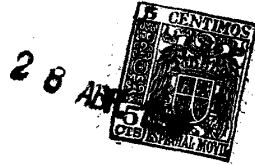


228244



228244

MEMORIA DESCRIPTIVA  
que se acompaña a  
la solicitud de  
una PATENTE DE INVENCION por VEINTE ANOS en ESPAÑA  
a favor de  
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS ET LU  
BRIFIANTS, residente en 2 rue de Lubeck - PARIS (16e)  
p o r  
"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE TIOFOSFATOS ORGA  
NICOS"  
Inventores: L. BOISSELET y G. AVICO, de nacionalidad  
francesa.

%%B%%C%%

26



228244

La presente invención debida a los trabajos de los Srs. Boisselet y Avico, tiene por objeto aditivos antioxidantes, anticorrosivos, contra-desgaste y de extrema presión para lubricantes y otros productos orgánicos, tales como resinas, caucho, materias plásticas, etc., y su procedimiento de fabricación.

Existen ya numerosos aditivos para aceites lubricantes destinados a conferir a éstos un poder dispersante a fin de evitar lo más posible en engrañamiento del motor, la engomadura de los segmentos, el depósito de barniz sobre los lados y fondos de los pistones. Desgraciadamente, la mayor parte de estos aditivos presentan el grave inconveniente de aumentar la oxidabilidad y la alterabilidad de los aceites y, por consiguiente, su poder corrosivo, lo que se traduce por un ataque duro de los metales que entran en la composición de los cojinetes modernos (cobre y plomo principalmente).

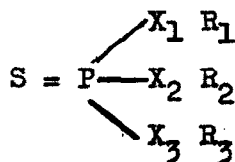
Una de las ideas generatrices de la presente invención ha sido buscar nuevas aditivos que permitan de una parte remediar estos inconvenientes, disminuyendo los pederes oxidante y corrosivo de los aceites lubricantes para con los metales y principalmente con el cobre y el plomo, y de otra parte permitir la lubricación en presiones muy elevadas, lo que es particularmente interesante en el caso de la lubricación en engranajes hypoidos que soportan muy fuertes presiones a temperaturas localmente muy elevadas que pueden ocasionar la corrosión y el deterioro del metal si se utiliza simples aceites minerales. Las investigaciones efectuadas por los autores de la presente invención, han demostrado que los tri-esteres de diversos ácidos tiofosfóricos responden a estas condiciones, pues poseen a la vez el carácter de excitantes antioxidantes y

28 ABR 1955



228244

anticorrosivos y el de excitante contra-desgaste y de extrema presión (lo que le permite principalmente asegurar una buena lubricación de los engranajes de los puentes hypoidos en las condiciones más duras de funcionamiento, es decir, en el momento de bruscos cambios de velocidad (bruscas aceleraciones o disminuciones de velocidad). Los tri-esteres de los ácidos tiofosfóricos utilizados según la invención como excitantes antioxidantes anticorrosivos y de extrema presión son los que responden a la fórmula general:



donde  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  representan cada uno un átomo de oxígeno o de azufre, y  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan cada uno un grupo orgánico entre los siguientes: elegido

1º.- Grupo alcoylo de cadena derecha o ramificada comprendiendo de 4 a 22 átomos de carbono, que puede ser sustituido por halógenos.

2º.- Grupo alcoylo de cadena derecha o ramificada comprendiendo de 2 a 22 átomos de carbono y por lo menos una función ester o una función éter-óxido.

3º.- Un grupo arilo sustituido por una o varias cadenas alifáticas derechas o ramificadas teniendo de 1 a 18 átomos de carbono, pudiendo comportar cada cadena una o varias funciones esteres.

4º.- Un grupo arilo sustituido a la vez por una o varias cadenas alifáticas derechas o ramificadas teniendo de 1 a 18 átomos de carbono y por uno o varios átomos de halógenos.

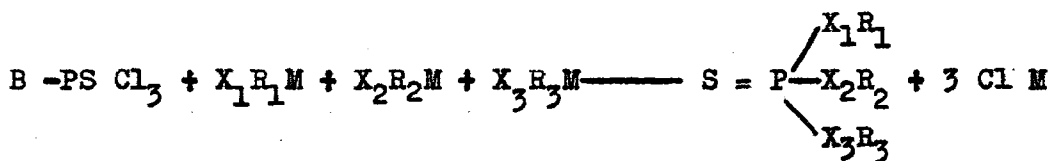
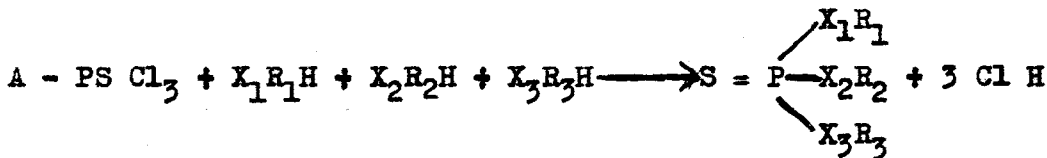
La síntesis según la invención de los tiofosfatos orgá-



28  
228244

nicos definidos arriba, se efectúa según uno de los dos esquemas de reacción siguientes:

65



70

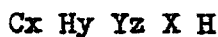
$X_1$ ,  $X_2$ , y  $X_3$  representando cada uno sea un átomo de oxígeno, sea un átomo de azufre. M representa un equivalente-gramo de un metal, que puede ser escogido entre los metales alcalinos y alcalino-térreos, el aluminio y el magnesio.  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan cada uno un radical orgánico que puede ser escogido entre uno de los grupos definidos arriba.

75

Entre los compuestos orgánicos que se hace reaccionar con el sulfocloruro de fósforo, entran principalmente los productos o las mezclas de algunos de los productos siguientes: 1<sup>o</sup>.- Los alcoholes y mercaptanes alifáticos de cadena derecha o ramificada que comprenden de 4 a 22 átomos de carbono.

80

2<sup>o</sup>.- Los alcoholes y mercaptanes alifáticos halógenos de cadena derecha o ramificada, de forma general:



donde X representa sea un átomo de oxígeno sea un átomo de azufre y donde Y representa un átomo de halógeno

85

" x " un número entero comprendido entre 2 y 22

"  $X_z$  " un número entero comprendido entre 1 y 9, indicando el grado de halogenación

90

" y " un número tal que  $\rightarrow$



228244

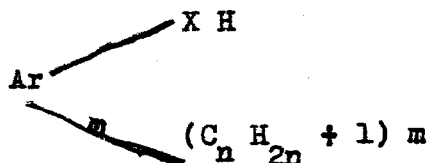
y + z = 2x + 1 o sea que y = 2x - z + 1

95

3º Los alcoholes alifáticos de cadena derecha o ramificada comprendiendo de 2 a 22 átomos de carbono y conteniendo además por lo menos una función ester o una función éster-óxido.

4º.- Los alcoholfenoles, alcoholtiofenoles, polialcoholfenoles, polialcoholtiofenoles, de fórmula general:

100



donde Ar representa un núcleo aromático sustituido m + 1 vez

" X " un átomo de oxígeno o de azufre

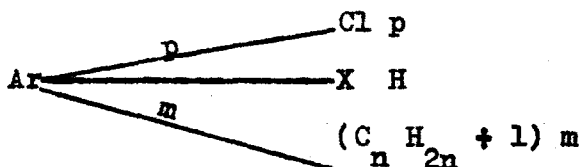
" C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> + 1 " un radical alcoylo de cadena derecha o ramificada teniendo de 1 a 18 átomos de carbono.

105

" m " un número entero inferior a 4 (1, 2 o 3).

5º.- Los productos orgánicos de fórmula general

110



donde Ar representa un núcleo aromático sustituido m+p + 1 vez

donde p y m representan números enteros inferiores a 4 (1, 2 o 3), tales que

la suma m + p sea al menos igual a 5

115

donde X representa un átomo de oxígeno o de azufre

" C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> designa un radical alcoylo de cadena derecha o ramificada teniendo de 1 a 18 átomos de carbono.

El resultado final de la reacción, dado por los esquemas simplificados A y B anteriores, es en realidad obtenido después de varias etapas intermedias de la reacción que, en el

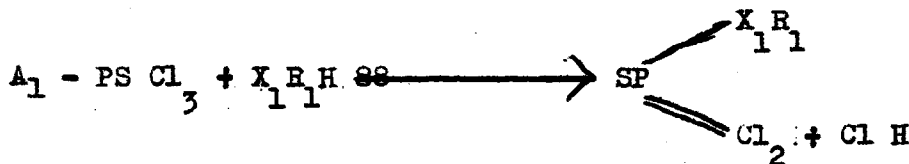
120



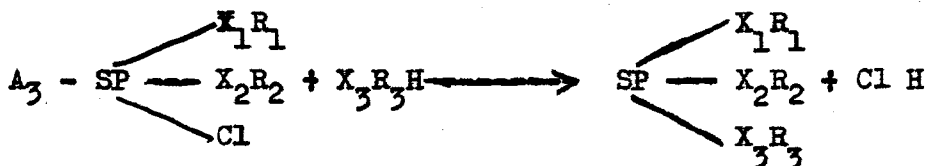
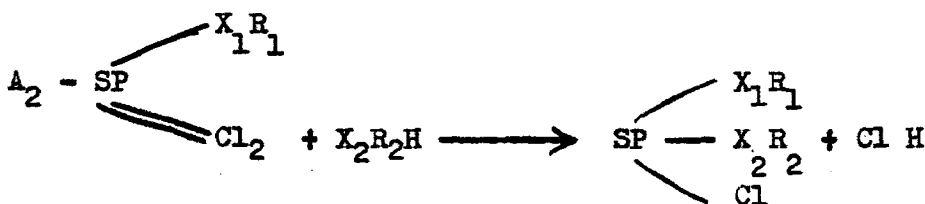
228244

caso de A pueden ser representadas esquemáticamente como si-  
gue:

125



130



135

Es pues igualmente posible conducir la reacción haciendo reaccionar en una primera etapa una molécula de PS Cl<sub>3</sub> con un equivalente-gramo de X<sub>1</sub> R<sub>1</sub> H, después de hacer reaccionar en una segunda etapa el producto obtenido con un equivalente-gramo de X<sub>2</sub>R<sub>2</sub>H, y en fin en una última etapa hacer reaccionar el producto así obtenido con un equivalente-gramo de X<sub>3</sub>R<sub>3</sub>H; siendo el mismo el resultado que si se hiciese reaccionar directamente una molécula de PS Cl<sub>3</sub> con 3 equivalentes-gramos de la mezcla correspondiente a las fórmulas X<sub>1</sub> R<sub>1</sub> H + X<sub>2</sub> R<sub>2</sub> H + X<sub>3</sub>R<sub>3</sub>H.

140

El procedimiento general de síntesis según la invención es el siguiente:

145

En un recipiente tal como, por ejemplo, en un matraz provisto de un agitador y eventualmente de un refrigerante a reflujo, se introduce de una parte uno o varios compuestos de la forma X X H o R X M, (R<sub>1</sub>X<sub>1</sub>H, R<sub>2</sub>X<sub>2</sub>H, R<sub>3</sub>X<sub>3</sub>H o R<sub>1</sub>X<sub>1</sub>M, R<sub>2</sub>X<sub>2</sub>M, R<sub>3</sub>X<sub>3</sub>M precedentemente definidos), y de otra parte el aceite

28 AD



228244

150 mineral o sintético inerte para con estos compuestos y del sulfocloruro de fósforo y que no dan emulsión con el agua (aceite que designaremos por  $H_m$ ), en proporciones respectivas tales que el aceite represente en peso 10 a 90% de la mezcla realizada.

155 En ciertos casos, cuando los compuestos utilizados de la forma  $R X M$  son solubles en el agua, sin peligro de descomposición, puede ser ventajoso operar en presencia del agua, siendo aquella utilizada en la proporción de 0,5 a 10 veces en peso la cantidad del compuesto  $R X M$ .

160 Agitándolo todo se lleva progresivamente la mezcla a una temperatura que llega de 60 a 180°C, después se añade poco a poco el sulfocloruro de fósforo en una proporción tal que la relación del número de moléculas de  $PS Cl_3$  y del número de equivalentes-gramos del compuesto o de las mezclas de compuestos de

165 la forma  $R X H$  y  $R X M$  no sea superior a 1/3 (siendo la relación 1/3 adoptada preferentemente). Durante la adición del  $PS Cl_3$  es inútil continuar el caldeamiento para mantener la temperatura deseada, ya que la reacción es exotérmica. Después de la adición del  $PS Cl_3$  el caldeamiento debe ser reanudado de

170 forma que se mantenga la temperatura entre 60 y 180°C durante alrededor de 2 a 8 horas siempre que se asegure una agitación suficiente, Cuando la mezcla reaccional contiene moléculas de la forma  $R X M$  se opera a la presión atmosférica, pero cuando la mezcla reaccional contiene moléculas de la forma  $R X H$ , se

175 realiza calentando después de la adición de  $PS Cl_3$ , un vacío progresivo pudiendo variar de 10 a 200 mm. de mercurio. Se detiene la reacción cuando la cantidad de  $HCl$  liberada corresponde a 95 a 99% del cloro teórico. El producto así obtenido es en seguida lavado con agua (3 a 5 lavados sucesivos con un mis



220244

180

mo volumen de agua) a fin de despojarlo de los últimos restos de ácido clorhídrico o de cloruros metálicos precedentemente mencionados que contiene en suspensión, después es decantado, secado, (por ejemplo, sobre tierra absorbente) y filtrado.

185

El procedimiento de fabricación según la invención, permite obtener así directamente aceites conteniendo de 10 a 90% de tiofosfatos orgánicos con un rendimiento de 90 a 98% con respecto al  $PS Cl_3$  utilizado. Estas soluciones son utilizables en concentración, pudiendo variar de 0,5 a 30% en los productos orgánicos y en particular en los aceites minerales y sintéticos.

190

Una de las ventajas principales del procedimiento de fabricación según la invención, reside en la utilización de aceites minerales o sintéticos que se desea usar como disolvente o diluyente en la reacción. Se puede además utilizar igualmente otros disolventes y diluyentes, tales como por ejemplo la bencina, el heptano, y en el caso de los alcoholfenatos alcalinos, diversas bases alvalinas. En todo caso, la utilización como diluyente o disolvente de los aceites minerales presenta un interés muy particular, por el hecho de que permite efectuar las reacciones en una gama muy extensa de temperaturas, y que no hay que temer como en el caso de utilizar disolventes usuales, la evaporación de aquéllos. De otra parte, el procedimiento de fabricación según la invención presenta sobre los otros procedimientos de síntesis de los tiofosfatos orgánicos la ventaja de evitar tener que efectuar la dilución de estos últimos en un medio de la misma naturaleza que su medio de utilización (aceites minerales y sintéticos) dilución que tiene por objeto facilitar la manutención y la conservación de estos productos. Escogiendo cuidadosamente la cantidad y la calidad del aceite mineral o sintético utilizado como diluyente en el procedimien-

195

200

205

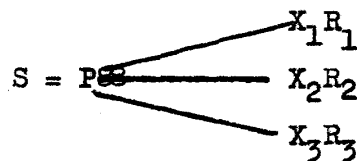


228244

210

to de fabricación según la invención se puede obtener directamente soluciones de tiofosfatos orgánicos que responden principalmente a las características de concentración y de viscosidad escogidas de antemano. La presente invención tiene igualmente por objeto, a título de productos nuevos los tiofosfatos orgánicos de fórmula general:

215



220

donde  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  representando cada uno sea un átomo de oxígeno, sea un átomo de azufre, y donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan cada uno un grupo orgánico escogido entre los siguientes:

225

1º.- Grupo alcoylo de cadena derecha o ramificada comprendiendo de 2 a 22 átomos de carbono, pudiendo ser sustituido por un halógeno.

2º.- Grupo alcoylo de cadena derecha o ramificada comprendiendo de 2 a 22 átomos de carbono, y por lo menos una función ester o éter-óxido.

230

3º.- Un grupo arilo constituido por una o varias cadenas alifáticas derechas o ramificadas, teniendo de 1 a 18 átomos de carbono, pudiendo comportar cada cadena una o varias funciones esteres.

235

4º.- Un grupo arilo sustituido a la vez por una o varias cadenas alifáticas derechas o ramificadas, teniendo de 1 a 18 átomos de carbono y por uno o varios átomos de halógenos.

Dos de estos radicales lo más pueden ser idénticos entre ellos, salvo en el caso de que los tres sean radicales de cadena derecha, procedentes de alcoholes primarios con número de



28 ABR 1938  
228244

átomos de carbono superior a 5:

240

Entre los productos nuevos según la invención, conviene citar principalmente, sin que esta lista pueda tener un carácter limitativo, los productos siguientes:

Tionofosfato de dietil 2 hexilo y de monobutilo.

Tionofosfato de distearilo y de monoetil 2 butilo.

245

Tionofosfato de monoetil 2 butilo, de monoetilo 2 hexilo y de monocetilo.

Tionofosfato de dietilo 2 butilo y de monolaurilo.

S etilo 2 hexilo O-O'diparacresilo ditiofosfato

Tionofosfato de dixilenilo y de paracresilo.

250

Tionofosfato de diparacresilo y de monocloroparacresilo.

Tiofosfato de dixilenilo y de monobutoxi etilo.

Tionofosfato de di(hidroxistearate de etilo 2 hexilo) y de paracresilo.

Tionofosfato de di 2 cloro etilo y de monoxilenilo.

255

Tionofosfato de dixilenilo y de monostearilo.

Tionofosfato de dixilenilo y de monobutilo.

Tionofosfato de dioctilcresilo y de monobutoxi etilo.

Tionofosfato de dioctilcresilo y de mono (monocloreectilcresilo)

Tionofosfato de tri n hexilo.

260

Tionofosfato de tri n octilo.

Tionofosfato de tri laurilo.

Tionofosfato de tri miristilo.

Tionofosfato de tri cetilo.

Tionofosfato de tri estearilo.

265

Entre los productos que pueden ser obtenidos por el procedimiento según la invención y que no reponen a la definición precedente de los productos nuevos se puede citar a título de ejemplo y sin que esta lista sea limitativa los



20  
228244



tionofosfatos siguientes:

270

Tionofosfato de tri etilo 2 hexilo

Tetratiofosfato de tri etilo 2 hexilo

Tionofosfato de tri paracresilo

" tri 2 cloroetilo

" tri 2 butoxietilo

275

" tri etil 2 butilo

" tri xilenilo

" trimonocloroparacresilo

Para ilustrar el procedimiento de fabricación según la invención, han sido realizadas las experiencias siguientes:

280

EJEMPLO 1º

FABRICACION DEL TRI-N-BUTILO

285

En un matraz de vidrio de un litro de capacidad, provisto de un dispositivo de agitación eficaz y de un refrigerante de reflujo, se introduce 200 gramos de un aceite mineral o sintético Hm y 233 gramos de alcohol butílico normal. A esta mezcla, fuertemente agitada y llevada a 100°C, se añade lentamente, (durante 45 minutos) 169,5 gramos de sulfocloruro de fósforo, después se realiza un vacío progresivo del orden de 30 a 100 mm. de mercurio. La temperatura ha sido llevada a las proximidades de 120 a 150°C, reduciendo la presión hasta 20 mm. de mercurio de forma que se mantenga el alcohol butílico no habiendo reaccionado a débil reflujo. Cuando el reflujo cesa, la reacción ha terminado. Su duración puede variar de 2 a 5 horas según el grado de vacío realizado y la temperatura.

290

295

A fin de determinar el grado de avance de la reacción, el ácido clorhídrico liberado ha sido recogido por chapoteo en una solución llamada de sosa. La reacción ha sido detenida



228244

300

da cuando se ha recogido una cantidad de ácido clorhídrico correspondiente a 98% del cloro teórico que proviene de  $PS Cl_3$ . El contenido del matraz ha sido entonces lavado dos veces con 400 cc. de agua, decantado sobre una columna de tierra absorbente de 5 cm. de altura, y filtrado. Se ha recogido así 478 grs. de solución, lo que corresponde a un rendimiento de 97%. El producto obtenido contiene 6'0% de fósforo y 6'16% de azufre, lo que corresponde a un rendimiento en tionofosfato de tri n butilo de 95% del rendimiento teórico con respecto al  $PS Cl_3$  utilizado.

305

EJEMPLO 2º

310

FABRICACION DEL TIONOFOSFATO DE TRI ETILO 2 HEXILO

En un matraz de 1,5 litros, provisto de un agitador y de un refrigerante de reflujo, se hace reaccionar agitando 69 gramos de sodio y 430 gramos de etilo 2 hexanol 1. El producto de la reacción es entonces llevado progresivamente hasta una temperatura de 180°C, que se mantiene durante dos horas, después de 210°C hasta la disolución del sodio, sea aproximadamente durante dos horas añ.

315

Manteniendo continuamente la agitación, se deja descender de nuevo la temperatura hasta 150°C, después se añade 500 gramos de aceite  $H_m$ . Se obtiene así una suspensión de alcoholato en el aceite  $H_m$  (cuya temperatura desciende a las proximidades de 70 a 80°C) a la cual se añade a continuación progresivamente 169,5 gramos de  $PS Cl_3$  de manera que se evite que la temperatura no sobrepase los 100°C (la adición del  $PS Cl_3$  dura entonces aproximadamente dos horas), temperatura que se mantiene durante dos horas suplementarias por medio de un caldeamiento exterior. Se enfría en seguida en la temperatura ambiente, después se lava el producto obtenido cinco veces por medio de 500 cc. de agua cada vez. Después de la decantación y filtra-

320

325



28  
228244

330 do de la solución sobre una columna de tierra absorbente de  
5 cm. de altura, se recoge 970 gramos, de solución, lo que co-  
rresponde a un rendimiento másico de 98% del rendimiento teóri-  
co. El producto así obtenido contiene 3,01% de fósforo, lo que  
335 corresponde a un rendimiento en tionofosfato de tri etilo 2 he-  
xilo de 96% del rendimiento teórico con relación al  $PS Cl_3$  uti-  
lizado.

EJEMPLO 3º

FABRICACION DEL TIONOFOSFATO DE TRI PARACRESILO

340 En el aparato descrito en el ejemplo 1, se introduce 162  
gramos, de paracresol, 234 gramos de una solución de sosa al  
30% y 400 gramos de aceite  $H_m$ . Agitándola fuertemente, se lle-  
va la mezcla a 80°C aproximadamente, después se introduce pro-  
gresivamente 85 gramos de  $PS Cl_3$ , manteniendo la temperatura  
345 del matraz entre 80°C y 100°C. (La duración de la adición del  
 $PS Cl_3$  es del orden de 15 a 30 minutos). Se añade a continua-  
ción durante dos horas la mezcla reaccional a una temperatura  
de 100°C. Esta es entonces enfriada, lavada una vez con 300  
cc. de una solución de sosa a 5% para eliminar el paracresol  
no habiendo reaccionado, después tres veces con 500 cc. de  
350 agua cada vez. Después de la decantación y el filtrado sobre  
una columna de tierra absorbente de 5 cm. de altura, se obtie-  
ne 545 gramos de solución (rendimiento másico de 92%), que con-  
tiene:

2,39% de fósforo y

2,46% de azufre

355 lo que corresponde a un rendimiento en tionofosfato de tri pa-  
racresilo de 91% del rendimiento teórico con relación al  $PS$   
 $Cl_3$  utilizado.

EJEMPLO 4º



223244

360

FABRICACION DEL TETRA TIOFOSFATO DE TRI ETILO 2 HEXILO

365

370

375

380

En el aparato descrito en la ejemplo 1, se introduce 126 gramos de etilo 2 hexanetiolo 1, 156 gramos de una solución de sosa al 30% y 200 gramos de aceite H<sub>m</sub>. Agitándola fuertemente, se lleva la mezcla a 60°C aproximadamente, después se introduce progresivamente 56,5 gramos de PS Cl<sub>3</sub>, manteniendo la temperatura entre 60°C y 80°C. (La adición del PS Cl<sub>3</sub> dura una media hora aproximadamente). Se agita a continuación durante dos horas la mezcla reaccional a una temperatura de 90°C. Es entonces aquella enfriada a la temperatura ambiente, lavada tres veces con 200 cc. de una solución de sosa al 5%, para eliminar bajo forma de suspensión el mercaptan que no haya reaccionado, después se lava de nuevo tres veces con 300 cc. de agua. Después de la decantación y del filtrado sobre una columna de tierra absorbente de 5 cm. de altura se obtiene 348 gramos de solución ( lo que corresponde a un rendimiento másico de 95%).

El producto obtenido contiene 2,62% de fósforo, lo que corresponde a un rendimiento en tetratíofosfato de tri etilo 2 hexilo de 93% del rendimiento teórico con relación al PS Cl<sub>3</sub> utilizado.

EJEMPLO 5º

FABRICACION DEL TIONOFOSFATO DE TRI 2 CLORO ETILO

385

En el aparato descrito en el ejemplo 1, se introduce 200 gramos de aceite H<sub>m</sub> y 245 gramos de 2 cloro etanol. La mezcla es en seguida fuertemente agitada y llevada a 80°C, y se introduce progresivamente 169,5 gramos de PS Cl<sub>3</sub> en una media hora, después se realiza un vacío progresivo de 200 mm. de mercurio y se eleva la temperatura hasta 110-130°C, disminuyendo la presión hasta 20 mm. de forma que se mantenga el 2



228244

390

cloro etanol en reflujo. Cuando el reflujo se detiene, la reacción ha terminado. (La operación dura de 4 a 6 horas). La mezcla reaccional es entonces lavada tres veces con 300 cc. de agua decantada sobre una columna de tierra absorbente de algunos centímetros de altura y filtrada. Se recoge así 485 gramos de solución (lo que corresponde a un rendimiento másico de 96%).

395

El producto obtenido contiene 6,02% de fósforo, lo que corresponde a un rendimiento en tionofosfato de tri 2 cloro etilo de 98% del rendimiento teórico con relación al  $PS Cl_3$  utilizado.

400

EJEMPLO 6º

FABRICACION DEL TIONOFOSFATO DE TRI 2 BUTOXIETILO

405

Se procede, como para el ejemplo 1, mezclando 200 gramos de aceite  $H_m$  y 370 gramos de butilglicol a 90°C, y se añade lentamente 169,5 gramos de  $PS Cl_3$  (durante 30 minutos) después de realiza progresivamente en 15 minutos un vacío de 200 mm. de mercurio y se lleva la temperatura a 120-140°C, reduciendo la presión hasta 20 mm. de mercurio. La duración de la reacción es de 5 a 8 horas. Siendo además el procedimiento el mismo que el descrito en el ejemplo 1, se recoge 592 gramos de solución (rendimiento másico de 94%) que contiene 4,87% de fósforo (rendimiento en tionofosfato de tri 2 butoxietilo de 97% con respecto al  $PS Cl_3$  utilizado).

410

EJEMPLO 7º

FABRICACION DEL TIONOFOSFATO DE TREHIDROXISTEARATE DE ETILO 2 HEXILO

415

Se procede como para el ejemplo 1, mezclando 200 gramos de aceite  $H_m$  y 432 gramos de hidroxistearate de etilo 2 hexilo a 100°C y se añaden lentamente durante 15 minutos 56,5 gramos de  $PS Cl_3$ , después se realiza progresivamente en 15 minutos

28 ABR



228244

420 un vacío de 100 mm. de mercurio y se lleva la temperatura a 160-180°C, disminuyendo la presión hasta 12 mm. de mercurio. Siendo el procedimiento, por lo demás, el mismo que el descrito en el ejemplo 1, se recoge al fin de la reacción (que dura 8 horas) 640 gramos de solución (rendimiento másico de 98%)

425 conteniendo 1,57% de fósforo (sea un rendimiento en tionofosfato de tri hidroxistearate de etilo 2 hexilo de 99% con relación al PS Cl<sub>3</sub> utilizado).

EJEMPLO 8º

FABRICACION DEL TIONOFOSFATO DE TRI ETILO 2 BUTILO

430 Se procede como para el ejemplo 2, mezclando 69 gramos de sodio a 330 gramos de etilo 2 butanol, siendo llevada la temperatura a 170°C y mantenida a este nivel durante 2 a 4 horas. Después de haber dejado la temperatura descender de nuevo hasta 150°C, se añade 500 gramos de aceite H<sub>m</sub>. Habiendo

435 caído entonces la temperatura de la mezcla a 70-80°C, se añade poco a poco 169,5 gramos de PS Cl<sub>3</sub>, de forma que se evite que la temperatura sobrepase 100°C (la adición de PS Cl<sub>3</sub> dura entonces alrededor de dos horas) temperatura que se mantiene durante 2 horas suplementarias. Siendo, por lo demás, el procedimiento, el mismo que el descrito en el ejemplo 2, se recoge

440 863 gramos de solución (rendimiento másico de 97%) que contiene 3,34% de fósforo (rendimiento en tionofosfato de tri etilo 2 butilo de 96% con relación al PS Cl<sub>3</sub> utilizado).

EJEMPLO 9º

FABRICACION DEL TIONOFOSFATO DE TRI LAURILO

445 Se procede como para el ejemplo 2, mezclando 69 gramos de sodio a 600 gramos de alcohol láurico, siendo llevada la temperatura a 210°C, después mantenida durante 2 a 4 horas. Después de haber dejado la temperatura descender de nuevo



244

450 hasta 150°C se añade 500 gramos de aceite H<sub>m</sub>. Habiendo caído entonces la temperatura de la mezcla a 70-80°C se añade poco a poco 169,5 gramos de PS Cl<sub>3</sub> de forma que se evite que la temperatura sobrepase 100°C (la adición de PS Cl<sub>3</sub> dura entonces alrededor de 2 horas), temperatura que se mantiene durante dos horas suplementarias. Siendo, por lo demás, el procedimiento el mismo que el descrito en el ejemplo 2, se recoge 1140 gramos de solución (rendimiento másico del 98%) que contiene 2,56% de fósforo (rendimiento en tionofosfato de tri lano rilo de 96% con relación al PS Cl<sub>3</sub> utilizado).

460 EJEMPLO 10<sup>o</sup>

FABRICACION DEL TIONOFOSFATO DE TRIXILENIO

Se procede como para el ejemplo 3, mezclando 183 gramos de xilenol en 234 gramos de una solución de sosa al 30% y en 400 gramos de aceite H<sub>m</sub>, siendo llevada la temperatura a 80°C después se añade lentamente 85 gramos de PS Cl<sub>3</sub>, manteniendo la temperatura entre 90 y 110°C (la adición del PS Cl<sub>3</sub> es así efectuada en 20 minutos). Se agita seguidamente la mezcla reaccional durante dos horas a una temperatura de 120°C. Siendo la continuación del proceso idéntica a la descrita en el ejemplo 3, se obtiene 570 gramos de solución (rendimiento másico de 93%) conteniendo 2,28% de fósforo (rendimiento en tionofosfato de trixilenilo de 90% con relación al PS Cl<sub>3</sub> utilizado).

475 EJEMPLO 11<sup>o</sup>

FABRICACION DEL TIONOFOSFATO DE TRI MONOCLOROPARACRESILO

Se procede como para el ejemplo 3 mezclando 214 gramos de clorocresol en 234 gramos de una solución de sosa al 30% y en 400 gramos de aceite H<sub>m</sub>, siendo llevada la temperatura a 80°C, después se añade lentamente 85 gramos de PS Cl<sub>3</sub> man-



228244

480 teniendo la temperatura entre 90 y 110°C (la adición de PS Cl<sub>3</sub>  
es así efectuada en 20 minutos). Se agita seguidamente la mez-  
cla reaccional durante dos horas a una temperatura de 120°C.  
Siendo idéntica la continuación del proceso a la descrita en el  
ejemplo 3, se obtiene 592 gramos de solución (rendimiento mási-  
485 co de 92%) conteniendo 2,19% de fósforo (rendimiento en tío-  
nofosfato de tri monocloroparacresilo de 91% con respecto al  
PS Cl<sub>3</sub> utilizado).

EJEMPLO 12\*

FABRICACION DEL TIONOFOSFATO DE DIETILO 2 BUTILO Y DE MONOLAU-  
490 RILO/

Se procede como para el ejemplo 2 mezclando 69 gramos de  
sodio en 210 gramos de etilo 2 butanol y 195 gramos de alcohol  
láurico, siendo llevada la temperatura a 180-200°C y manteni-  
da a este nivel durante 2 a 4 horas. Después de haber dejado  
495 la temperatura descender de nuevo hasta 150°C se añade 500 gra-  
mos de aceite H<sub>m</sub>. La temperatura de la mezcla, habiendo caído  
entonces a 70-80°C, se añade poco a poco 169,5 gramos de PS  
Cl<sub>3</sub> de forma que se evite que la temperatura sobrepase 100°C  
(la adición de PS Cl<sub>3</sub> dura entonces alrededor de 2 horas) tem-  
500 peratura que se mantiene durante dos horas suplementarias,  
Siendo el procedimiento, por lo demás, el mismo que el descri-  
to en el ejemplo 2, se recoge 945 gramos de solución (rendi-  
miento máxico de 98%), que contiene 3,04% de fósforo (rendi-  
miento en tionofosfato de dietilo 2 butilo y de monolaurilo  
de 95% con respecto al PS Cl<sub>3</sub> utilizado).  
505

EJEMPLO 13\*

FABRICACION DEL TIONOFOSFATO DE DIXILENILO Y DE MONOBUTILO

En un matraz de vidrio de una capacidad de 2 litros, se  
introduce 255 gramos de una mezcla de xilenoles isómeros, 79

28 ABR.  
228244



510

gramos, de alcohol butílico normal, 468 gramos de una solución de sosa al 30% y 800 gramos de aceite H<sub>m</sub>. Agitándola fuertemente, se lleva la mezcla a 80°C aproximadamente, después se introduce progresivamente 169,5 gramos de PS Cl<sub>3</sub> (en 15 a 30 minutos). Se agita a continuación durante dos horas la mezcla reaccional a una temperatura de 100°C. Esta es entonces enfriada, lavada una vez con 300 cc. de una solución de sosa al 5% para eliminar los xilenoles y el alcohol butílico que no haya reaccionado, después tres veces con 500 cc. de agua cada vez. Después de la denantación y el filtrado sobre una columna de tierra absorbente de 5 cm. de altura, se obtiene 1135 gramos de solución (rendimiento másico del 95%) conteniendo 2,49% de fósforo, lo que corresponde a un rendimiento en tionofosfato de dixilenilo y de monobutilo de 96% con respecto al PS Cl<sub>3</sub> utilizado.

515

520

525

EJEMPLO 14<sup>o</sup>

TIONOFOSFATO DE DIOCTILCRESILO Y DE MONOBUTOXIESILO

53a0

En un matraz de cristal de una capacidad de dos litros se introduce 450 gramos de dioctilcreosol de comercio, 125 gramos de butil glicol, 468 gramos de una solución de sosa al 30% y 800 gramos de aceite H<sub>m</sub>. Siendo, por lo demás, el procedimiento idéntico al descrito en el ejemplo 13, se obtiene 1360 gramos de solución (rendimiento másico del 94%) conteniendo 2% de fósforo, lo que corresponde a un rendimiento en tionofosfato de dioctilcresilo y de monobutoxi etilo de 93% con respecto al PS Cl<sub>3</sub> utilizado.

535

Las soluciones en los aceites minerales de los tionofosfatos orgánicos preparados con arreglo al procedimiento según la invención, que ilustran los ejemplos precedentes, presentan un interés muy particular para asegurar la protección contra la corrosión química de todo metal, encontrándose en contacto con sustancias orgánicas en las cuales son solubles las soluciones

540

28 APR 1953  
228244



de tiofosfatos orgánicos. Entre estas sustancias orgánicas co-  
rrosivas por su misma naturaleza, del hecho de su preparación  
o de sus condiciones de empleo, se encuentran principalmente  
los aceites minerales y sintéticos.

545

Los ensayos comparativos efectuados respectivamente sobre  
aceites conteniendo antioxidantes del comercio, y sobre aceites  
adicionales de tiofosfatos orgánicos, han permitido poner a luz  
de forma precisa las cualidades de aditivos antioxidantes anti-  
corrosivos y de extrema presión de los tiofosfatos orgánicos.

550

Entre los diferentes métodos de ensayo de los anticorrosi-  
vos y antioxidantes se ha retenido sensiblemente aquel conocido  
bajo el nombre de "Sunbury beaker corrosion test", cuyas condi-  
ciones son las siguientes:

555

Se sumerge una lámina de plomo lisa, fija en el extremo  
de un agitador, en 500 cc. de aceite de ensayo, calentado a  
160°C, en presencia de una espiral de cobre liso, y se hace gi-  
rar el agitador a 600 vueltas por minuto, durante 12 horas,  
observando durante las dos horas las variaciones de peso de la  
lámina de plomo y de la espiral de cobre, que se reemplaza ca-  
da vez por señales nuevas.

560

Los ensayos de los aditivos según la invención han sido  
efectuados sobre soluciones de tiofosfatos orgánicos en un acei-  
te base H<sub>m</sub>, teniendo principalmente las características siguien-  
tes:

565

20	Viscosidad a 100°F	153 cst
d	= 0,905	
4	210°F	11,1 cst
Indice de acidez	0,1	

A título de elemento comparativo en los ensayos, han sido  
igualmente realizados con el mismo aceite H<sub>m</sub> conteniendo en so-



28  
228244

570

lución 2% de un medio antioxidante del comercio.

Los resultados de estos ensayos son indicados por la tabla siguiente:

Pérdidas de peso en mgr. por cm<sup>2</sup>  
después de 12 horas de ensayo

575

	<u>Placa de plomo</u>	<u>Hilo de cobre</u>
Aceite Hm	4,83	0,19
Aceite Hm + 0,25% de tionofosfato de trietilo 2 hexilo	2,10	0,22
580 Aceite Hm + 0,5% de tionofosfato de trietilo 2 hexilo	2,02	0,30
Aceite Hm + 1% de tionofosfato de trietilo 2 hexilo	0,56	0,26
585 Aceite Hm + 2% de medio antioxidante del comercio	0,95	5,55
Aceite Hm + 0,25% de tionofosfato de triparacresilo	2,35	0,13
Aceite Hm + 0,5% de tionofosfato de triparacresilo	2,08	0,11

590

De otros ensayos comparativos han sido igualmente efectuados sobre motor PETER, utilizando en primer lugar un aceite lubricante del comercio, Hc, cuyas características principales son las siguientes:

	Viscosidad a 100°F	142 cst
595	" 210°F	10,4 "
	Indice de viscosidad	41
	Indice de ácido	0,01

600

después efectuando un nuevo ensayo con el mismo aceite en el cual han sido adicionados 0,6% de tionofosfato de trietilo 2 hexilo.

Estos ensayos comparativos han sido efectuados en las mismas condiciones, a saber:

Duración del ensayo: 64 horas

28  
228244



Régimen del motor 1540 vueltas/ minuto

605

Potencia: 3,6 ch.

Temperatura a la salida del fluido de enfriamiento : 100°C

Temperatura del aceite de cárter : 130°C

610

Al fin del ensayo el motor ha sido desmontado y se ha atribuído a cada uno de los elementos del pistón una cotización de mérito que va de 0 a 10 en función de su estado de limpieza. Una cotización de mérito ha sido igualmente determinada para el engomado de los segmentos.

Estos diversos resultados comparativos son reproducidos en la tabla que sigue:

615

Mérito medio después del funcionamiento con el aceite Hc.

Mérito medio después del funcionamiento con aceite Hc + 0,6% de tiónofosfato de trietilo 2 hexilo

620

	Espiés:		Después:	
	<u>32 horas</u>	<u>64 horas</u>	<u>32 horas</u>	<u>64 horas</u>
<u>Pistón</u>				
Lados	6 3/4	5 1/4	8 3/4	7 1/4
Fondo	6 1/2	6	8 1/2	6 3/4
Segmento raspador	9	8	9	8
<u>Engomado de los segmentos</u>	10	10	10	10

625

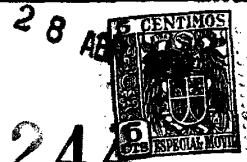
630

Los resultados de esta tabla muestran que una ganancia apreciable en el rendimiento de los lados y del fondo del pistón, es obtenida por la utilización como aditivo del tiónofosfato de trietilo 2 hexilo.

635

En fin, las cualidades de extrema presión de los tiónofosfatos orgánicos utilizados como aditivos según la invención, han sido puestos a luz por ensayos efectuados en la máquina de cuatro traviesas (descrita por Boerlage en la revista "Engineering" de 14 de Julio de 1.933).

Estos ensayos han sido realizados sobre soluciones de tío



22824

640 fosfatos orgánicos en unaceite base H<sub>b</sub> (S.A.E.90) que tiene principalmente las características siguientes:

d <sup>20</sup> = 0,892  
4

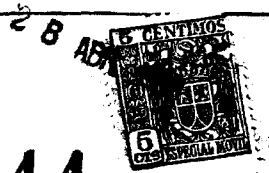
645 Viscosidad a 100°F = 215 cst  
" 210°F = 17,7 "  
Indice de viscosidad = 98

Los principales resultados de estos ensayos sen recapitu lados en la tabla siguiente:

			Coeficiente de frotación					
	Carga apli cada en Kg	Plazo del des gaste en se co	Dura ción del des gaste en se co	Antes del des gaste	Des pués del des gaste. Máxi mo	Diáme tro de impron ta en mm.		
655	Aceite H <sub>b</sub> + 3% de tionofosfato de trietilo 2 hexilo	140	16	11	0,08	0,14	0,05	0,8
		150	8,4	4,6	0,08	0,62	0,08	2,6
		160	2,2	4,8	0,08	0,62	0,06	2,8
660	Aceite H <sub>b</sub> + 3% de tetratationofosfato de trietilo 2 hexilo	130	8,1	11,4	0,09	0,13	0,06	0,69
		140	9,8	7,2	0,08	0,14	0,06	0,76
		150	1,2	4,5	0,08	0,36	0,09	1,65
665	Aceite H <sub>b</sub>	70	28,5	10,5	0,09	0,44	0,06	1,90
		80	18,0	13,0	0,09	0,46	0,08	2,15
		90	3,5	9,5	0,08	0,45	0,07	2,30
		100	0,4	6,6	0,09	0,47	0,08	2,35
		110	0,2	5,8	0,09	0,54	0,08	2,55

670 Los resultados de esta tabla hacen netamente resaltar las cualidades de extrema presión de los tiofosfatos orgánicos utilizados como aditivos según la invención. Es así que se constata que la adición del 3% de tionofosfato de trietilo 2 hexilo permite, por ejemplo, hacer pasar la carga de 100 a 160 kgs., aumentando el plazo de desgaste de 0,4 a 2,2 segundos, y reduciendo la duración del desgaste de 6,6 a 4,8 segundos.

Debido a sus propiedades antioxidantes, anticorrosivas, de



228244

675

extrema presión y contra-desgaste, los tiofosfatos orgánicos pueden ser ventajosamente utilizados según la invención en mezcla con otros productos que los aceites minerales y sintéticos, y principalmente con:

680

Los cuerpos grasos y productos derivados

Las ceras líquidas y sólidas

Las ceras microcristalinas

Las grasas consistentes simples o mixtas a base de productos naturales o sintéticos

685

Los aceite especiales, tales como, por ejemplo, los que se emplean para los comandos hidráulicos, los frenos, etc.

Los aceites aislantes naturales y sintéticos

Los aceites para turbinas

Las vaselinas industriales

Las parafinas y parafinas cloradas

690

Las naftalinas cloradas

Los cauchos naturales y sintéticos

Los elastómeros diversos

Los eftalatos de glicerina, etc.,

695

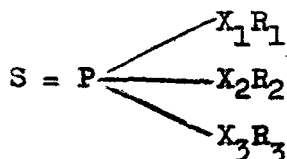
y de una manera general todas las resinas y materias plásticas.

R E I V I N D I C A C I O N E S

En resumen: La Patente de Invención que se solicita, re caerá sobre las Reivindicaciones que siguen:

700

1ª.- UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE TIOFOSFATOS ORGANICOS, caracterizado porque corresponde a la fórmula



donde  $X_1$   $X_2$  y  $X_3$  representan cada uno un átomo de oxígeno o



228244

705

de azufre y donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan cada uno un grupo orgánico escogido entre los siguientes:

710

a) Grupo alcoylo de cadena derecha o ramificada que comprende de 2 a 22 átomos de carbono, pudiendo ser sustituido por halógenos.

715

b) Grupo alcoylo de cadena derecha o ramificada que comprende de 2 a 22 átomos de carbono, y al menos una función ester o una función éter-óxido.

c) Un grupo arilo sustituido por una o varias cadenas alifáticas derechas o ramificadas, teniendo de 1 a 18 átomos de carbono, pudiendo comportar cada cadena una o varias funciones esteres.

720

d) Un grupo arilo sustituido a la vez por una o varias cadenas alifáticas derechas o ramificadas teniendo de 1 a 18 átomos de carbono y por uno o varios átomos de halógenos.

725

Este procedimiento consiste principalmente en hacer reaccionar un compuesto o una mezcla de compuestos de la forma  $R X H$  o  $R X M$  ( $R_1 X_1 H$ ,  $R_2 X_2 H$ ,  $R_3 X_3 H$ , o  $R_1 X_1 M$ ,  $R_2 X_2 M$ ,  $R_3 X_3 M$ ) incorporada a un aceite mineral o sintético inerte a la vez para con estos últimos compuestos y para el sulfocloruro de fósforo, según proporciones tales que el aceite represente 10 a 90% de la mezcla realizada y eventualmente en presencia de agua, con proporción tal con el  $PS Cl_3$  que la relación del número de moléculas de  $PS Cl_3$  con el número de equivalentes-gramo del compuesto o de la mezcla de compuestos, no sea superior a  $1/3$ , estando conducida la reacción, a una temperatura que puede ir de 60 a 180°C bajo la presión atmosférica, cuando la mezcla reaccional contiene moléculas de la forma  $RXM$ , y bajo vacío de 10 a 200 mm. de mercurio.

730



228244

735

rio, cuando la mezcla reaccional contiene moléculas de la forma RXH.

740

2<sup>a</sup>.- UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE TIOFOSFATOS ORGANICOS, caracterizado porque en él la lubricación consiste en aplicar sobre las piezas a lubricar un aceite mineral o sintético que contiene de 0,2 a 10% de uno de los tionofosfatos definidos en la reivindicación primera.

3<sup>a</sup>.- Se reivindica por último, como obeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE TIOFOSFATOS ORGANICOS".

745

Todo conforme queda descrito en la presente memoria que consta de veintiséis páginas escritas a máquina.

Madrid, 28 de Abril 1.956

ALFONSO UNGRIA