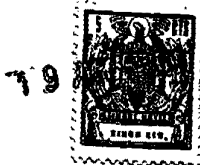


3 03 611

303611



PATENTE DE INVENCIÓN
por 20 años

por "Un método para la preparación de compuestos de molib-
deno que tienen utilidad como lubricantes y como aditivos
de éstos" - - - - -

a favor de THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de na-
cionalidad británica, domiciliada en: Britannic House,
Finsbury Circus, LONDON, E.C.2. (Gran Bretaña).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente memoria descriptiva corresponde a una
patente de invención destinada a proteger la propiedad y
la explotación exclusiva de un método para la preparación
de compuestos de molibdeno que tienen utilidad como lu-
5 bricantes y como aditivos de éstos, así como de composi-
ciones lubricantes conteniendo tales compuestos.

Aunque el disulfuro de molibdeno (MoS_2) se comporta
como un producto lubricante sólido (es decir sin líquido
lubricante), los aceites lubricantes que contienen disulfuro
10 de molibdeno finamente dividido en suspensión muestran po-

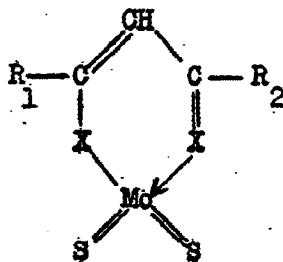


cas ventajas bajo las condiciones normales sobre los aceites base. Esto puede ser debido al hecho de que el disulfuro de molibdeno es insoluble en los aceites minerales o ésteres.

5 Compuestos solubles en el aceite que contienen molibdeno y azufre se han propuesto como aditivos para mejorar las propiedades lubricantes. Ejemplos de tales compuestos solubles en el aceite son ciertos alquil xantatos de molibdeno y dialquilditiofosfatos de molibdeno. Tales compuestos parecen descomponerse a elevadas temperaturas y presiones encontradas bajo tensiones friccionales con la deposición de compuestos que contienen molibdeno, azufre y, generalmente, oxígeno, por ejemplo (MoOS_2 y MoO_2S). Las propiedades del sólido lubricante de estos últimos compuestos no son como las del disulfuro de molibdeno.

10 Los compuestos de molibdeno preparados por el método de la invención son solubles en los aceites lubricantes minerales y sintéticos y mejoran las propiedades de conducción de carga o de antidesgaste de tales aceites.

20 Unos de dichos compuestos preparados según la invención comprenden la fórmula



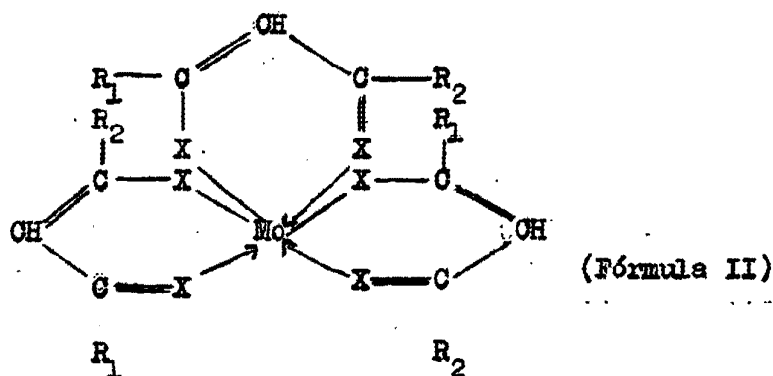
(Fórmula I)



5 en la cual R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o distintos, son grupos alquilo, alqueni-
 los, o alquini-
 los de preferen-
 cia teniendo 1-20 átomos de carbono y los X son átomo
 de oxígeno. Cuando R_1 y/o R_2 son grupos alqueni-
 lo, al grupo o grupos puede contener más de un múltiple
 grado de afinidad.

10 De preferencia no obstante, R_1 y R_2 son grupos alqui-
 los, en especial grupos alquilo-
 los de cadenas ramificadas.
 No obstante la invención comprende también los productos
 que consisten en mezclas de distintos compuestos de acuer-
 do con la fórmula I.

El método de preparación de compuestos de molibdeno
 de la presente invención de fórmula I consiste en hacer
 reaccionar un compuesto, de la fórmula



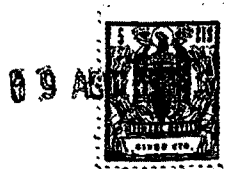
15 donde las X son átomos de oxígeno o azufre, siendo a lo
 menos una de las X en cada anillo un átomo de oxígeno, y
 R_1 y R_2 tienen los valores establecidos previamente, con
 azufre, en una atmósfera inerte y de preferencia en un di-
 solvente, por ejemplo dicetona, mostrada quelatada en la
 20 fórmula I, y a elevada temperatura, por ejemplo 100-200
 grados centígrados. Los compuestos de la fórmula II son co-



nocidos y obtenibles en el comercio. La dicetona producida como un subproducto de la reacción puede ser recuperada para volverla a usar, por ejemplo por destilación.

5 Pueden prepararse también por el método de la invención compuestos de la fórmula I haciendo reaccionar el hexacarbonylo de molibdeno con azufre y una dicetona o monotiodicetona de fórmula $R_1C(X)CH_2C(X)R_2$ donde X, R_1 y R_2 tienen los valores establecidos previamente para la fórmula I. Este método de preparación tiene la ventaja sobre el método
10 de preparación antes expuesto que evita el empleo de los compuestos sensibles al aire de la fórmula II y las mezclas de reacción generan su particular atmósfera inerte de monóxido de carbono.

Según otro aspecto de la invención se prepara una composición lubricante que consiste esencialmente de una mezcla
15 de un aceite lubricante, que puede ser mineral o sintético, y un compuesto de molibdeno de la fórmula I. Para la mayor parte de aplicaciones, por ejemplo para emplear como lubricante de máquinas y engranajes, solamente una pequeña proporción, por ejemplo 0.1-5 por cien en peso de la composición, del compuesto de molibdeno será necesaria en la
20 mezcla para conferir una mejora en las propiedades de conducción de carga o de antidesgaste en los aceites lubricantes. La cantidad de compuesto de molibdeno que puede ser disuelta en el aceite lubricante dependerá primeramente de
25 la naturaleza de los grupos alquilo R y por supuesto que la composición puede contener en suspensión lo mismo que disuelto el compuesto de molibdeno de la fórmula I. En el empleo de una composición lubricante tal, el compuesto de mo-



libdeno disuelto se convertirá gradualmente en disulfuro de molibdeno y otros compuestos y al mismo tiempo una cantidad correspondiente del material no disuelto será disuelto.

5 Preparaciones efectivas de un número de compuestos de acuerdo con la invención serán ahora descritas a título de ejemplo solamente.

Ejemplo 1

10 Cantidades muestra de acetilacetato de ditiomolibdeno fueron preparadas por cada uno de los dos sistemas de preparación del método de la invención y sus detalles son dados a continuación como Método 1 y Método 2.

Método 1

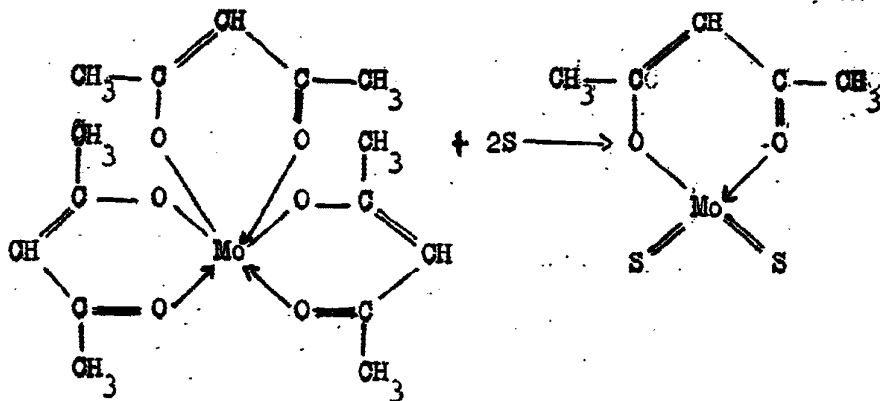
15 Una mezcla de triacetilacetato de molibdeno (3.93 gramos) preparada por el método de Larson & Moore (J. Inorg. Chem. 1, 856, 1929), acetilacetona (25 mililitros) y azufre sublimado (0.64 gramos), fué agitada y refluada en una atmósfera inerte durante 5 horas. La mezcla negra fué librada del disolvente por destilación al vacío y el residuo dispersado en benceno. El sólido negro fué filtrado y separado, lavado
20 con benceno y secado en el vacío.

El rendimiento fué de 1.7 gramos.

El producto recuperado será seguidamente referido como ML.

La reacción del Método 1 puede representarse así:

000011

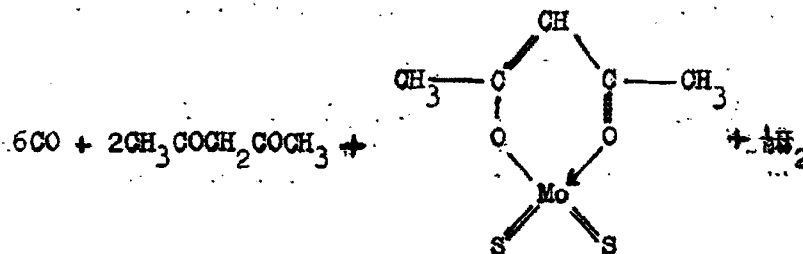
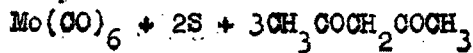


Método 2

Una mezcla de hexacarbonilo de molibdeno (5 gramos),
 azufre sublimado (1.22 gramos) y acetilacetona (25 mililitros,
 o sea cerca de 200 por cien en exceso como un disolvente de reacción) fué lentamente agitada y hervida bajo
 5 reflujo durante 6 horas, hasta que el desarrollo de gas hubo cesado. El producto sólido negro fué recogido por filtración, lavado con un poco de benceno y secado al vacío. El rendimiento fué 5.4 gramos.

El análisis del producto recuperado dió: C, 19.04;
 10 H, 2.45; Mo, 40.7; S, 22.4 por cien $C_5H_7MoO_2S_2$ requeridos: C, 23.2; H, 2.72; Mo, 28.5; S, 24.7 por cien.

La reacción del Método 2 puede ser representada así:



El producto M1 fué mezclado en un aceite de lubricación mineral refinado SAE 90 a 1 por cien en peso de con-

303611



centración y las propiedades de conducción de carga y de antidesgaste de la composición y del aceite base sin MI fueron valoradas por la conocida prueba de las 4 bolas, siendo el resultado como sigue:

T A B L A 1

Mediciones	Aceite base SAE 90	Aceite base + 1 por cien en peso de MI
Carga medio Hertzia (kg)	23	31.3
Carga 2ª segundos de retraso (kg)	80	104
Carga de soldadura (kg)	140	200

E J E M P L O 2

5 Una cantidad de muestra de estearoilacetato de ditiomolibdenilo fué preparada por el método dicetona/hexacarbonilo de acuerdo con la invención de la manera siguiente.

10 Una mezcla de hexacarbonilo de molibdeno (2.64 gramos y estearoilacetona (20 gramos) fué calentada a 160-170 grados centígrados durante 48 horas hasta que el desarrollo de monóxido de carbono se detuvo apreciablemente. Se añadió azufre (0.64 gramos) y la mezcla fué calentada a 150-160 grados centígrados durante unas adicionales 15 horas. El exceso de dicetona fué separada por destilación al vacío, dejando un residuo sólido negro de estearoilacetato de ditiomolibdenilo (aditivo M₂).



Suficiente producto fué dispersado en benceno y adicio-
cionado a un aceite mineral refinado SAE 90 (como el em-
pleado en el ejemplo 1) para dar, después de separar el
benceno por calentamiento bajo vacío, un 1 por cien en pe-
so de mezcla. Las propiedades de conducción de carga y de
antidesgaste de la mezcla fueron valoradas por la prueba
de las 4 bolas, y los resultados se dan en la Tabla 2 si-
guiente.

Ejemplo 3

Una cantidad de muestra de lauroilo-pivaloilo-metana-
to de ditiomolibdenilo fué preparada por el método diceto-
na/hexacarbonilo de acuerdo con la invención de la mane-
ra siguiente:

Una mezcla de hexacarbonilo de molibdeno (2.64 gramos)
y lauroilo-pivaloilo-metano (17,4 gramos, 20 mililitros)
fué calentada a 160-170 grados centígrados durante 48 ho-
ras. Se añadió azufre, y la mezcla fué calentada a 150-
160 grados centígrados durante otras 16 horas más. El ex-
ceso de dicetona fué separado por destilación al vacío,
dejando un residuo semisólido negro de lauroilo-pivaloilo-
metanato de ditiomolibdenilo (aditivo M_3).

Suficiente producto fué dispersado en benceno y adi-
cionado a un aceite mineral refinado SAE 90 (como el emplea-
do en el ejemplo 1) para dar, después de separar el benceno
por calentamiento bajo vacío, un 1 por cien en peso de
mezcla. Las propiedades de conducción de carga y de anti-
desgaste de la mezcla fueron valoradas por la prueba de las



4 bolas, y los resultados se dan en la Tabla 2 siguiente:

Ejemplo 4

Una cantidad de muestra de oleilo-pivaloilo-metana-
to de ditiomolibdenilo fué preparada por el método diceto-
na/hexacarbonilo de acuerdo con la invención, de la mane-
ra siguiente:

Una mezcla de hexacarbonilo de molibdeno (2.64 gramos)
y oleilo-pivaloilo-metano (17.2 gramos, 20 mililitros)
fué calentada a 160-170 grados centígrados durante 48 ho-
ras. El exceso de dicetona fué separado por destilación al
vacío, dejando un residuo líquido negro de oleilo-pivaloi-
lo-metionato de ditiomolibdenilo (aditivo M₄).

Suficiente producto fué dispersado en benceno y adicio-
nado a un aceite mineral refinado SAE. 90 (como el empleado
en el ejemplo 1) para dar, después de separar el benceno por
calentamiento bajo vacío, un 1 por cien en peso de la mez-
cla. Las propiedades de conducción de carga y de antides-
gaste de la mezcla fueron valoradas por la prueba de las
4 bolas y los resultados se dan en la Tabla 2 siguiente:

323611



T A B L A 2

Medidas en 1 por cien en peso de las mezclas en aceite SAE 90	Aditivo M ₂ R ₁ = <u>n</u> -Metilo: R ₂ = <u>n</u> -Hepta- decilo	Aditivo M ₃ R ₁ = <u>t</u> -Butilo: R ₂ = <u>n</u> -Unde- cilo	Aditivo M ₄ R ₁ = <u>t</u> -Buti- lo: R ₂ = Heptade- cenilo
Carga medio Hertzio (kg)	28.8	30.0	34.3
Carga 2 ^a se- gundos de re- traso (kg)	76	100-110	90-100
Carga de scl- dadura (kg)	200	200	180
Carga inicial de prendimien- to Kg	70	80	85

Los compuestos de molibdeno preparados por el método de la presente invención cuando son empleados como aditivos para aceites lubricantes son compatibles con otros, convencionales, aditivos de aceites lubricantes por ejemplo antioxidantes, mejoradores VI y detergentes.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

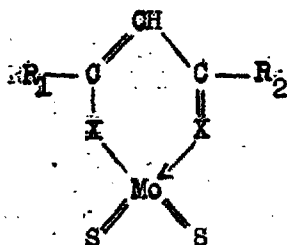
- 1.- Un método para la preparación de compuestos de molibdeno que tienen utilidad como lubricantes y como aditi-

5

10



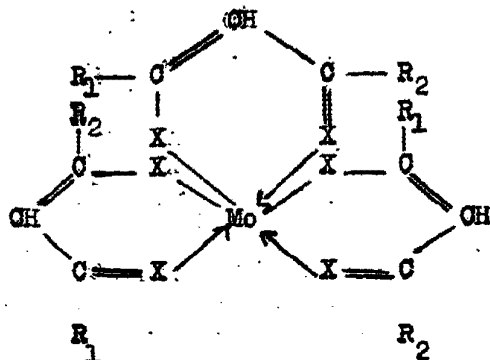
vos de estos, constituidos por la fórmula:



(Fórmula I)

en la cual R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o distintas, son grupos alquiles, alquénilos, o alquínilos y las X son átomos de oxígeno, que consistieren hacer reaccionar un compuesto de la fórmula

5



(fórmula II)

con azufre en una atmosfera inerte y en presencia de un disolvente, a temperatura elevada.

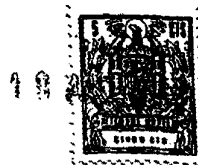
10

2.- Un método tal como el especificado en 1, en el que dicho disolvente es acetilacetona o acetil-tio-acetona.

3.- Un método tal como el especificado en 1 o 2 en el que la reacción es efectuada a una temperatura comprendida entre 100-200 grados centígrados.

25

4.- Un método tal como el especificado en 1, en el



que R_1 y R_2 son grupos alquilos de cadena ramificada.

5.- Un método tal como el especificado en 4, en el que el compuesto es triacetilacetato de molibdeno y el disolvente acetilacetona.

5 6.- Un método tal como el especificado en 1 o 4 en el cual el hexacarbonilo de molibdeno es reaccionado con azufre y una dicetona o mono-tiodicetona de la fórmula $R_1C(X)CH_2C(X)R_2$ donde X, R_1 y R_2 tienen los valores previamente asignados.

10 7.- Un método tal como el especificado en 6, donde las X de la fórmula son ambas átomos de oxígeno.

8.- Un método para preparar acetilacetato de ditiomolibdenilo, tal como el especificado en la reivindicación 6, en el que el hexacarbonilo de molibdeno es hecho reaccionar con acetilacetona.

15 9.- Un método para preparar estearoilacetato de ditiomolibdenilo, tal como el especificado en la reivindicación 6, en el que el hexacarbonilo de molibdeno es hecho reaccionar con estearoilacetona.

20 10.- Un método para preparar lauroilo-pivaloilo-metanato de ditiomolibdenilo, tal como el especificado en la reivindicación 6, en el que el hexacarbonilo de molibdeno es hecho reaccionar con lauroilo-pivaloilo-metano.

25 11.- Un método para preparar oleoilo-pivaloilo-metanato de ditiomolibdenilo, tal como el especificado en la reivindicación 6, en el que el hexacarbonilo de molibdeno es hecho reaccionar con oleoilo-pivaloilo-metano.

12.- Un método para la preparación de compuestos de molibdeno que tienen utilidad como lubricantes y como



303611

aditivos de éstos".

Consta la presente memoria descriptiva de trece hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 19 de Agosto de 1964.

P. p. de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED,

J. BONET DEL RIO
P. P.