo un rendimiento de 96%, o sean 3,405 kgs. de la siguiente composición

260.

aproximada:

Petróleo-sulfonato de estaño	21%
Aceite mineral	79%

El análisis de este producto dió como resultado:

265.

Estaño (método Kjeldahl)	2,74%
Sodio	nada
Cenizas	3,56%

EJEMPLO -6- Se añadieron 1,816 kgs. del petróleo-sulfonato sódico a 18,16 litros de agua, y se mezcló mientras se calentaba a 90°C. Luego se añadió una solución, a 90°C. de

270.

465 gramos de alumbre de cromo en 227 cc. de agua, continuando la agitación, y dejando reposar luego la mezcla durante toda la noche. Luego se decantó el agua de la solución oleosa y viscosa que se había depositado en la vasija de reacción, y que se lavó con otros 9 litros de agua, calentando hasta el punto de ebullición, con agitación enérgica.

275.

Después de enfriar, el agua se decantó de nuevo, y el producto restante se secó finalmente calentándolo a 121°C. en una corriente de aire. La centrifugación se consideró innecesaria, en vista del aspecto del producto, pero puede ser

280.

conveniente en determinadas circunstancias.



El producto representaba un rendimiento del 87% de 1,412 gramos, con una composición aproximada de:

	Petróleo-sulfonato de cromo	31,5%
	Petróleo-sulfonato de sodio	6 a 8%
285.	Aceite mineral	60,5 a 62,5%

El análisis del producto dió como resultado:

	Cromo	1,31%
	Sodio	0,47%
	Cenizas	3,79%

290. Si se desea, los petróleo-sulfonatos de cromo y de estaño pueden prepararse mezclados por la reacción simultánea de alumbre de cromo, sulfato de cromo, o cloruro de cromo, o cualquier otra sal inorgánica adecuada de cromo, o cualquier mezcla preferida de dichas sales, y cloruro estannoso u otra sal o sales inorgánicas adecuadas de estaño, con el petróleo-sulfonato sódico comercial antes citado, o un material equivalente, siendo tales, con preferencia, las proporciones de alumbre de cromo y/o las demás sal o sales citadas de cromo y cloruro estannoso u otras
295. sal o sales preferidas, empleadas juntas para esta reacción, que proporcionen un contenido deseado de petróleo-sulfonatos de cromo y de estaño, uno en relación con otro, en el producto de reacción. Si se desea, puede también adoptarse un procedimiento análogo en la preparación de petróleos-sulfonatos de cromo y de estaño mezclados, libres de sulfonatos alcalino o alcalino-térreos, por producción partiendo de los ácidos petróleo-sulfínicos libres, que pueden obtenerse, por ejemplo, por la acción del ácido clorhídrico sobre los sulfonatos sódico o cálcico. Los compuestos de
300. cromo y de estaño pueden también obtenerse separadamente
- 305.
- 310.

182712



- de este modo, libres de sulfonatos sódico o cálcico. Estos procedimientos, con el uso de ácidos sulfónicos libres, son sin embargo más costosos y molestos que los anteriormente descritos, en los que los sulfonatos sódico y/o cálcico, estables y sin reaccionar, se encuentran también presentes en el producto de reacción. Por variación del último procedimiento, por ejemplo, con respecto a la temperatura o duración a que se realiza la reacción, o por la selección de materiales de partida, puede conseguirse también un contenido deseado de sulfonato sódico y/o cálcico en el producto de reacción, y en algunos casos puede ser ventajoso llevar a cabo una reducción en la cantidad de sulfonato sódico producida con el correspondiente compuesto de cromo, como en el segundo ejemplo específico anterior, sin proceder a una conversión prácticamente completa del petróleo-sulfonato sódico, como se indica en los Ejemplos 5 y 6.
- En una composición lubricante, se comprueba que resulta ventajoso el empleo de proporciones comprendidas entre 0,05% y 2% en peso de los compuestos de cromo y/o estaño y, en particular, la mezcla de 0,1% del compuesto de cromo y 0,4% del compuesto de estaño, se ha comprobado que es especialmente deseable tanto al emplearla sola, como con menos de una cantidad igual de petróleo-sulfonato sódico y/o cálcico sin reaccionar.
- De los agentes conocidos que pueden añadirse también a las composiciones lubricantes (por ejemplo para comunicar propiedades anti-oxidantes o detersecias y/o para aumentar la resistencia de la película a la rotura) se ha comprobado que es especialmente satisfactorio el incluir un tioéter aromático y/o un compuesto di- o poli-sulfuro,
315. estables y sin reaccionar, se encuentran también presentes en el producto de reacción. Por variación del último procedimiento, por ejemplo, con respecto a la temperatura o duración a que se realiza la reacción, o por la selección de materiales de partida, puede conseguirse también un contenido deseado de sulfonato sódico y/o cálcico en el producto de reacción, y en algunos casos puede ser ventajoso llevar a cabo una reducción en la cantidad de sulfonato sódico producida con el correspondiente compuesto de cromo, como en el segundo ejemplo específico anterior, sin proceder a una conversión prácticamente completa del petróleo-sulfonato sódico, como se indica en los Ejemplos 5 y 6.
320. En una composición lubricante, se comprueba que resulta ventajoso el empleo de proporciones comprendidas entre 0,05% y 2% en peso de los compuestos de cromo y/o estaño y, en particular, la mezcla de 0,1% del compuesto de cromo y 0,4% del compuesto de estaño, se ha comprobado que es especialmente deseable tanto al emplearla sola, como con menos de una cantidad igual de petróleo-sulfonato sódico y/o cálcico sin reaccionar.
325. De los agentes conocidos que pueden añadirse también a las composiciones lubricantes (por ejemplo para comunicar propiedades anti-oxidantes o detersecias y/o para aumentar la resistencia de la película a la rotura) se ha comprobado que es especialmente satisfactorio el incluir un tioéter aromático y/o un compuesto di- o poli-sulfuro,
330. un tioéter aromático y/o un compuesto di- o poli-sulfuro,
335. un tioéter aromático y/o un compuesto di- o poli-sulfuro,
340. un tioéter aromático y/o un compuesto di- o poli-sulfuro,



tal como se describe en las Memorias de las Patentes inglesas nums. 455,235 y 561,898 y/o un fosfito o tiofosfito-ester del mismo, como se describe en la Memoria de la Patente inglesa nº 57,445. Alternativamente, o además, puede
345. incluirse en la composición fosfato tri-cresílico. Estos compuestos pueden emplearse en la composición hasta una proporción de 0,1% a 1,0% en peso, aproximadamente.

Además, las sustancias de adición propuestas en este invento, pueden emplearse también, por ejemplo,
350. ventajosamente para substituir un jabón metálico cuando éste se ha incluido en una composición lubricante. El compuesto orgánico de estaño empleado en las composiciones que figuran en la Memoria de la Patente inglesa Nº 548,390, del Solicitante, puede pues substituirse por los petróleo-sulfonatos de estaño y/o cromo en esta Memoria propuestos,
355. a la vez que éstos pueden emplearse en lugar del jabón metálico de las composiciones descritas en la Patente anterior del Solicitante, nº 510.244.

Las composiciones lubricantes a que este invento
360. se refiere, presentan una resistencia superior a la oxidación y a la formación de posos a todas las temperaturas, y acusan además una tendencia reducida a la producción, en uso, de depósitos gomosos por descomposición térmica. Las composiciones ofrecen además propiedades detergentas más elevadas.

365. Se consigue también en grado notable la resistencia al desgaste por corrosión o abrasión (roce) de las superficies de cilindros y pistones, así como de las superficies de cojinetes, que puede considerarse análoga a la obtenida por aplicación de una capa metálica de cromo y estaño res-

370. pectivamente. Se comprueba también que, aunque los petróleo-



sulfonatos de calcio y de sodio comerciales, empleados se-
paradamente en un aceite lubricante, dan lugar a una corro-
sion notablemente aumentada, los petrleo-sulfonatos sódico
375. y cálcico pueden emplearse con petrleo-sulfonatos de
cromo y/o estaño sin un aumento acusado de corrosión, y
con mejores propiedades de resistencia a la oxidación y de
detergencia, comunicadas al lubricante.

La sorprendente ausencia de aumento de corro-
sion en las últimas condiciones, resulta especialmente
380. cierta en el caso de la presencia de petrleo-sulfonato
sódico o cálcico como residuo sin reaccionar en la prepa-
racion de los compuestos de cromo y/o estaño. Este resul-
tado es aparentemente debido a una reaccion selectiva de
385. las sales de cromo y/o estaño con las moléculas menos es-
tables y más corrosivas de sulfonato sódico o cálcico, de
modo que las moléculas residuales de sulfonato alcalino o
alcalino-térreo, en el producto de reaccion, son de natu-
raleza más conveniente, más estable y menos corrosiva.
Consiguientemente, se prefiere incluir en las composiciones
390. lubricantes, un petrleo-sulfonato alcalino y/o alcalino-
térreo de esta naturaleza, que puede obtenerse del modo in-
dicado.

En el laboratorio se obtuvieron resultados de
ensayos comparativos, por:

395. (A) El ensayo de oxidación normal del Ministe-
rio del Aire.

(B) Un ensayo de corrosión en el que se hicie-
ron girar piezas de ensayo de plomo o acero dulce, a 700
400. revoluciones por minuto en contacto con el aceite, y solo
parcialmente sumergidas durante la calefacción del aceite



a 180°C. en el transcurso de 12 horas, tomando las pérdidas de peso de las piezas de ensayo, y disponiendo en el aceite, cobre pulido, para que actuara como catalizador.

(C) Un ensayo de filtración, en el que se hizo pasar una mezcla de aceite a través de un filtro fuertemente apretado y de gran eficiencia del tipo de chorro, determinándose antes y después de la filtración el contenido de estaño y/o cromo de la muestra de aceite.

Los ensayos se realizaron en tres muestras de aceite, de las condiciones siguientes:

(1) Un aceite lubricante disolvente, sin sustancias de adición, viscosidad 489 Redwood nº 1 a 37,8°C. (120 centistokes) e índice de viscosidad 93.

(2) El aceite lubricante de la muestra 1, al que se había añadido 0,4 % en peso del petróleo-sulfonato de sodio comercial, antes citado.

(3) El aceite lubricante de la muestra 1, conteniendo 0,1% en peso de petróleo-sulfonato de cromo, 0,4% en peso de petróleo-sulfonato de estaño y de 0,35 a 0,4% en peso de petróleo-sulfonato sódico que quedó como residuo sin reaccionar en la obtención de los compuestos de cromo y estaño.

Los resultados obtenidos en los ensayos, fueron los siguientes:

425. <u>Muestra de aceite:</u>	1	2	3
Viscosidad a 37,8°C:			
Redwood nº 1 (Segs)	487	491	492
Centistokes	120	121	121
Residuo carbonoso % del peso	0,2	0,38	0,3



430.	(A) Ensayo de oxidación			
	Viscosidad después de oxidación			
	(Cs)	216	175	206
	Relación de viscosidad	1,8	1,45	1,7
	Residuo carbonoso después de oxidación			
435.	oxidación	1,7	1,28	1,9
	Aumento del residuo carbonoso	1,5	0,9	1,6
	(B) Ensayo de corrosión			
	Pérdida de peso (mg.) plomo	150	aprox. 500	5,0
	acero	11,0	sobre 30,0	0,8
440.	(C) Ensayo de filtración			
	Estaño antes de filtración	-	-	0,065%
	Estaño después de filtración	-	-	0,064%
	% de pérdida	-	-	nada
	Cromo antes de filtración	-	-	0,003%
445.	Cromo después de filtración	-	-	0,003%
	% de pérdida	-	-	nada.

La composición lubricante proporcionada por este invento, incluye sustancias de adición de naturaleza altamente soluble en aceite, susceptibles, en solución oleosa

450. en las proporciones deseadas, de pasar por un filtro de chorro, sin la eliminación real de ninguno de los materiales de adición. Dado que éstos actúan como agentes de mojadura, comunican también propiedades altamente beneficiosas, especialmente al usarlos en motores de combustión interna, para
455. conseguir la distribución y retención de una película de aceite en el cilindro y otras superficies de roce, especialmente cuando dichos motores permanecen inactivos después de funcionar. Este caso se da especialmente en las composiciones lubricantes a que este invento se refiere, que contienen



460. petróleo-sulfonato sódico y/o petróleo-sulfonato cálcico en la mezcla, ya que, a temperaturas ordinarias, por ejemplo, durante el almacenaje del motor, los sulfonatos últimamente mencionados actúan como preventivos contra la oxidación y, generalmente como inhibidores de la corrosión.
465. Las composiciones lubricantes preparadas de acuerdo con este invento se sometieron también a ensayos prácticos en condiciones de funcionamiento en un tipo convencional de motor de ensayo de un solo cilindro. Uno de estos ensayos se realizó con una composición lubricante a
470. la que se incorporó 1,2% en peso de petróleo-sulfonato de estaño, tal como el obtenido en el Ejemplo 4 (y por tanto que incluía una proporción de petróleo-sulfonato sódico sin reaccionar) y 0,3% de petróleo-sulfonato de cromo obtenido como en el Ejemplo 3 (y por tanto que contenía una proporción de petróleo-sulfonato cálcico sin reaccionar. Después
475. del funcionamiento de ensayo, se comprobó que el motor tenía un pistón muy limpio y ningún depósito de barniz o laca en los cojinetes. La corrosión de éstos acusó una pérdida en peso de sus elementos de 28 mg. frente a una pérdida de
480. 153 mg. para un funcionamiento de ensayo análogo con el aceite lubricante sin modificar, al que se incorporaron petróleo-sulfonato de estaño y de cromo.
- Se han obtenido otros resultados de ensayo satisfactorios con el empleo en un aceite lubricante, de
485. petróleo-sulfonato de estaño y/o cromo, junto con otros compuestos orgánicos de cromo y/o estaño respectivamente, con firmándose los beneficios antes indicados. En estas composiciones, se han incluido también con ventajas, otros compuestos orgánicos conocidos, tales como el mercapto-benzo-



490. tiazol. De este modo se han obtenido buenos resultados con el uso en una composición lubricante, de 0,1% a 0,2% de petróleo-sulfonato de estaño y de 0,4% a 0,8% de oleato de cromo y, alternativamente, con el empleo de 0,1% a 0,2% de petróleo-sulfonato de cromo, con 0,4% a 0,8% de oleato de estaño.
495. Se han realizado también varios ensayos de laboratorio y en motor para confirmar las ventajas conseguidas, especialmente con el empleo de petróleo-sulfonato de estaño junto con un compuesto orgánico adecuado de cromo, por ejemplo, en proporciones correspondientes a las sugeridas para petróleo-sulfonato de estaño y oleato de cromo.
- 500.

- N O T A -

- Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que los procedimientos anteriormente descritos son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento, siendo lo que constituye la esencia del mismo y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España: "Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas"; caracterizándose por lo siguiente:
- 505.
- 510.

- 1ª - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante que comprende una pequeña proporción del petróleo-sulfonato organo-metálico de estaño o de cromo.
- 515.

- 2ª - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que



520. incluyen una composición lubricante, según lo especificado en la reivindicación 1, que comprende además una pequeña proporción de un petróleo-sulfonato alcalino y/o un petróleo-sulfonato alcalino térreo.

3º - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en la reivindicación 2, en la que los petróleo-sulfonatos alcalino y/o alcalino térreo, se incluyen selectivamente en la composición para eliminar o excluir los compuestos de una naturaleza pronunciadamente corrosiva.

525.

530.

4º - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende un aceite lubricante de base al que se incorpora una proporción mínima de compuestos orgánicos de cromo y de estaño a la vez, y uno por lo menos de dichos compuestos orgánicos es un petróleo-sulfonato.

535.

5º - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en la reivindicación 4, que comprende una proporción mínima de petróleo-sulfonato de cromo o de estaño, y otro compuesto orgánico distinto de un petróleo-sulfonato de estaño o de cromo, respectivamente.

540.

545.

6º - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en la reivindicación 4 o 5, en la que se emplean petróleo-sul



550. fonatos de cromo y de estaño mezclados, y/o otros compuestos orgánicos de cromo y de estaño, se emplean también mezclados.

7º - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, que comprende un oleato, naftenato o fenolato substituido de cromo o de estaño.

8º - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además una o más sustancias de adición adecuadas lubricantes, tales como "Mejoradores V.I.", reductores del punto de gota, materiales para aumentar la resistencia a la rotura de la película de la composición, anti-oxidantes o detergentivos.

9º - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en la reivindicación 8, que comprende además una pequeña proporción de un polisulfuro aromático hidroxí-substituido, que tiene un substituyente carboxilo o ester.

10º - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en la reivindicación 8, que comprende además una pequeña proporción de un tioéter que tiene un substituyente carboxilo o ester y/o una pequeña proporción de un fosfito- o tiofosfito-



580. ester, derivado de un tioéter, de un disulfuro o de un polisulfuro aromático o hidroxí-substituidos.

11^º - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que comprende además del petróleo-sulfonato de estaño y/o cromo, una pequeña proporción de fosfato tri-orto-cresílico, o fosfito tri-butílico, para aumentar la resistencia a la rotura de la película de la composición.

590. 12^º - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprenden de una proporción de 0,01% a 2% en peso, por ejemplo, alrededor de 1,0% en peso del petróleo-sulfonato organo-metálico de cromo y/o estaño, con o sin una proporción de petróleo-sulfonato alcalino o alcalino térreo.

595. 13^º - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprenden de petróleo-sulfonatos de cromo y de estaño presentes en mezcla en proporciones relativas, en peso, de 1 a 4 aproximadamente.

600. 14^º - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en la reivindicación 12 o 13, en la que los petróleo-sulfonatos de cromo y/o estaño se emplean junto con menos de una

605.



610. cantidad igual de petróleo-sulfonato de sodio y/o calcio como residuo sin reaccionar en la preparación del petróleo-sulfonato de cromo y/o estaño, partiendo de la sal de sodio o calcio.

15^a - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, y 8 a 11, en la que las sustancias adecuadas de adición, además de los compuestos orgánicos de cromo y/o estaño, se añaden en una proporción de 0,1 a 1,0% en peso.

16^a - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en la reivindicación 13, que comprende de 0,1% a 0,3% de petróleo-sulfonato de cromo y de 0,4% a 1,2% de petróleo-sulfonato de estaño.

17^a - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 y 7, que comprende de 0,1% a 0,2% en peso de petróleo-sulfonato de cromo y/o estaño y de 0,4% a 0,8% en peso de oleato de estaño y/o cromo u otro compuesto orgánico de estaño y/o cromo (por ejemplo naftenato o fenolato substituido) respectivamente.

18^a - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen un procedimiento para la producción de petróleo-sulfonato de estaño y/o cromo como sustancia de adición



640. lubricante para incorporación a una composición lubricante, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se hacen reaccionar con sales adecuadas de cromo y/o estaño, ácidos petróleo-sulfónicos, por ejemplo en forma de sales alcalinas o alcalino-térreas de los mismos.

645. de los mismos.

19^a - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 18, en el que la reacción se realiza en solución alcohólica o acuosa.

650. solución alcohólica o acuosa.

20^a - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 18 o 19, en el que los componentes y/o condiciones de la reacción se ajustan para producir una proporción deseada de petróleo-sulfonato alcalino o alcalino-térreo sin reaccionar, en el producto de reacción.

655. proporción deseada de petróleo-sulfonato alcalino o alcalino-térreo sin reaccionar, en el producto de reacción.

21^a - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen un procedimiento para la obtención de un material para inclusión en una composición lubricante, prácticamente tal como se ha descrito o esencialmente tal como se indica en cualquiera de los ejemplos.

660. prácticamente tal como se ha descrito o esencialmente tal como se indica en cualquiera de los ejemplos.

22^a - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y sustancias de adición para las mismas, que incluyen un material para inclusión en una composición lubricante, cuando se produzca por el procedimiento especificado en cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21.

665. cuando se produzca por el procedimiento especificado en cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21.

23^a - Perfeccionamientos en composiciones lu-



670. bricantes y substancias de adición para las mismas, que incluyen una composición lubricante, prácticamente tal como se ha descrito, o esencialmente como se indica en cualquiera de los Ejemplos que en esta Memoria figuran.
- 24º - Perfeccionamientos en composiciones lubricantes y substancias de adición para las mismas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria que consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.
- 675.

Madrid, 3 de Marzo de 1948.

WILLIAM HELMORE,

Per-Poder de J. GOMEZ ACEBO

