

186249

PATENTE DE INVENCION

186249

CASTROL 47.



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES LUBRICANTES".

SOLICITANTES: C.C. WAKEFIELD & COMPANY, LIMITED, residentes en: 46, Grosvenor Street, LONDRES, W.1. - Inglaterra.

Este invento comprende perfeccionamientos en -o relativos a- composiciones lubricantes y se refiere, más especialmente, aunque no exclusivamente, a composiciones lubricantes para emplear en motores de combustión interna que pueden funcionar con gasolina o con aceite pesado. En el último caso, este invento se aplica a los aceites lubricantes para "trabajo pesado" empleados en los motores Diesel y de otros tipos.

Un objeto de este invento es proporcionar una composición lubricante en la que se anule o reduzca

186249

f 2 f



- por lo menos las tendencias de los lubricantes a formar productos corrosivos para los metales (por ejemplo las superficies metálicas de los cojinetes) y a dar lugar a productos perjudiciales de oxidación, en aquellos, y otro
15. objeto es facilitar una composición que posea, además, propiedades detergentes. Estas últimas propiedades tienden a conseguir superficies limpias de rodadura en el motor durante el empleo del lubricante, impidiendo el depósito de gomas o lacas en las partes lubricadas y manteniendo en suspensión en aquél las partículas sólidas y posos (formados en cualquier parte del motor o en el lubricante). Estas propiedades son de importancia especial en los motores de aceite pesado, tal como los Diesel.
- 20.

- Este invento prevé el empleo, en una composición lubricante, de un derivado metálico de un ditioniofosfato orgánico substituido de cuyo tipo de compuesto se han recomendado ya algunos ejemplos para su incorporación a los aceites lubricantes.
- 25.

- De acuerdo con este invento, una composición lubricante comprende un aceite lubricante de base y una pequeña proporción de (a) la sal de estaño de un ácido petróleo-sulfónico soluble en aceite y (b) una sal de metal polivalente (soluble en el aceite base) de un ácido ditioniofosfórico orgánico.
- 30.

- Se ha propuesto ya el añadir varias sales metálicas de ácidos ditioniofosfóricos orgánicos a los aceites.
- 35.

- Estas substancias de adición se sabe que, en general, comunican al aceite una buena resistencia a la oxidación e impiden o anulan en mayor o menor grado la
- 40.



186249

formación de productos corrosivos para los cojinetes de aleaciones metálicas.

45. Algunos de ellos poseen propiedades "detergentes" o de dispersión de los posos, especialmente eficaces a este respecto, al tratarse de las sales de metales alcalino térreos de ácidos ditionofosfóricos de cadena recta, con diez o más átomos de carbono.

50. Se ha comprobado, sin embargo, que estos ditionofosfatos de peso molecular relativamente elevado son mucho menos eficaces, como inhibidores de la oxidación y de la corrosión de los cojinetes, que los de peso molecular reducido, que, sin embargo, son relativamente ineficaces como agentes detergentes y de dispersión de los posos.

55. Una ventaja de este invento consiste en el hecho de que por el empleo de la combinación de sustancias de adición que más adelante se indican, pueden obtenerse composiciones lubricantes que posean todas estas propiedades en grado elevado.

60. Otra ventaja de las composiciones a que este invento se refiere, es la de proporcionar mayor protección para las superficies metálicas ferrosas contra el óxido (y consiguiente desgaste o deterioro) debido a la presencia de agua condensada, anhídrido carbónico, ácido bromhídrico, etc., normalmente presentes en pequeñas cantidades en el espacio o cámara de combustión.

65. Las sustancias de adición a que este invento se refiere, proporcionan también al aceite base una mayor resistencia a la ruptura de la película.

70. La combinación de características deseables

186249



proporcionada por las composiciones lubricantes de este invento, no puede obtenerse por la selección al azar de cualquier compuesto dotado de propiedades detergentes con cualquier inhibidor de la oxidación o corrosión, ya que muy a menudo la presencia del detergente se opone a la acción normal del inhibidor, transformándolo en relativamente ineficaz, probablemente por impedirle que constituya una película sobre las superficies de catalizadores metálicos que puedan estar presentes.

75. Además, muchos de los compuestos detergentes anteriormente propuestos como sustancias de adición para los lubricantes, son, por sí mismos, corrosivos para los cojinetes de aleaciones metálicas, tal como los de cobre-plomo.

80.

Una característica de este invento es que las dos sustancias de adición no sólo no se oponen una a las acciones normales de la otra, sino que, además, en muchos casos, cooperan para proporcionar mejores resultados, superiores a los obtenidos con cualquiera de las sustancias de adición empleadas aisladamente.

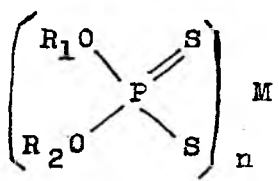
85.

De acuerdo con una forma de este invento, una composición lubricante comprende un aceite lubricante base y una pequeña proporción de la sal de estaño de un ácido petróleo-sulfónico soluble en aceite y de una sal metálica (soluble en el aceite base) de un ácido dithiofosfórico orgánico bisustituido, derivado por lo menos en parte de un fenol alcoholado. Esta sal bisustituida puede representarse por la fórmula general:

90.

95.

100.



186249

- 5 -



en la que  $n$  representa la valencia de un metal  $M$ ;  $R_1$  es cualquier radical orgánico adecuado, y  $R_2$  un radical aromático alcoholado.

105. El radical  $R_2$  en la fórmula general antes indicada, es, convenientemente, tal que no tenga menos de cinco átomos de carbono en el grupo alcoholado, y puede derivarse, por ejemplo, del parafenol amílico terciario, del paraoctilfenol o del cresol octílico. El radical  $R_1$  es tal que proporcione un producto soluble en aceite y
110. puede derivarse, por ejemplo, de un alcohol alifático (por ejemplo el alcohol butílico, amílico o laurílico) de un alcohol cíclico (por ejemplo ciclohexanol o metilciclohexanol) de un fenol (por ejemplo cresol u octilcresol) o de un alcohol aromático, tal como el alcohol
115. bencílico.

Se comprenderá que los radicales adecuados para  $R_1$  y  $R_2$  en la fórmula general antes indicada, serán siempre tales que la sal metálica bisustituida sea soluble en el aceite lubricante base.

120. Aunque, como ya se ha dicho, se prefiere emplear compuestos en los que  $R_2$  contenga por lo menos cinco átomos de carbono en el grupo alcoholado, está comprendido en el alcance de este invento el emplear compuestos en los que el grupo alcoholado de  $R_2$  es más corto, e incluso no existe, a condición de que  $R_1$  sea de naturaleza tal que comunique a la sal metálica una solubilidad adecuada en el aceite.
- 125.

130. Son ejemplos específicos preferidos de ácidos ditionofosfóricos bisustituidos, una sal metálica de los cuales se emplea de acuerdo con este invento:

1101

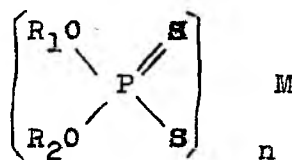


186249

- El ácido di-(octil-cresil) dithiofosfórico
- Acido octil-cresil cresil-dithiofosfórico
- Acido octil-cresil 2-etil hexil dithiofosfórico
- Acido di-(p-octil-fenil) "
- 135. Acido di-(t-butil-cresil) "
- Acido octil-cresil n-butil "
- Acido octil-cresil-ciclohexil "

- La preparación de estas sales metálicas se realiza convenientemente haciendo reaccionar primero el
- 140. fenol alcoholado con pentasulfuro de fósforo, con o sin presencia de un compuesto hidroxílico orgánico adecuado, para obtener una reacción simultánea que produzca un dithiosulfato mezclado, bisubstituído. El ácido se neutraliza convenientemente con sosa cáustica y se produce una
  - 145. sal metálica deseada por la adición de una sal adecuada del metal citado.

- De acuerdo con otra forma de este invento, la composición lubricante últimamente citada se modifica por la incorporación en el aceite lubricante base (bien
- 150. en lugar o bien además del dithiofosfato orgánico bisubstituído, derivado de un fenol alcoholado) de una pequeña proporción de una sal metálica soluble en aceite, de un ácido dithiofosfórico orgánico, bi-alcohol- o bi-ciclo-alcohílico. La sal últimamente mencionada está representada por la fórmula general siguiente:
  - 155.



- 160. en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos alcoholo o ciclo-alcoholo que tienen por lo menos cinco, y con preferencia no más

186249



de diez átomos de carbono, bien en una cadena lineal o ramificada, o en anillo, y  $n$  representa la valencia del metal M.

165. Los radicales  $R_1$  y  $R_2$  de la fórmula que se acaba de indicar, son con preferencia, aunque no necesariamente, similares y pueden, por ejemplo, derivarse de alcohol amílico, de los alcoholes hexílicos, tales como el alcohol  $n$ -hexílico, el metil-isobutil-carbinol y el 2-etil-butanol; 2-etil-hexanol, alcohol nonílico,
170. el ciclohexanol y el metil-ciclohexanol.

Son ejemplos específicos de ácidos di-alcohol- o di-ciclo-alcohol- ditionofosfóricos preferidos una sal metálica de los cuales se emplea de acuerdo con este invento:

175. Acido di-( $n$ -hexil) ditionofosfórico  
Acido di-(2-etil-hexil) "  
Acido di-(metil-ciclohexil)"  
Acido di-amil- "  
Acido di-(~~metil~~-isoamil) "

180. Se comprenderá desde luego que en la producción de sales solubles en aceite pueden emplearse ácidos ditionofosfóricos mezclados.

185. La preparación de los di-alcohol- o di-ciclo-alcohol-ditionofosfatos, puede realizarse haciendo reaccionar primero un alcohol o mezcla de alcoholes adecuados, con penta-sulfuro de fósforo, para obtener el ácido thionofosfórico con el cual puede prepararse la sal metálica deseada, por ejemplo, neutralizando primero el ácido con sosa cáustica y añadiendo luego una sal apropiada
190. del metal cuyo ditionofosfato se desea. Sin embargo, es

186249<sup>-8-</sup>



posible preparar determinadas sales, por ejemplo, las de cinc, por reacción directa de un óxido metálico con el ácido ditionfosfórico.

195. De acuerdo con una forma de este invento, se emplea una sal de cremo del ditionfosfato orgánico bi-substituído; la conveniencia de emplear compuestos orgánicos de estaño y cromo a la vez, en una composición lubricante, se ha comprobado con anterioridad. Pueden emplearse sin embargo, otras sales de ditionfosfato,
200. tales como las de bario, calcio, estroncio, magnesio, cinc, aluminio, níquel, cobalto, estaño, cadmio y manganeso.

205. También de acuerdo con el invento, las composiciones lubricantes del tipo antes indicado pueden incluir además en su composición (1) un thioéter aromático hidroxí-substituído y/o di- o poli-sulfuro, y/o (2) un ester aromático fosfítico o thiofosfítico derivado de tal thioéter aromático y/o di- o poli-sulfuro. Como substitutivo de los componentes (1) y (2) o en adición a los
210. mismos, puede incluirse en la combinación lubricante otro ingrediente todavía, (3) un tri-aril-fosfito.

Como ejemplos del tercer agente de adición, pueden citarse:

215. (1) Bisulfuros o polisulfuros del di(3-carbometóxi-4-hidroxifenil) thioéter.
- (2) Cresil fosfito del di(3-carbometoxi-4-hidroxifenil) thioéter
- (3) Trifenil fosfito del tri(p.t-amil-fenil) fosfito

220. EJEMPLO 1 - Preparación de di(octil-cresil) ditionfosfato de cromo.

186249



225. Se colocaron 88 g. de octil-cresol (mezcla de cresoles di-isobutílicos, que se encuentra en el comercio) en un matraz de 250 c.c. de fondo esférico calentado a 130°C., y se trataron con 24,3 g. de penta-sulfuro de fósforo pulverizado, que se añadió en pequeñas porciones durante un período de 30 minutos, con agitación mecánica, manteniéndose la temperatura a 130-140°C. hasta que el desprendimiento de sulfhídrico fué casi completo, y hubo desaparecido la mayor parte del penta-sulfuro de fósforo.
230. La reacción se completó luego calentando lentamente hasta 150°C. y manteniendo esta temperatura, con agitación, durante 5 minutos.
235. Después de enfriarse, el producto se disolvió en éter de petróleo y, por filtración, se separó de un poco de azufre y de penta-sulfuro de fósforo sin reaccionar; el disolvente se sometió luego a destilación a presión reducida, obteniéndose un líquido viscoso color ambar.
240. La acidez del producto, determinada por titulación de una solución alcohólica con solución normal de sosa cáustica en presencia de un indicador de fenolftaleína, correspondía a un peso molecular aparente de 529 en relación con un peso molecular teórico de 533 para el ácido di-(octil-cresil) dithiofosfórico.
245. Este producto se mezcló con nueve veces su peso de agua en un vaso de precipitados, se calentó a 40-50°C. y se neutralizó añadiendo solución de sosa cáustica, gradualmente y con agitación, hasta transformarlo en alcalino para el indicador de fenolftaleína.
- 250.

186249

- 10 -



Esta solución de sal sódica se calentó luego a 90°C. y se añadió otra pequeña cantidad de sosa cáustica, obteniéndose así una solución clara levemente alcalina para la fenolftaleína.

255. A esta solución se le añadió rápidamente, con agitación, una solución acuosa al 10% de alumbre de cromo (a 90°C.) que contenía un exceso de 15% del cromo teórico, precipitándose en forma de líquido viscoso y violeta, el ditionfosfato de cromo.

260. Después del enfriamiento, se decantó la solución acuosa de este líquido, que luego se disolvió en éter de petróleo, se secó por medio de sulfato sódico anhidro, se filtró y, por destilación, se separó del disolvente. Se obtuvo una producción del 82% del rendimiento teórico del producto.

265. De varios productos preparados por este método, uno, representativo de los mismos, preparado en mayor escala, tenía aproximadamente la composición siguiente:

Cromo, 1,20%; azufre, 8,4%; fósforo 4,3%.

270.	Sal de cromo del ácido di(octil-cresil)ditionfosfónico	43%
	Sal de sodio " " " " " "	5%
	" " " " " "	" libre 29%
	Octil-cresol y otros productos neutros	23%

275. (El peso molecular del ácido libre, en este caso, era de 600).

El producto mezclado obtenido por este método se denomina a continuación:

"Di(octil-cresil) ditionfosfato de cromo "A" ".

EJEMPLO 2 - Empleando el método del Ejemplo 1, con la excepción de que la temperatura de precipitación de la sal de

280.

186249



romo fué de 50-60°C. en lugar de 90°C. y que la concentración de la solución de sal sódica era de 5% en lugar de 10%, se obtuvieron productos con una mayor concentración de sal de cromo.

285. Uno de ellos, preparado partiendo de un ácido libre de un peso molecular de 675 aproximadamente, acusó la composición siguiente:

Cromo 1,86%; fósforo, 4,34%;

Sal de cromo del ácido di(octil-cresil)dithiofosfórico 72%

290. " " sodio " " " " " 13%

" " " " " libre 15%

Este producto se denomina a continuación:

"Di(octil-cresil) dithiofosfato de cromo "B" ".

Se comprenderá que, empleando los compuestos de

295. este invento, pueden usarse sales metálicas puras, o mezclas tales como los productos de los Ejemplos 1 y 2. Aunque las pequeñas cantidades de los ácidos dithiofosfóricos libres y sus sales sódicas en los productos, no son inconvenientes, se prefiere emplear materiales que no contengan más de alrededor del 20% del ácido libre (y con preferencia menos) ni menos de alrededor del 65% de la sal del metal polivalente.

300.

Si se desea, el ácido libre residual puede neutralizarse prácticamente calentando el producto (con preferencia en solución en aceite) con un óxido o hidrato metálico (tal como óxido de cinc o hidrato cálcico o bórico) para obtener, por ejemplo, una mezcla de sales de cromo y de cinc asociadas con una pequeña cantidad de sal sódica.

305.

EJEMPLO 3 - Empleando el método del Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 1,170 g. de 2-etil-hexanol con 500 g, de

310.

186249<sup>-12-</sup>



315. penta-sulfuro de fósforo, resultando adecuada una temperatura de reacción de 100 a 110°C, m y terminándose la reacción calentando a 130°C. Se obtuvo un líquido oscuro de un peso molecular de 380 con respecto a un peso molecular teórico de 354 para el ácido di-(2-etil-hexil)dithiofosfórico.

320. La sal de cinc de este ácido se preparó en este Ejemplo calentando una mezcla de 101 g. del ácido y 11-1 g. de óxido de cinc, durante media hora, a 120-130°C. El producto de reacción se disolvió en éter de petróleo, se separó por filtración del exceso de óxido de cinc, y el disolvente se eliminó por destilación, para obtener un líquido amarillo viscoso con el 8,30% en peso de cinc, frente a la cantidad teórica de 8,22% del dioctil-dithiofosfato de cinc.

EJEMPLO 4 - Sal de cinc del ácido octil-cresil 2-etil-hexil-dithiofosfórico.

330. Empleando el método del Ejemplo 1, con una mezcla de 330 g. de octil-cresol y 195 g. de 2-etilhexanol, por la acción de 166,5 g. de penta-sulfuro de fósforo, se obtuvieron 647 g. de un líquido viscoso, color ambar, que representaba el 97% del rendimiento.

El líquido tenía un peso molecular de 540, frente a un valor teórico de 444.

335. Empleando el método del Ejemplo 2, con 42 g. de este material y 12,4 g. de cloruro estannoso, en solución acuosa concentrada y fría, se obtuvieron 34,6 g. (72%) de un líquido castaño extremadamente viscoso, que contenía el 12,5% de estaño.

340. EJEMPLO 5 - Sal mezclada de cromo-cinc del ácido di(2-etil-



-hexil) ditionfosfórico.

345. Durante 20 minutos se agitaron, a 70-80°C., 19 g. de ácido di(2-etil-hexil) ditionfosfórico (de peso molecular 380), preparado como se describe en el Ejemplo 3, con hidrato crómico húmedo, precipitado de una solución acuosa al 10%, que contenía 4,2 g. de alumbre de cromo, por la adición de amoníaco. Se añadieron luego 1,5 g. de óxido de cinc y se continuó calentando durante otros 15 minutos, después de los cuales la temperatura se elevó 350. lentamente a 130°C. para terminar la reacción y eliminar el agua formada.

El producto después de disolverlo en éter de petróleo, de filtrarlo y de eliminar el disolvente, contenía 1,30% de cromo y 5,10% de cinc; la composición era, 355. aproximadamente:

Sal de cromo del ácido di(2-etil-hexil)ditionfosfórico	29%
" " cinc " " " " " "	67%
" " " " " " " libre	3%

360. Para la preparación de los ditionfosfatos metálicos de este invento, pueden también emplearse otros métodos conocidos, por ejemplo, la reacción directa entre el ácido libre y un óxido metálico en solución alcohol-bencénica, a 40-50°C. (aplicable especialmente a las sales de metales alcalino térreos y de magnesio), o a la reacción 365. directa entre un hidrato metálico, tal como el hidrato bórico, y el ácido libre, calentándolos juntos en una solución en aceite mineral, en presencia de una corriente de aire para eliminar el agua puesta en libertad.

370. Como variante puede llevarse a cabo la metatesis en una solución alcohólica, entre una sal de metal



186249

alcalino de un ácido ditionfosfórico, y una sal metálica soluble en alcohol.

Muchas de las sales pueden prepararse con buen rendimiento por el método del Ejemplo 2; en muchos casos  
375. (por ejemplo, con el estaño, cadmio, níquel y cobalto) la conversión a la sal metálica es más satisfactoria que la obtenida en el caso del cromo. Se obtiene también una mejor conversión con los ditionfosfatos dialcohólicos, que con los aril-ditionfosfatos alcoholados.

380. EJEMPLO 6 - El petróleo-sulfonato de estaño, para emplearse en combinación con el producto de los Ejemplos 1 a 5, se preparó del modo siguiente:

Se mezclaron 1,816 kg. de un concentrado en aceite que contenía el 45% de petróleo-sulfonato sódico  
385. (derivado de los llamados "ácidos de la caoba" de peso molecular de 400 a 420 aproximadamente) con 15,89 l. de agua, calentándose a 90°C., con lo cual se obtuvo una solución lechosa a la que se añadió, mientras se agitaba, una solución fría de 227 g. de cloruro estannoso ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en 500 c.c. de agua. Se precipitó petróleo-sulfonato de estaño en solución oleosa.  
390.

Después de enfriar, la solución acuosa se decantó y el producto se lavó hirviéndolo con 4,54 l. de agua. La mezcla hervida se mezcló luego con 1,816 kg. de  
395. aceite mineral y la composición resultante se hizo pasar a través de una centrifugadora de Laval. El concentrado en aceite especialmente libre de agua se calentó a 121°C. en una corriente de aire para eliminar la humedad ulterior.

Por este procedimiento se obtuvieron 3,362 kg.  
400. (equivalentes al rendimiento del 96% de una solución en



186249

405. aceite de petróleo-sulfonato de estaño, cuyo análisis demostró que contenía el 21% de petróleo-sulfonato de estaño, y el 2,74% de estaño en peso. El producto estaba libre de sodio y podía emplearse, como solución oleosa en una cantidad adecuada con un aceite lubricante base, para introducir en éste una proporción deseada de petróleo-sulfonato de estaño.

PROPORCIONES - Aunque la expresión (pequeña proporción) abarca el empleo de las sustancias de adición de este invento de modo general, las proporciones siguientes son una indicación de las cantidades previstas:

415. Dithiofosfato metálico, de 0,1 a 2% (con preferencia, de 0,2 a 1%)  
Petróleo-sulfonato de estaño, de 0,05 a 2% (con preferencia de 0,1 a 1%)  
Tercer componente, de 0,01 a 1% (con preferencia, de 0,05 a 0,5%).

RESULTADOS DE ENSAYOS.- A continuación figuran numerosos ejemplos de este invento, junto con los resultados de los ensayos, que sirven para aclarar en distintos aspectos la conveniencia de las composiciones lubricantes obtenidas por medio de este invento.

425. Para los fines de la comparación, los resultados de los ensayos incluyen los que se refieren a aceites lubricantes base sin alteración, empleados en la producción de los ejemplos de composiciones preparadas por este invento, y en ciertos casos, incluso para composiciones que incluyen solo una de las sustancias de adición. En todos los ensayos, los componentes de las mezclas se indican en porcentajes del peso.

430.



186249

ENSAYO 1 - Resistencia a la oxidación.

Como medio para examinar la resistencia a la oxidación de las composiciones propuestas por este invento, se empleó una modificación del bien conocido ensayo de la oxidación, normal en el Ministerio Británico del Aire. En este ensayo, se oxidaron 40 c.c. del aceite calentándolo a 160°C. durante dos períodos de 6 horas en tubos de cristal, en presencia de una corriente de aire insuflado a su través a razón de 15 l. por hora. Las composiciones lubricantes se oxidaron de acuerdo con las condiciones normales del ensayo de oxidación del Ministerio Británico del Aire, excepto que se empleó una temperatura de 160°C. y en presencia de un catalizador de cobre constituido por un pedazo de chapa de cobre laminada y pulida de 57,15 x 25,40 mm. El catalizador se substituyó por otro nuevo al final del primer período de seis horas de oxidación.

Los resultados de los ensayos fueron:

Ensayo N°	Composición lubricante	Aumento de viscosidad %.	Actíoz (mgs. de KOH por gramo)	% insoluble en éter de petróleo (punto ebullición inferior a 40° C.
450.	1 Aceite "B"	33,6	1,00	0,45
	2 Aceite "B" + 0,5% di( $\alpha$ -metil-isoamil)dithiofosfato de cinc	25,0	0,45	0,34
455.	+ 0,2% petróleo-sulfonato de estaño			
	3 Aceite "B" + 0,6% di(octil-cresil)dithiofosfato de cromo "B"	21,5	0,56	trazas
	+ 0,2% petróleo-sulfonato de estaño			
460.	4 Aceite "B" + 0,6% di(octil-cresil)dithiofosfato de cinc	22,7	0,56	trazas muy ligeras
	+ 0,2% petróleo sulfonato de estaño			

186249<sup>-17-</sup>



Ensa- yo Nº	Composición lubricante	Aumen- to de visco- sidad %	Acidez (mgs. de KOH por gram)	% in- cluido en éter de petróleo (punto de ebullición inferior a 40° C.
465.	5 Aceite "B" + 0,6% di(2-etil-hexil) ditiófosfato de cromo + 0,2% petróleo-sulfo- nato de estaño	19,3	0,56	ligeras trazas
470.	6 Aceite "B" + 0,5% di-n-hexil ditió- fosfato de cinc + 0,5% octil-cresil cre- sil-ditiófosfa- to de cromo + 0,2% petróleo-sulfona- to de estaño	17,5	0,45	ligeras trazas
	7 Aceite "B" + 1,0% octil-cresil n- butil-ditiófos- fato de cobalto + 0,5% petróleo sulfo- nato de estaño	19,3	0,56	trazas

475.

Parece que aunque todas las composiciones ensaya-  
das tienen una resistencia a la oxidación muy aumentada,  
con respecto al aceite base, las que contienen sales me-  
tálicas de ditiófosfatos aromáticos alcohilados, son es-  
pecialmente eficaces, sobre todo con respecto a la inhibi-  
ción de la formación de posos.

480.

ENSAYO 2 - Corrosión de los cojinetes.

Para obtener información referente a la tenden-  
cia a la corrosión de cojinetes de aleaciones metálicas,  
especialmente los de cobre-plomo, que puede presentarse  
en el empleo de las composiciones lubricantes obtenidas  
con este invento, se empleó el ensayo siguiente:

485.

Se pesaron 400 ml. de lubricante en vasos de  
precipitado altos y sin pico, de 1,500 ml., ocho de los  
cuales se calentaron en un baño de aceite cilíndrico, cal-  
deado eléctricamente, y regulado termostáticamente para

490.

186249

- 18 -



- mantener la temperatura del lubricante a 140°C. Los vasos se dotaron de tapas de aluminio perfectamente ajustadas, con correderas centrales, normalmente cerradas, pero susceptibles de abrirse para la inserción de una muestra de ensayo. Las correderas, una vez cerradas, dejaban huelgo suficiente para varillas de agitación, de acero, colocadas en el centro, y que giraban libremente, impulsadas eléctricamente por medio de un árbol de transmisión común, a 400 ± 40 revoluciones por minuto y que en sus extremos inferiores llevaban soportes ranurados a los que se fijaban por medio de tornillos las piezas de ensayo. Como piezas de ensayo se montaron verticalmente placas rectangulares de plomo puro de 43,5 x 25,4 mm. inmediatamente debajo de la superficie del lubricante, con el eje mayor horizontal.
495. Completamente debajo de la superficie del lubricante se dispusieron tiras de cobre, como catalizadores, de 12,5 mm. de ancho curvadas en forma de semicírculo de 95,25 mm. de diámetro, unidas por medio de alambres de cobre verticales a tapones de corcho ajustados en las cubiertas de los vasos. Cada uno de éstos tenía, además un termómetro.
500. Los ensayos se realizaron durante un tiempo máximo total de 30 horas en períodos de 6 horas; las muestras de cobre y plomo se retiraban cada dos horas y se sustituían por otras nuevas y limpias. Los catalizadores de cobre se limpiaron con polvo de carborundum y se lavaron con éter de petróleo. Las muestras de plomo se aplastaron rascaron con un rascador Skartsen especial, y finalmente se pulieron, cepillándolas en una dirección con un tipo de cepillo de cuerda de alambre duro conocida con la denominación de "carda para limas" antes de la-
- 505.
- 510.
- 515.
- 520.



186249

varlas en benceno y pesarlas. Después de un período de dos horas, se llevó a cabo otro lavado en benceno y un nuevo cepillado con un cepillo de pelo de camello, volviendo a pesarlas. La corrosión total en cualquier momento dado, se calculó sumando una con otra las pérdidas de peso de las muestras de plomo, después de cada período de dos horas. Estas pérdidas totales de peso se representaron gráficamente con respecto al tiempo, y de las curvas obtenidas pudo deducirse los tiempos requeridos para alcanzar una pérdida por corrosión determinada previamente.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

Ensayo N°	Composición lubricante	Perdida de Horas de aplicación para Muestra de la pérdida de plomo Después de				
		12	18	20	50	100 mg.
535.	8 <sup>x</sup> Aceite "B"	283	-	4	6	8
	9 Aceite "B" + 0,5% petróleo-sulfonato de estaño	113	-	4	6	10
	10 <sup>x</sup> Aceite "B" + 0,3% di(octil-cresil) ditionfosfato de cromo "B"	20	281	12	14	15
540.	11 <sup>x</sup> Como en ensayo n° 10, + 0,2% de petróleo-sulfonato de estaño	24	63	10	17	20
	12 <sup>x</sup> Como en ensayo n° 10 + 0,2% de petróleo sulfonato de calcio	15	143	13	15	17
545.	13 Como en ensayo n° 10 + 0,2% de petróleo-sulfonato de sodio	19	83	12	16	18
	14 Aceite "B" + 0,5% di( $\alpha$ -metil-isoamil ditionfosfato de cromo + 0,2% petróleo sulfonato de estaño	19	25	16	26	más de 30
550.	15 Aceite "B" + 0,4% di(p-octil-fenil) ditionfosfato de cromo + 0,1% petróleo-sulfonato de estaño	20	142	12	15	17



186249

Ensa yo Nº	Composición lubricante.	Pérdida de Horas de apli cación para Muestra de la pérdida de plomo peso de Después de				
		12	18 horas	20	50	100 mg
555.	16 Aceite "B" + 0,4% di(2-etil-hexil) dithiofosfato de magnesio + 0,4% petróleo-sulfo- nato de estaño	37	2	11	12	14
	17 Aceite "B" + 0,3% octil-cresil ci- clohexil-dithio- fosfato de cadmio + 0,1% petróleo-sulfo- nato de estaño	16	203	13	14	16
560.	18 Aceite "B" + 0,5% di(metil-ciclo- hexil)dithiofos- fato de níquel + 0,2% petróleo-sulfo- nato de estaño	14	18,5	22 más de 30		-
	19 Aceite "B" + 0,6% di(t-butyl-cres- sil)dithiofosfa- to de manganeso + 0,4% petróleo-sulfo- nato de estaño	35	103	9	16	28
565.	20 Aceite "B" + 0,8% octil-cresil 2- etil-hexil di- thiofosfato de estaño + 0,25% petróleo sulfo- nato de estaño	17	24	15 más de 30		-
570.	21 Aceite "B" + 2,0% di(2-etil-hexil) dithiofosfato de cinc + 0,2% petróleo-sulfo- nato de estaño + 0,2% tri (p-tercia- rio amil-fenil) fosfito	10	13	29 más de 30		-
575.	22 Aceite "B" + 0,5% di(metil-ciclo- hexil)dithiofos- fato de cinc + 2,0% petróleo-sulfo- nato de estaño + 0,5% octil cresol thio-éter	47,5	2	8	12	16

Las cifras con exponente x representan la media

580. de 2 o 3 ensayos.



186249

El compuesto denominado octil cresol thioéter en el Ensayo nº 22 se preparó por la acción de bicloruro de azufre sobre octil cresol en solución en tetracloruro de carbono.

585. Parece que para obtener la inhibición más efectiva de la corrosión, la cantidad de petróleo-sulfonato de estaño empleada, no debe exceder de la proporción de ditionfosfato metálico.

590. De los anteriores resultados de ensayos, y especialmente de los ensayos 8 a 13, se desprende que se obtiene un mayor grado de protección contra la corrosión por el empleo de la combinación de las sustancias de adición de este invento, comparado con el que se obtendría con el empleo de cualquiera de estas sustancias separadamente en proporciones comparables, y que, además, el empleo de petróleo-sulfonato de estaño proporcionó resultados superiores a los obtenidos empleando otros petróleos sulfonatos metálicos, tales como los de calcio y sodio, especialmente por lo que se refiere al retardo de la proporción de aumento de la corrosión en las últimas fases del ensayo. Los resultados de ensayos restantes, se incluyen para indicar la gran variedad de compuestos y proporciones que pueden emplearse con objeto de obtener composiciones lubricantes que posean un elevado grado de resistencia a la formación de productos corrosivos para los cojinetes de aleaciones metálicas.

600.

605.

ENSAYO 3 - Protección contra el óxido.

Se ideó un ensayo sencillo para demostrar la eficacia de las composiciones lubricantes de este invento para comunicar protección contra la oxidación de su-

610.



186249

perficies metálicas ferrosas en presencia de humedad y de anhídrido carbónico.

615. Se pesaron placas rectangulares de acero dulce de 76,2 x 25,4 mm. pulidas con tela de esmeril y lavadas con éter de petróleo, que se sumergieron por completo en el aceite sometido a ensayo, durante 5 minutos a la temperatura ambiente, se dejaron escurrir en posición vertical durante 15 minutos y se colocaron horizontalmente entre dos pedazos cortos de varilla de cristal en el fondo de una cápsula de cristal de 101,6 mm. de diámetro.

620. A continuación se llenó la cápsula con agua destilada saturada de anhídrido carbónico, de tal modo que el acero quedaba aproximadamente 12 mm. por debajo de la superficie del agua; todo ello se dejó en reposo al aire libre, manteniéndose un nivel aproximadamente constante.

625. Después de permanecer en reposo durante un mes, se retiraron las planchas, se limpiaron de óxido suelto frotándolas con muselina, y se pesaron.

630. Se obtuvieron los siguientes resultados de ensayo:

Ensayo Nº	Aceite empleado	Pérdida de peso de la placa Mgs.
23	Aceite "B"	41,7
635. 24	Aceite "B" + 0,5% di( $\alpha$ -metil-isonil)dithiofosfato de cinc + 0,2% di(octil-cresil)dithiofosfato de cromo "B" + 0,2% petróleo sulfonato de estaño + 0,05% di(3-carbometoxi-4-hidroxifenil)thioéter cresil fosfito	3,1
640.		

186249

- 23 -



El agua del ensayo 23 estaba llena de óxido rojo, mientras que la del ensayo 24 solo se encontraba ligeramente afectada.

ENSAYO 4 - Protección contra la oxidación en presencia  
645. de ácido bromhídrico.

Se empleó el método del Ministerio Británico de Suministros, especificación D.T.D. 698 (Apéndice 1).

Este método en el que las tiras de acero dulce sometidas al chorro de arena, se sumergieron primero en  
650. una solución de ácido bromhídrico en kerosina y luego en el aceite sometido a ensayo (diluído con 15% de éter de petróleo) y finalmente se suspendieron durante 24 horas en una vasija cerrada sobre solución saturada de sulfato de cinc, se ideó para simular las condiciones de un motor de combustión interna, que después de un período de funcionamiento,  
655. se dejara permanecer en reposo. La corrosión de las paredes del cilindro, con la consiguiente pérdida de potencia debida a los huelgos anormalmente grandes del pistón, tiende a desarrollarse a continuación, a causa de la presencia  
660. de humedad condensada, anhídrido carbónico y productos de la combustión del carburante. Entre los cuales se hace notar el ácido bromhídrico producido en pequeñas cantidades por la combustión del dibromuro de etileno normalmente presente en el combustible "emplomado".

665. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Ensayo N°	Aceite empleado	Aumento de peso de las tiras de acero por la formación de óxido (mgs)
25 <sup>x</sup>	Aceite "B"	20,7
26 <sup>x</sup>	Aceite "B" + 0,6% di(octil-cresil) ditionofosfato de cromo "B"	12,2
670. 27 <sup>x</sup>	Como en el Ensayo 26 + 0,2% de petróleo-sulfonato de estaño	5,4.





186249

Ensayo N°	Lubrificante.	Pérdida de aceite en el pistón (mgs)	Grado visual C.R.C.	Composición aceite ensayado	% de au-mento de vis-cosidad	%insolu-ble en eter de petroleo	Acidez inferior 40°C
705.	34 Aceite "B" + 0,5% di(2-metil-isoamil) dithiofosfato de cinc	7,5	5	16,0	0,41	0,28	
	35 Como el Ensayo 34 + 0,5% petróle-sulfonato de estaño.	9,0	8	23,6	0,10	0,28	
710.	36 Como el Ensayo 34 + 1,0% petróle-sulfonato de estaño	9,5	17	19,0	0,06	0,45	
	37 Como el Ensayo 34 + 0,2% petróle-sulfonato de estaño + 0,2% di(octil-cresil) dithiofosfato de cromo "B"	9,0	6	13,8	0,12	0,21	
715.	38 Aceite "B" + 0,6% octil-cresil 2-etilhexil dithiofosfato de cinc + 0,2% petróle-sulfonato de estaño	8,7	18	16,4	0,17	0,39	
720.	39 Aceite "B" + 0,6% octil-cresil 2-etil-hexil dithiofosfato de cromo + 0,2% de petróle-sulfonato de estaño	8,6	6	20,0	0,14	0,42	
725.	40 Aceite "B" + 0,6 di(2-etil-hexil) dithiofosfato de cromo + 0,2% petróle-sulfonato de estaño	7,7	7	25,6	0,05	0,34	

El grado visual C.R.C. se calculó de acuerdo con el método establecido por el Comité Cooperativo de Investigación para el cálculo o apreciación de la limpieza de los pistones en el Ensayo normal Chevrolet L-4 de 36 horas en el que un pistón limpio tiene un grado de 10,0

730.



La mayoría de las cifras indicadas son la media de dos ensayos por lo menos.

735. De los resultados de los Ensayos 29 y 30 y 34 a 37 se desprende que la combinación de dos sustancias de adición de acuerdo con este invento proporcionó resultados superiores a los obtenidos empleando solamente el ditioniofosfato metálico, por lo que se refiere a la limpieza de los pistones.

740. La ventaja de un tercer agente de adición, tal como se propone en este invento, se demuestra por los resultados de los Ensayos 31 a 33, en los que el ditioniofosfato metálico estaba presente en cantidad insuficiente para realizar por sí mismo la protección adecuada de los cojinetes contra la corrosión.

745. El resultado del Ensayo 37, confirmó los resultados de los ensayos de oxidación anteriormente indicados, o sea, que con respecto a la oxidación del aceite podía esperarse una cierta mejora adicional por el empleo, con el petróleo-sulfonato de estaño de un ditioniofosfato dialcohílico metálico y de un aril-ditioniofosfato alcoholado metálico, conjuntamente.

750. Se realizaron ulteriores ensayos en motores Lauson normales tipo H-2 en condiciones distintas, como sigue:

755.	Temperatura de la camisa	177°C
	" del sumidero de aceite	107°C
	Duración del ensayo	100 horas

760. Estos ensayos se destinaron más especialmente a comprobar la efectividad de las composiciones lubricantes de este invento en las condiciones de trabajo pesado,

186249



tales como en los motores Diesel de elevada velocidad funcionando en condiciones de gran carga.

Los resultados de los ensayos fueron los siguientes:

765.	Ensayo N°	Lubricante	Proporción de la placa en el pistón	Anillos	Pérdida de aceite (mgs)	Composición % de viscosidad.	aceite empleado (100 de petróleo)	empleado (100 horas)
			Grado visual	ro-tados			P.ebullición inferior 40°C	
			C.R.C.					
770.	41	Aceite "B"	1,5	1	118	176,1	0,32	0,45
	42	Aceite "B" (Ensayo repetido)	1,5	2	109	197,0	0,39	0,45
	43	Aceite "B" + 0,7% di(α-metil-isoamil) ditioniofosfato de cinc	3,2	1	12	137,1	0,09	0,28
775.	44	Aceite "B" + 0,5% di(α-metil-isoamil) ditioniofosfato de cinc + 0,5% petró-	7,5	ningun	14	107,6	0,06	0,28

De este modo quedó completamente demostrada la considerable superioridad de la combinación de sustancias de adición

780. a que este invento se refiere.

ENSAYO - Ensayo Chevrolet de 36 horas.

Se realizaron ensayos en un motor Chevrolet de 6 cilindros, tipo normal, de acuerdo con la norma de procedimiento L.4 del Comité Cooperativo de Investigación.

785.	Ensayo N°	Composición del aceite.	Pérdida de aceite	Proporción de barniz	Proporción de talco	Proporción de depósitos
			diapirones.	piston.	bar.	talco depositados.
	45	Aceite "B"	0,856	8,4	48,4	46,0
	46	Aceite "B" + 0,6% di(octil-cresil) DITHIOFOSFATO de cromo "A" + 0,2% petróleo-sulfonato de estaño + 0,2% cresil-fosfito del di(3-carbometoxi-4-hidroxifenil (thioéter)	0,109	9,2	49,4	47,4
790.						

18624.9



Ensa- yo Nº	Composición del aceite.	Pérdi- da me- dia por corro- sión por co- jinetes	Propor- ción barniz pisto- nes.	Propor- ción to- tal bar- niz.	Propor- ción to- tal po- sos de- posita- dos.
795.	47 Aceite "B" + 0,5% di(α-metil- isoamil)dithiofos- fato de cinc + 0,5% petróleo- sulfonato de estaño	0,192	8,95	48,95	46,4
800.	48 Aceite "B" + 0,5% di(α-metil- isoamil) dithiofos- fato de cinc + 0,2% petróleo-sul- fonato de estaño + 0,2% di(octil-ore- sil)dithiofosfato de cromo "B" + 0,05% cresil-fos- fito del di(3-car- bometoxi-4-hidroxi- fenil) thioéter	0,127	8,85	48,85	43,9

Composición del aceite empleado(36 horas)

Ensa- yo Nº	% Aumento viscosidad	% insoluble en éter de petróleo (Punto ebullición inferior a 40°C)	Acidez (mgs KOH por gramo)	
805.	45	52,3	0,85	0,62
	46	59,1	0,68	0,75
810.	47	24,1	0,37	0,45
	48	22,1	0,32	0,22

En todos los Ejemplos anteriores, el petróleo-sulfo-  
nato de estaño empleado, se preparó como se describe en el  
Ejemplo 6.

815. Se comprenderá que en todos los ensayos anteriores,  
los dithiofosfatos metálicos de adición se emplearon prepara-  
dos por los métodos ya indicado; algunos eran compuestos or-  
gánicos relativamente puros, y otros estaban asociados con pe-  
queñas proporciones variables de otros compuestos, especial-  
820. mente los ácidos dithiofosfóricos libres y sus sales sódicas.

18624-9



825. Este invento debe entenderse que comprende una substancia de adición, para usar en un aceite lubricante base, substancia de adición que contiene, en mezcla, petróleo-sulfonato de estaño y una sal metálica, soluble en aceite, de un ácido ditionfosfórico orgánico bisustituido.

- N O T A -

830. 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: "Procedimiento de obtención de composiciones lubricantes"; caracterizándose por lo siguiente:

835. 1º - Procedimiento de obtención de composiciones lubricantes, caracterizado por una composición lubricante que comprende un aceite lubricante base y una pequeña proporción de: (a) la sal de estaño de un ácido petróleo-sulfónico soluble en aceite, y (b) una sal de metal polivalente (soluble en el aceite base) de un ácido ditionfosfórico orgánico.

840. 2º - Procedimiento de obtención de composiciones lubricantes, caracterizado por una composición lubricante que comprende un aceite lubricante base y una pequeña proporción de la sal de estaño de un ácido petróleo-sulfónico soluble en aceite y de una sal metálica (soluble en el aceite base) de un ácido ditionfosfórico orgánico bisustituido, derivado por lo menos en parte de un fenol alcoholado.

845. 3º - Procedimiento de obtención de composiciones

850.

186249



- lubricantes, caracterizado por una composición lubricante, según lo especificado en la reivindicación 2, modificada por la incorporación en el aceite lubricante base (bien en lugar de, o en adición a, el ditionofosfato orgánico
855. bisustituido, derivado de un fenol alcoholado) de una pequeña proporción de una sal metálica, soluble en aceite, de un ácido ditionofosfórico orgánico bi-alcohol- o bi-cicloalcohílico.
- 4<sup>a</sup> - Procedimiento de obtención de composiciones lubricantes, caracterizado por una composición lubricante, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene además una pequeña proporción de un thioéter aromático hidroxí-substituido y/o bisulfuro o polisulfuro.
- 860.
- 5<sup>a</sup> - Procedimiento de obtención de composiciones lubricantes, caracterizado por una composición lubricante, según lo especificado en las reivindicaciones 1, 2 o 3, que contiene además una pequeña proporción de un éster aromático fosfítico o thiofosfítico, derivado de un
865. thioéter aromático y/o bisulfuro o polisulfuro.
- 6<sup>a</sup> - Procedimiento de obtención de composiciones lubricantes, caracterizado por una composición lubricante, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene además una pequeña
870. proporción de un fosfito tri-arílico.
- 7<sup>a</sup> - Procedimiento de obtención de composiciones lubricantes, caracterizado por una composición lubricante, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que se usa una sal de crómo
875. del ácido ditionofosfórico orgánico.
- 880.



186249

885. 8º - Procedimiento de obtención de composiciones lubricantes, caracterizado por formar parte del mismo el método de preparación de una substancia de adición para emplearla en una composición de aceite lubricante, tal como se describe en cualquiera de los Ejemplos anteriores.

890. 9º - Procedimiento de obtención de composiciones lubricantes, caracterizado por formar parte del mismo una composición lubricante, que comprenda un aceite mineral lubricante, una sal de metal polivalente, soluble en aceite, de un ácido ditionfosfórico orgánico y petróleo-sulfonato de estaño en las proporciones indicadas en cualquiera de los ejemplos anteriores.

895. 10º - Procedimiento de obtención de composiciones lubricantes; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que constade treinta y una hoja escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 11 de Diciembre de 1948.

C.C. WAKEFIELD & COMPANY LIMITED,

Por Poder de J. GOMEZ ACEBU