

314804

17 ABO. 1965

P- 29.604

FDP. 6023/BB 7188



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 30 de Junio de 1.965, con el número 314.804

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St, Louis, Missouri, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES LUBRICANTES".

=====

La presente invención se refiere a composiciones lubricantes que constan de mezclas de m-bis(fenilmercapto)benceno con tioéteres polifenílicos, éteres/tioéteres polifenílicos mixtos, éteres polifenílicos y similares.

5

A medida que se han aumentado las temperaturas de trabajo de los lubricantes, ha llegado a ser cada vez más difícil encontrar lubricantes que funcionen de forma adecuada a estas mayores temperaturas, durante periodos de tiempo satisfactorios. Además, se ha de tener en cuenta

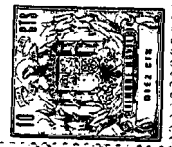
10



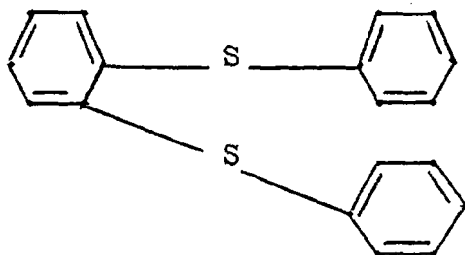
que aunque las temperaturas de trabajo mencionadas en general son temperaturas de la masa de aceite, las temperaturas reales en los puntos que necesitan lubricación son mayores que las temperaturas de la masa de aceite, y a menudo son de 100 a varios cientos de grados mayores.

Un objeto de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones de lubricantes sintéticos que poseen extraordinaria capacidad de lubricación, además de otras propiedades muy interesantes. Otro objeto de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones de fluidos funcionales que son útiles como refrigerantes electrónicos, refrigerantes y aislantes para dispositivos de energía eléctrica, etc, transformadores, refrigerantes para reactores atómicos, fluidos de bombas de difusión, fluidos amortiguadores, bases para grasas, fluidos de transmisión de fuerza (fluidos hidráulicos), y como medios filtrantes para sistemas de acondicionamiento de aire. Otros objetos serán evidentes para las personas versadas en la materia, por la siguiente descripción detallada de la presente invención.

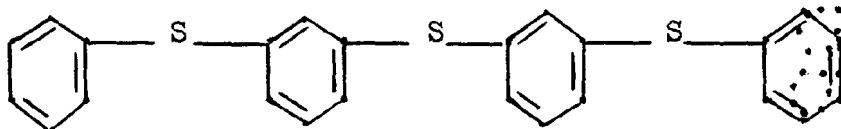
Se ha descubierto ahora, según la presente invención, que las mezclas de m-bis(fenilmercapto)benceno y ciertos otros materiales tienen propiedades que las hacen adecuadas para los usos antes expuestos, y particularmente para aquellas aplicaciones, tales como lubricantes de motores de propulsión a chorro, que requieren estabilidad a alta temperatura, térmica y a la oxidación, y amplio intervalo en estado líquido. Los otros materiales que se pretenden usar con el m-bis(fenilmercapto)benceno son los siguientes: (a) los tioéteres polifenílicos de 3, 4, 5 y 6



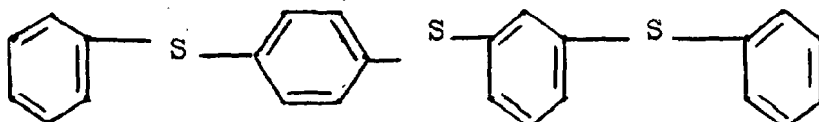
anillos, por ejemplo o-bis(fenilmercapto)benceno:



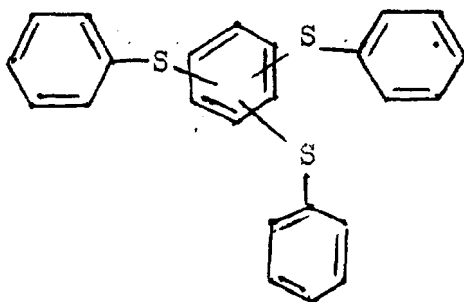
sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo):



5 sulfuro de m-fenilmercaptofenil-p-fenilmercaptofenilo:

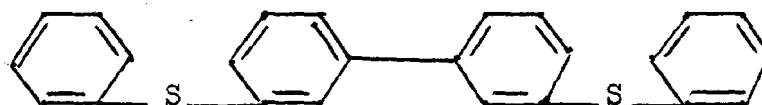


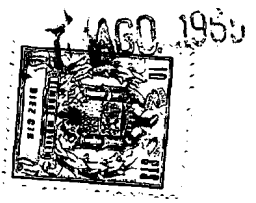
los trisfenilmercaptobencenos:



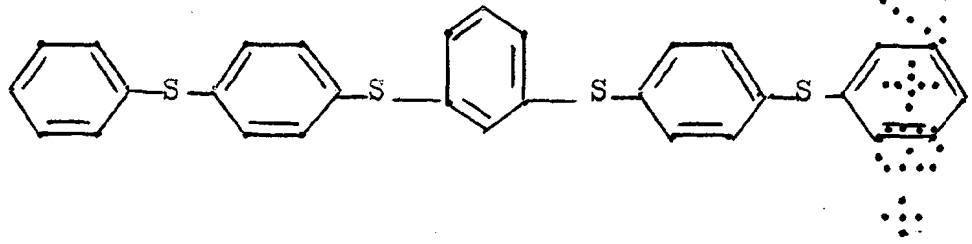
tales como el 1,2,4-trisfenilmercaptobenceno; 3,3'-bis(fenilmercapto)bifenilo:

10

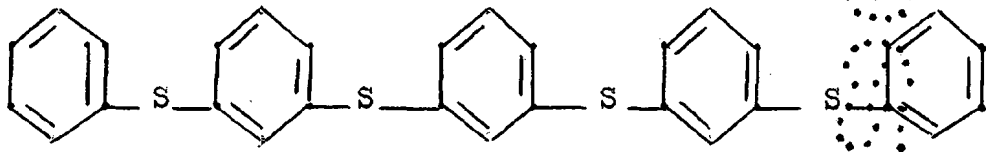




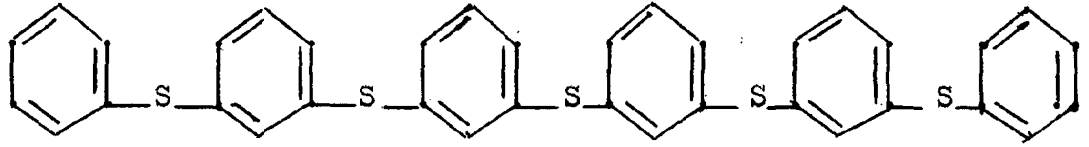
m-bis(p-fenilmercaptofenilmercapto)benceno:



m-bis(m-fenilmercaptofenilmercapto)benceno:

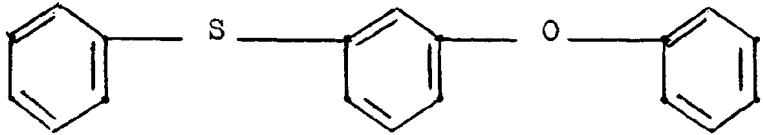


5 y sulfuro de bis/m-(m-fenilmercaptofenilmercapto)fenilo/:

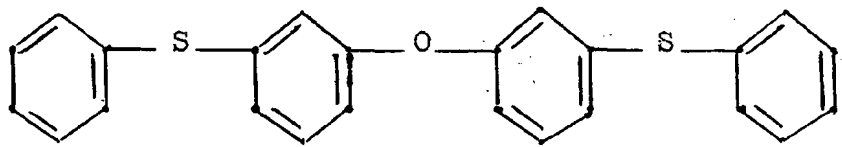


(
(b) Los éteres/tioéteres polifenílicos mixtos que tienen 3, 4 ó 5 anillos aromáticos, por ejemplo éter m-fenilmercapto difenílico:

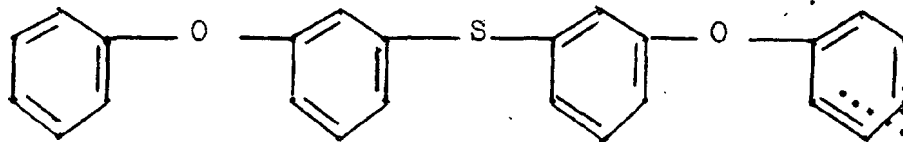
10



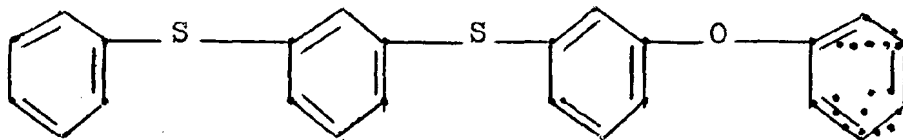
éter 3,3'-bis(fenilmercapto)difenílico:



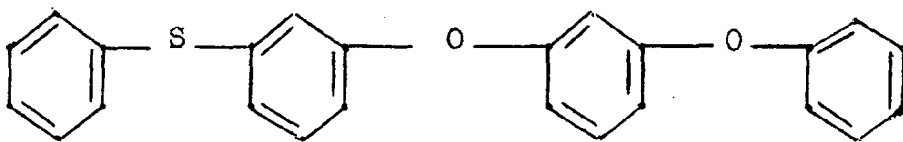
sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo:



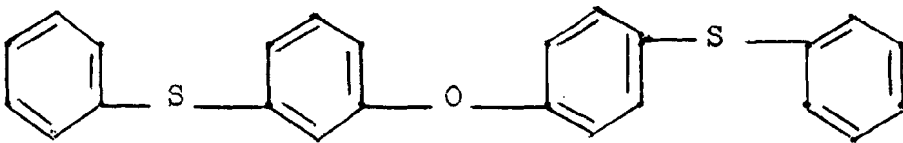
sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo:



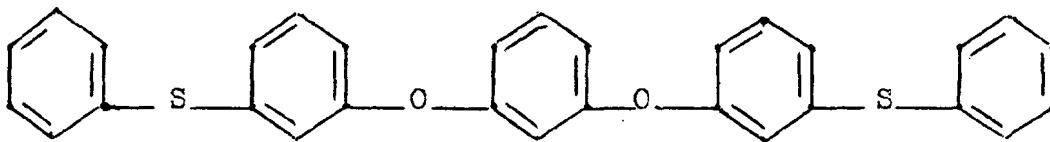
éter 3-fenilmercapto-3'-fenoxidifenílico:



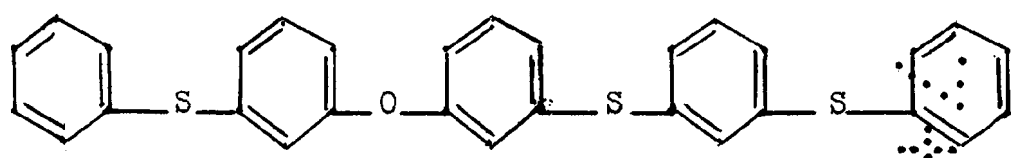
éter 3,4'-bis(fenilmercapto)difenílico:



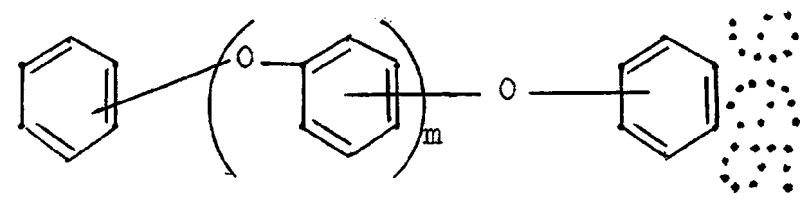
m-bis(m-fenilmercaptofenoxi)benceno:



y éter 3-fenilmercapto-3'-(m-fenilmercaptofenilmercapto)di
fenílico:

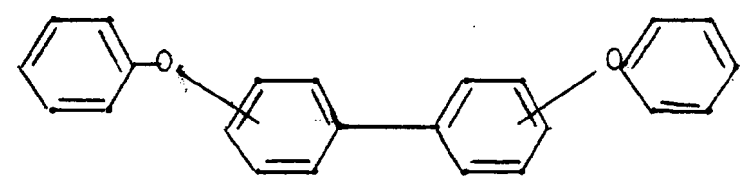


(c) Los éteres polifenílicos de 4 y 5 anillos, que se pueden representar por la estructura:

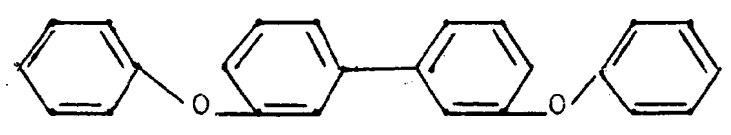


5 donde m es 2 ó 3, tales como el éter bis(m-fenoxifenílico), éter m-fenoxifenil p-fenoxifenílico. m-bis(m-fenoxifenoxi) benceno, m-[(m-fenoxifenoxi)-(p-fenoxifenoxi)]benceno, p-[(p-fenoxifenoxi) (m-fenoxifenoxi)]benceno, p-bis(m-fenoxi fenoxi)benceno, m-bis(p-fenoxifenoxi)benceno y o-bis(m-fe

10 noxifenoxi)benceno; por la estructura:

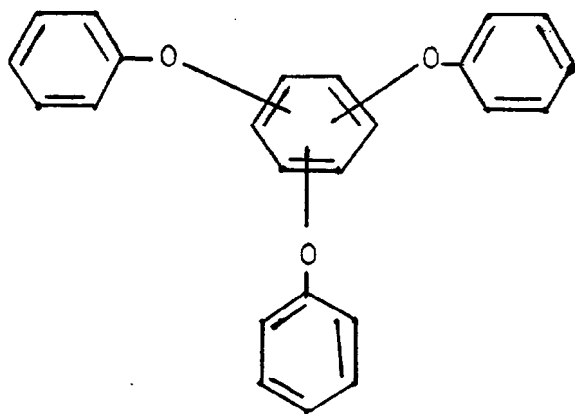
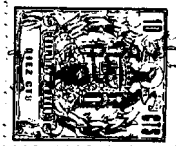


tal como el 3,3'-bisfenoxibifenilo

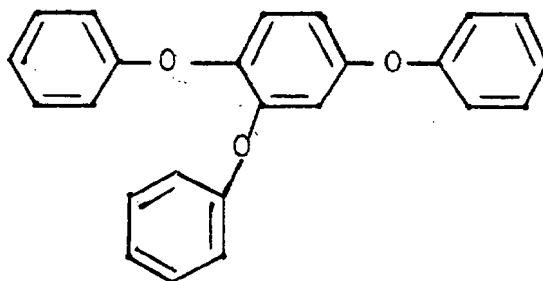


y por la estructura:

314804

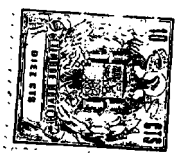


tal como 1,2,4-trifenoxybenzeno:



y mezclas y combinaciones de los productos desde (a) a (c).

5 Asi, se pretende que las mezclas de los éteres polifenílicos antes descritos (c) se pueden utilizar para proporcionar las composiciones de la presente invención. Por ejemplo, han resultado ser particularmente adecuadas las mezclas de éteres polifenílicos en las que los anillos de fenileno no terminales están unidos a través de átomos de oxígeno en las posiciones meta y/o para. Un ejemplo de
10 tales composiciones preferidas de éter polifenílico son aquellas que contienen, en tanto por ciento en peso, aproximadamente de 0 a 6% de o-bis(m-fenoxifenoxi)benzeno (1);
15 aproximadamente de 40 a 85% de m-bis(m-fenoxifenoxi)benzeno (2); aproximadamente de 0 a 40% de m-(m-fenoxifenoxi)(p-fenoxifenoxi)benzeno (3); aproximadamente de 0 a 12% de p-bis(m-fenoxifenoxi)benzeno (4); aproximadamente de



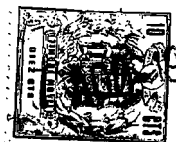
0 a 10% de p-[(p-fenoxifenoxi)(m-fenoxifenoxi)]benceno (5);
 y aproximadamente de 0 a 6% de m-bis(p-fenoxifenoxi)bence
 no (6). A continuación se relacionan algunas composiciones
 típicas de tales composiciones preferidas. El número entre
 5 paréntesis se refiere al compuesto, antes mencionado, que
 tiene el mismo número a continuación de él.

Composiciones típicas

Componente	Composiciones, % en peso de componentes			
	A	B	C	D
10 (1)	0	6	5	4,5
(2)	63	82	80	43,5
(3)	31	0	4	40
(4)	0	12	11	4
15 (5)	0	0	0	8
(6)	6	0	0	0

Los compuestos usados para proporcionar los
 fluidos de la presente invención se pueden preparar por
 diversos medios. A continuación se dan ejemplos de la
 20 preparación de algunos de los materiales menos disponibles
 usados en las composiciones de la presente invención. Las
 partes son en peso.

314804



Ejemplo 1

En un recipiente de reacción adecuado, provisto de accesorios usuales, se cargaron 19,6 partes de hidróxido potásico al 86%, 33 partes de tiofenol y 120 ml de dimetil acetamida. La mezcla resultante se calentó con agitación, para eliminar todo el agua presente, dejando una solución de tiofenato potásico en dimetilacetamida. A esta mezcla se cargaron después 26,3 partes de m-dibromobenceno, y la mezcla resultante se calentó a y se mantuvo a reflujó, con agitación, durante aproximadamente 6 horas. Después se añadió agua, lo que tuvo como resultado la formación de una capa acuosa y de una capa orgánica. La capa orgánica se separó, se lavó con agua y se secó bajo vacío, dejando un residuo que, por fraccionamiento, dió 32,5 partes de un aceite amarillo claro, m-bis(fenilmercapto)benceno, que tenía un punto de ebullición de 174-181°C a 0,3 mm, un índice de refracción $n_D^{25} = 1,6742$, y un punto de fusión de 23°C.

Ejemplo 2

De la misma forma que en el Ejemplo 1, se puede hacer reaccionar tiofenato potásico con o-dibromobenceno, para proporcionar o-bis(fenilmercapto)benceno, punto de ebullición de 180-187°C a 0,25 mm, y punto de fusión de 24-27°C.

Ejemplo 3

De la misma forma que en el Ejemplo 1, el tiofenato potásico preparado a partir de 111 partes de tiofenol y 66 partes de hidróxido potásico al 85%, en 400 ml de dimetilacetamida, se hizo reaccionar con 206 partes de éter m-clorodifenílico, para dar 183 partes de éter m-fenilmercaptodifenílico, que tenía un punto de ebullición de 165-170°C a 0,25 mm, y un punto de fusión de 27,5°C.

314804



Ejemplo 4

En un recipiente de reacción adecuado, que contenía un reactivo de Grignard de 63,4 partes de sulfuro de m-clorofenil fenilo en tetrahidrofurano, se cargaron 9,2 partes de azufre. La mezcla resultante se mantuvo a por debajo de 35°C con un baño de hielo, mientras se agitaba durante aproximadamente 5 minutos. Después se trató la mezcla de reacción con ácido diluido, y se extrajo con éter, y el material soluble en éter se lavó, secó y fraccionó para dar m-fenilmercaptotiofenol, un líquido incoloro con punto de ebullición de 127-138°C/0,35 mm, $n_D^{25} = 1,6705$.

Se preparó la sal potásica de 61,2 partes de m-fenilmercaptotiofenol, y se disolvió en dimetilacetamida, después se añadieron 50 partes de sulfuro de m-clorofenil fenilo, y la mezcla resultante se calentó durante 1,5 días a aproximadamente 150°C. Después se trató la mezcla de reacción de igual forma que en el Ejemplo 1, para proporcionar sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo), líquido amarillo con punto de ebullición de 252-265°C/0,25 mm, y punto de fusión de 56°C.

Ejemplo 5

En un recipiente de reacción adecuado, provisto de accesorios usuales tales como condensador de reflujo, medios de medida de la temperatura del recipiente y del vapor, medios de agitación y medios de calentamiento, se cargaron 500 ml de dimetilacetoamida y 41 partes de hidróxido potásico al 85%. Después de calentar la mezcla resultante a 90°C, se añadieron 135,6 partes de m-fenilmercaptotiofenol y la masa de reacción resultante se calentó hasta una temperatura del recipiente aproximadamente igual a 170°C. Du-

314804



rante el calentamiento se separó algo de material de bajo punto de ebullición. Después se cargaron 101 partes de sulfuro de p-clorodifenilo, y la masa de reacción se mantuvo durante 8 horas a temperaturas comprendidas aproximadamente entre 165 y 170°C. Después de esto se lavó la masa de reacción con agua, y se extrajo con tolueno. Luego se separó el tolueno del extracto en tolueno y se destiló el residuo, y, a su vez, se destiló el destilado, para proporcionar sulfuro de m-fenilmercapto-p-fenilmercaptodifenilo, que tenía un intervalo de ebullición de 240-244°C a 0,08 mm Hg, y un punto de fusión de 37°C.

Ejemplo 6

En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 14 ml de agua y 70 partes de hidróxido potásico al 85%, y la mezcla resultante se calentó a 110°C, después de lo cual se añadieron 125 partes de fenol. Luego se añadieron 15 ml de tolueno, y se separó el agua por destilación azeotrópica, hasta que se alcanzó una temperatura del recipiente igual a 265°C. Después se enfrió la masa de reacción a 240°C y se añadieron 2 partes de cloruro cúprico. La masa de reacción se calentó después ligeramente, tras lo cual se añadieron lentamente 329 partes de cloruro de m-(m-fenilmercaptofenilmercapto)fenilo. Luego se calentó la masa de reacción a 255-260°C durante aproximadamente 6 horas, tras lo cual se lavó la masa de reacción con agua, y el material restante se extrajo con tolueno. Después se eliminó el tolueno del extracto en tolueno, y el material restante se fraccionó para dar 233 partes de sulfuro de 3-fenilmercapto-3'-fenoxidifenilo, que tenía un intervalo de ebullición de 236-240°C a 0,1 mm Hg.

314804



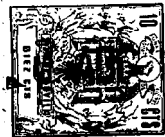
Ejemplo 7

En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 409 partes de éter m-clorodifenílico, 160 partes de sulfuro sódico hidrato al 61% y 744 ml de N-metilpirrolidona. La mezcla se calentó a 210°C, recogién⁵dose agua y productos de bajo punto de ebullición a medida que se elevó la temperatura. Se mantuvo a 210-215°C durante 16 horas, se destiló el disolvente, y se añadió agua. La capa orgánica se separó, se lavó con agua y se destiló, produciendo 253 partes de sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo, un aceite casi incoloro que hervía a 194-227°C y presión de 0,1 mm, tenía un índice de refracción $n_D^{25} = 1,6498$, y fundía a 29°C.

Ejemplo 8

En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 34,5 partes de hidróxido potásico al 87%, 23 partes de agua y 111,3 partes de m-fenilmercaptofenol. La mezcla resultante se calentó a presión reducida, para eliminar el agua y completar la formación de sal. Luego se desplazó con nitrógeno el aire del recipiente de reacción, tras lo cual se cargaron 1,0 partes de cloruro cúprico. Después se añadieron lentamente 180,9 partes de cloruro de m-(m-fenilmercaptofenilmercapto)fenilo, a 170-185°C, tras lo cual se calentó la masa de reacción a aproximadamente 200°C. durante aproximadamente 8 horas. Luego se enfriaron la masa de reacción y los productos orgánicos obtenidos, por enfriamiento rápido de la masa de reacción con agua, seguido por separación de la capa orgánica y lavado de la misma. Después de secar se fraccionó la parte orgánica obtenida, y la fracción deseada se trató con alúmina y se filtró. El producto, éter 3-fenilmercapto-3'-(m-fenilmercaptofenilmercapto)difenílico, tenía

314804



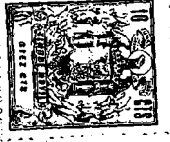
un intervalo de ebullición de 268-289°C a 0,08 mm Hg, un índice de refracción $n_D^{25} = 1,6945$, y viscosidades de 266,7 cs a 37,8°C y 12,37 cs a 98,9°C.

5 Los otros éteres/tioéteres polifenílicos mixtos se pueden preparar de forma similar. Los éteres polifenílicos se pueden obtener por condensación de Ullmann entre un compuesto aromático halogenado y una sal de metal alcalino de fenol, teniendo cada uno de ellos el número deseado de anillos aromáticos necesarios para proporcionar cada uno de los componentes de la mezcla de éter polifenílico usada en las composiciones de la presente invención. La preparación de éteres polifenílicos se puede hallar, por ejemplo, en la Patente británica número 932.424.

15 Aparte del ensayo real en un motor de propulsión a chorro, que es muy caro, la idoneidad de las composiciones como lubricantes para motores de propulsión a chorro se determina generalmente por uno o más ensayos estacionarios a gran escala, destinados a medir las características de los lubricantes respecto a lubricación y comportamiento a alta temperatura. Estos ensayos, y las propiedades del lubricante que se miden, son los siguientes:

Ensayo	Propiedades del lubricante evaluadas
25 Ensayo en cojinetes	Formación de sedimentos a alta temperatura. Estabilidad a la oxidación Capacidad de lubricación Aumento de viscosidad
30 Ensayo de fatiga en rueda dentada	Efecto sobre la vida de la rueda dentada o engranaje (capacidad de lubricación)
Ensayo de carga Ryder	Capacidad de lubricación a presiones extremas

39304

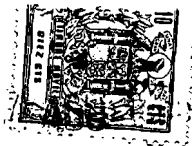


Cada uno de estos ensayos es bien conocido en la industria de los motores de aviación, y se acepta como ensayo adecuado para determinar las propiedades de los lubricantes, con el fin de proporcionar bases de diseño para los motores de aviación. A continuación se da una breve descripción de cada uno de estos ensayos.

Ensayo en cojinetes.- El ensayo en cojinetes se usa para evaluar las características de comportamiento a alta temperatura de los lubricantes, bajo un nivel seleccionado de severidad. En breve, el aparato usado en este ensayo es un soporte o cabezal de cojinete Erdco, para alta temperatura, montado en un soporte universal de ensayos Erdco. El soporte de cojinete está dividido interiormente en dos secciones principales. La sección frontal, o de ensayo, contiene el sistema de aceite a ensayar y un cojinete de bolas de 100 mm de diametro, sin proteger. La temperatura del cojinete de ensayo se controla suministrando calor al anillo de guía exterior del cojinete. La sección trasera, o de soporte, del cabezal del cojinete proporciona la carga exterior del eje principal, que transmite una carga radial al cojinete del ensayo. Las secciones de ensayo y de soporte del cabezal del cojinete están separadas por una cámara de aire, para evitar que se mezclen los aceites a ensayar y de soporte. La temperatura del aceite a ensayar se mantiene mediante un sumidero controlado de calor.

Para efectuar el ensayo, se somete una muestra del lubricante a un nivel seleccionado de severidad (temperatura) durante un período de aguante o duración de 100 horas. A intervalos de 10 horas durante el ensayo se toman muestras del aceite, de forma que se pueden determi

314804

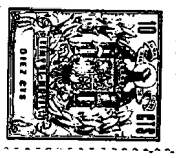


nar los cambios de propiedades físicas y químicas del aceite durante el ensayo. Se hace una inspección visual al final del ensayo, con lo que se estima el tipo y cantidad de depósitos acumulados en el compartimiento del cojinete de ensayo. Se usa un sistema de clasificación numérica ponderada para definir las condiciones de los depósitos al final del ensayo. Se obtienen datos adicionales sobre las tendencias relativas a la formación de sedimentos controlando el peso del filtro de entrada de aire (149 micras de abertura) y el filtro de salida (420 micras de abertura) durante el ensayo. Los filtros se cambian cuando su pérdida de carga asciende a 0,7 kg/cm².

....
Durante el ensayo, se suministra aceite al cojinete desde el colector, en cantidad de 600 cc/minuto, a través de un eyector con perforación del tamaño número 60, situado de forma que suministre aceite a ensayar al cojinete, aproximadamente en la posición de las 12 en punto. Antes de comenzar el ensayo propiamente dicho, se pone en marcha el mecanismo del cojinete, y se deja que se establezcan las siguientes condiciones:

- Temperatura del aceite de entrada, 121,1°C
- Caudal de aceite, 600 cc/minuto
- Velocidad del cojinete, 10.000 r.p.m.
- Carga radial, 227 kg
- Caudal de aire al cabezal y cubierta del cojinete, 9900 cc/minuto.

Después se inicia el ensayo de aguante de 100 horas. El ensayo de 100 horas se efectúa de tal forma que hay al menos un "ciclo térmico" cada 17 horas de funcionamiento. Este ciclo térmico consiste en una detención de

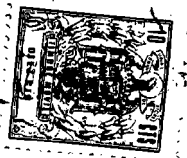


al menos 7 horas para dejar que la temperatura de la masa del aceite a ensayar descienda hasta 65,6°C o menos, después de lo cual se vuelve a elevar la temperatura hasta la reinante al comienzo del ensayo. El tiempo de estabilización del cojinete, y el tiempo de calentamiento después de una detención, se consideran parte del tiempo del ensayo de 100 horas.

Después de completar el ensayo y desmontar el equipo, las condiciones del cojinete y cabezal del cojinete se registran en función de la limpieza, haciendo uso de un sistema de desmerecimiento que implica asignar valores de 0 a 20, basados en la inspección del cabezal del cojinete, y del cojinete. Por 0 se designa un estado nuevo o completamente limpio, mientras que 20 representa el peor estado posible. Un ejemplo de los tipos de depósitos que se pueden encontrar son aquellos que varían desde lo que normalmente se llama un barniz hasta depósitos que sólo tienen forma de sedimento o lodo hasta los grados de revestimiento real de carbono, que puede ser desde un revestimiento ligero y liso hasta un depósito masivo de carbono, que puede estar en forma de ampollas o incluso de escamas.

Además de asignar una clasificación de desmerecimiento a diversos puntos dentro del cabezal del cojinete, también se aplica un desmerecimiento de área al determinar una clasificación global del depósito. El desmerecimiento de área se define como el área cubierta por los depósitos, dividida por 10. A su vez, el desmerecimiento de área se multiplica por el valor de desmerecimiento previamente asignado en la inspección, para obtener una clasificación.

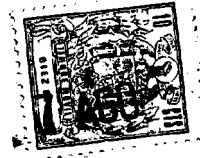
314804



Luego, la clasificación obtenida de la forma antes descrita se multiplica, a su vez, por un factor de ponderación, para obtener una clasificación de desmerecimiento. El factor de ponderación tiene en cuenta la severidad de las condiciones que se encuentran en diversas localizaciones del cabezal del cojinete. Por ejemplo, el factor de ponderación para la cubierta extrema del cabezal del cojinete es igual a 1, mientras que el factor de ponderación para el propio cojinete es igual a 5. En total, se inspeccionan y clasifican 6 localizaciones distintas, aplicando el anterior sistema para obtener un desmerecimiento para cada una de tales localizaciones. En el caso de la inspección para determinar los desmerecimientos en el cojinete, el cojinete se divide en diversas categorías, tales como envolvente de bolas y anillos exterior e interior de rodadura, que se clasifican individualmente para llegar a una clasificación de desmerecimiento. Después se suman las clasificaciones de desmerecimiento de las 6 localizaciones que se han inspeccionado, y se dividen entre 6 para obtener una clasificación global.

Las clasificaciones globales adecuadas para lubricantes que se consideran satisfactorios para su uso en motores de propulsión a chorro son del orden de 75 a 100. Se considera especialmente buena una clasificación igual a 50, o menor.

Ensayo de fatiga en rueda dentada.— El ensayo de fatiga en rueda dentada se usa para medir los efectos de los lubricantes sobre la vida, respecto a picaduras bajo fatiga, de las ruedas dentadas tipo aviación. El ensayo de picaduras bajo fatiga es esencialmente un ensayo del tipo de aguante efectuado en dos etapas. Se efectúa un funciona-



miento inicial con aumentos progresivos de la carga en los dientes, con el fin de determinar que el lubricante es, al menos, capaz de evitar un desgaste excesivo del diente.

Después se realiza una experiencia de aguante, bajo condiciones constantes de funcionamiento, y con una carga en los
5 dientes igual a 590 kg por cm de anchura de la cara del diente. El desgaste o rayado de las ruedas dentadas del ensayo se mantiene en un mínimo suministrando un gran caudal de lubricante a las ruedas dentadas del ensayo. El ensayo
10 de aguante se continúa hasta que tiene lugar el fallo por picaduras. El fallo por picaduras se define como el estado que se presenta cuando se separan repentinamente partículas de la superficie de las ruedas dentadas, como resultado de repetidos esfuerzos. Este fenómeno concreto se presenta generalmente
15 en las cercanías de la línea o circunferencia primitiva del diente de la rueda dentada. Si se deja que continúe, las picaduras seguirán provocando la erosión del diente de la rueda dentada, y eventualmente llevarán a su rotura. Para los fines de este ensayo, el fallo por picaduras
20 bajo fatiga tiene lugar cuando las picaduras se hacen lo suficientemente grandes para poderse ver a simple vista en al menos 3 dientes no adyacentes de la rueda dentada. El grado de picadura de la superficie del diente se describe y registra de la forma siguiente:

25 (a) Picaduras "I" (iniciales).- Estas picaduras son picaduras finas y diseminadas, de hasta aproximadamente 0,025 m de diámetro.

(b) Picaduras de tamaño A.- Las picaduras de tamaño A tienen hasta aproximadamente 0,25 mm de diámetro,
30 y se presentan generalmente a lo largo de la cara del diente

314804



te, cerca de la línea primitiva.

5 (c) Picaduras de tamaño B.- En esencia, las picaduras de tamaño B constan de picaduras de tamaño A que se han agrandado y se han unido entre si. Se considera que una picadura de tamaño B constituye fallo por picadura.

10 A menudo, las picaduras de tamaño B aumentan rápidamente, provocando la erosión de la superficie del diente, y teniendo eventualmente como resultado la rotura total del diente. Como se ha observado antes, la presencia de picaduras de tamaño B en 3 o más dientes no adyacentes se determina en este ensayo fallo por picaduras bajo fatiga.

15 Para efectuar el ensayo de fatiga en rueda dentada, tanto la parte del ensayo de funcionamiento inicial como la de aguante, se usan las siguientes condiciones:

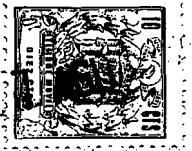
- (a) Velocidad, 10.000 r.p.m.
- (b) Carga en diente, 590 kg/cm
- (c) Temperatura del aceite del ensayo, 73,9°C
- 20 (d) Caudal del aceite del ensayo, 1300 cc/min.

Los datos del ensayo se presentan como tanto por ciento de desgaste inicial, tanto por ciento de desgaste final, y horas transcurridas hasta el fallo por picaduras bajo fatiga.

25 Ensayo de carga Ryder.- En ensayo de carga Ryder consiste en someter un lubricante a ensayar (mantenido a 73,9°C) a una serie de ensayos controlados, con cargas en aumento sobre el diente de la rueda dentada o engranaje, en una máquina de ensayo en la que se usa un juego de ruedas dentadas cilíndricas de dentadura recta (una de las

30

314804



cuales tiene los dientes más anchos que la otra) como ruedas del ensayo. Después de cada carga, se examina la rueda más estrecha de las ruedas de ensayo, para determinar el área desgastada en cada diente. La capacidad para llevar cargas, o carga límite de desgaste del lubricante, se define como la carga sobre el diente, en la rueda de ensayo estrecha, para la que el tanto por ciento medio de área desgastada del diente es igual a 22,5% para la rueda de ensayo estrecha. El equipo para el ensayo y método básico de ensayo, que fueron desarrollados por primera vez por E. A. Ryder, están descritos en el Boletín ASTM nº 184, titulado "A Test for Aircraft Gear Lubricants" (Ensayo de lubricantes para ruedas dentadas en aviación).

El ensayo de carga Ryder utiliza el llamado cabezal de rueda dentada Ryder, accionado generalmente por un aparato universal de ensayos Erdco. En el aparato se incluye un cabezal de rueda dentada Ryder, un sistema de accionamiento, un soporte, y sistema de aceite de carga, un sistema de aceite a ensayar, y la instrumentación y aparatos de control necesarios. Las ruedas dentadas de ensayo son ruedas dentadas cilíndricas de dentadura recta, especiales, hechas de acero AMS 6260, endurecido por cementación y rectificado, que tienen 28 dientes, un diámetro primitivo de 9 cm, un paso diametral de 20,3 cm, un ángulo de presión de 22,5° con 0° de adelgazamiento de la punta.

Para expresar los resultados del ensayo de carga Ryder se mide el área desgastada de cada diente de la rueda, y se multiplica por 100, y se divide por el área total de trabajo del diente de rueda. El tanto por ciento medio de área desgastada del diente es la media algebraica del tanto

314804



por ciento de área desgastada de todos los 28 dientes de la rueda dentada de ensayo. El tanto por ciento de área desgastada del diente se estima visualmente, con error menor del 5% en cada diente individual, con ayuda de una retícula existente en la base del ojo izquierdo de un microscopio que forma parte del equipo de ensayo.

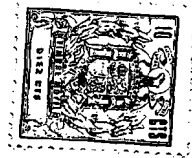
Como se ha observado anteriormente, la capacidad para llevar cargas, o carga límite de desgaste abrasivo de un lubricante, se ha definido antes como la carga del diente de rueda para la que el tanto por ciento medio de área desgastada del diente es igual a 22,5%, para la rueda dentada estrecha del ensayo, representando gráficamente el tanto por ciento medio de área desgastada en la rueda dentada estrecha de ensayo frente a la presión del aceite de carga. Con el gráfico así obtenido, se lee la presión de aceite de carga para la que el tanto por ciento medio de área desgastada del diente es 22,5%. Después se determina la capacidad del lubricante para llevar cargas, por la siguiente fórmula:

$$P = \frac{KL}{W_2}$$

donde P es la capacidad del lubricante para llevar cargas, en kg/cm; k es la constante de la máquina de ruedas dentadas Ryder, igual a 120; L es la presión de aceite de carga, en kg/cm² manom.; y W₂ es la anchura efectiva de diente, en cm, que se puede considerar como el 98% de la anchura de diente en bruto, tal como se mide mediante un micrómetro. En el método ASTM D-1947-62T se pueden encontrar más detalles del método de ensayo de carga Ryder.

Entre otras propiedades que se miden a menudo para determinar la idoneidad de un fluido como lu-

314804



bricante para motores de propulsión a chorro, y métodos usados para tales determinaciones, se incluyen los siguientes:

	Propiedad	Método
5	Viscosidad	ASTM D-445-61
	Punto de vertido o congelación	ASTM D-97
	Pérdida de evaporación	ASTM D-972 (modificado respecto a la temperatura)
10	Oxidación y corrosión (O y C)	Norma federal de métodos de ensayo 791, Método 5308.4 (modificado respecto a la temperatura)

Además, también se midió el punto de solución de las composiciones de la presente invención. Debido a que las composiciones de la presente invención se sobreenfrían sobre fusión fácilmente (igual que los componentes) es esencialmente imposible determinar los puntos de congelación y, por tanto, coinciden el punto de solución y el punto de fusión.

Los puntos de solución se determinaron colocando una composición de ensayo en un tubo encamisado provisto de un agitador y, con el agitador en funcionamiento, circulando por la camisa una solución de enfriamiento mantenida a una temperatura de $-8,9$ a $-5,0^{\circ}\text{C}$. Este intervalo de temperatura se consideró lo suficientemente alto para evitar que se formara un vidrio, y lo suficientemente bajo para acelerar la cristalización potencial. Después de haberse agitado una composición de ensayo durante aproximadamen-

314804



te 1 día, se añadieron gérmenes de uno de los componentes. Las mezclas que no cristalizaron al cabo de 1 semana se calentaron a temperatura ambiente para que los fluidos se pudieran verter, y se transfirieron a pequeñas botellas con tapa. Después se situaron las botellas en un almacena-
5 miento en frío, a $-17,8$ y $-34,4^{\circ}\text{C}$.

El compuesto que es común a las composiciones de la presente invención, concretamente el m-bis(fenilmercapto)benceno, tiene muchas de las propiedades necesarias
10 para un buen lubricante para motores de propulsión a chorro, tales como buena estabilidad a la oxidación a alta temperatura, y una relación aceptable entre viscosidad y temperatura. Por otra parte, el m-bis(fenilmercapto)benceno sólo tiene una calidad media de lubricación, y padece de
15 una volatilidad elevada y un punto de fusión algo alto. Otros compuestos usados en las diversas composiciones de la presente invención tienen también muchas propiedades convenientes, así como muchas propiedades inconvenientes. Usando los ensayos y métodos antes descritos, se determinaron
20 las propiedades de los diversos compuestos aquí utilizados, y tales propiedades se exponen en la siguiente Tabla I.

314804

TABLA I

Propiedad	m-bis(fenil mercapto) benceno	Sulfuro de bis (m-fenilmercap tofenilo)	Mezcla de éteres polifení licos que consta, en peso, de aproximadamente 65% de m-bis(m-fenoxifenoxi)benze no, 30% de m-(m-fenoxife noxi)(p-fenoxifenoxi)/ben- ceno y 5% de m-bis(p-feno- xifenoxi)benceno	Mezcla de aproximadamen te 83% en peso de éter bis(m-fenoxifenilico) y aproximadamente 17% en peso de éter 3,4'-bis (fenoxi)difenilico
Viscosidad, cs.:				
°C	8650	-	-	-
	2840	-	-	-
	-	11.300	-	-
	12,4	50,82	350	63,2
	3,05	5,93	13	6,0
	0,57	-	1,2	-
Punto de fusión, °C	18,9	56,1	-	-
Punto de vertido, °C	-37,2	-17,8	4,4	-17,8
Pérdida por evaporación:				
6,5 horas a 232,2°C	51,2		1	14,8
6,5 horas a 260,0°C	85,7	12	10	39,7
Instalación del cojinete (100 horas)				
Clasificación de depósito	fallo	fallo	40	fallo
% de aumento de la viscosidad				
Fatiga en rueda dentada:				
Desgaste final, %	53 (30,3)	13	35	61
Tiempo hasta el fallo (horas)	80 (120)	100	120	100
Carga Ryder, kg/cm	492	555	430	373
Ensayo de O y C: a 260°C				
% cambio de viscosidad: 37,8°C	2,65	-	-	2
98,9°C	3,1	-	-	1,5
a 315,6°C				
% cambio de viscosidad: 37,8°C	14	-	72	-
98,9°C	8	-	-	-
Corrosión de cobre, mg/cm ²	-1,7	-	-	-0,01
260,0°C	-	-	-	-
315,6°C				





Por inspección de los datos de la Tabla I, es evidente que el m-bis(fenilmercapto)benceno y los otros compuestos relacionados tienen muchas propiedades convenientes. El m-bis(fenilmercapto)benceno, por ejemplo, tiene buenas características de viscosidad, buenas propiedades a presiones extremas (ensayo de carga Ryder) y buena estabilidad a la oxidación. Por otra parte, es también evidente que el m-bis(fenilmercapto)benceno funde a una temperatura algo más alta, es demasiado volátil, con mucho, a temperaturas altas (pérdida por evaporación), forma considerable cantidad de sedimento (ensayo en cojinete) y no se comporta de la forma necesaria para evitar el desgaste de la rueda dentada y la fatiga (ensayo de fatiga en rueda dentada). La corrosión del cobre se podía mejorar en la mayoría de los casos. (La corrosión de otros metales fue despreciable en todos los casos). En el caso de los puntos de fusión del sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo, éter 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenílico y éter 3,3'-(fenilmercapto)difenílico, no se pudo obtener el punto de fusión debido a que estos tres compuestos se sobreenfrían muy fácilmente. Sin embargo, comparando los puntos de fusión de los diversos otros compuestos usados en las composiciones de la presente invención, y la estructura de tales compuestos, es evidente que tienen un punto de fusión por encima de 23°C, punto de fusión del m-bis(fenilmercapto)benceno.

Evidentemente, hay muchos criterios por los que se pueden juzgar unas composiciones concretas, para determinar si se han perfeccionado en comparación con los componentes de tales composiciones. Además, entre diferentes aplicaciones específicas se usarán diferentes criterios. Por ejemplo, se puede decir que todos los lubricantes para

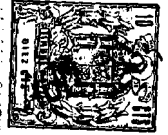
TABLA I (Continuación)

Propiedad	Sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo	Eter 3,3'-bis(fenilmercapto)difenílico	Sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo	Sulfuro de m-fenilmercapto-p'-fenilmercaptodifenilo	Eter 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenílico
Viscosidad, cs: °C	-	-	15.924	-	-
-17,8	12.968	10.231	-	-	13.000
-6,7	62,5	60,3	62,5	68,01	58,1
+37,8	6,24	6,35	5,93	6,88	6,05
+98,9					
Punto de fusión, °C	> 18,9	> 18,9	28,9	37,2	> 18,9
Punto de vertido, °C	-15,0	-	-12,2	-	-9,4
Pérdida por evaporación 6,5 horas a 232,2°C 6,5 horas a 260,0°C	-	15	32,4	29,8	50
	16,4				

31 4804

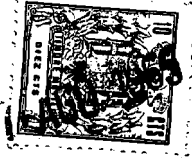
SECRET





5 motores de propulsión a chorro deben tener buena estabilidad a alta temperatura y, sin embargo, una aplicación específica de un lubricante para motor de propulsión a chorro puede requerir también un punto de solución de 10°C como máximo, mientras que en una aplicación distinta se puede especificar una pérdida por evaporación no mayor del 50%; en otra aplicación se puede necesitar una capacidad bastante grande de lubricación a presiones extremas, y en aún otra aplicación distinta se puede hacer énfasis en las características de viscosidad. Además, muchas aplicaciones 10 requerirán una combinación de propiedades. Desde luego, en cada una de tales aplicaciones distintas, las propiedades en las que no se ha puesto énfasis deberán todavía cumplir unas cualidades mínimas. Como resultado de la situación 15 que se acaba de describir, a menudo es difícil, y a veces imposible, proporcionar composiciones lubricantes con todas las propiedades que desearía el fabricante de la máquina. Por tanto, las composiciones finalmente seleccionadas para una aplicación dada son a menudo una solución de compromiso respecto a algunas propiedades. 20

La presente invención proporciona composiciones que tienen al menos una propiedad mejorada en comparación con alguna propiedad de los componentes individuales de tales composiciones, lo que hace que estas composiciones sean más adecuadas para diversas aplicaciones, y particularmente como lubricantes para motores de propulsión a chorro. Para mayor conveniencia, las composiciones de la presente invención se han dividido en las categorías de composiciones de dos componentes, de tres componentes y de 25 cuatro componentes, y cada categoría se divide a su vez 30



tomando como base las propiedades concretas que se mejoran, de forma no predecible, en comparación con las propiedades de los componentes. El ensayo usado para determinar la propiedad que se mejora se indica debajo de cada clasificación de la propiedad.

5

Composiciones de dos componentes:

Las composiciones de dos componentes de la presente invención, que contienen m-bis(fenilmercapto)benceno y otro componente, son las siguientes:

10

Mayor capacidad a presión extrema
(Ensayo en rueda dentada Ryder)

- A. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 75-25% en peso
- (b) sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) aprox. 25-75% en peso

15

- B. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 70-80% en peso
- (b) mezcla de éteres polifenílicos que consta de aproximadamente 63% en peso de m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno, 31% de m-[(m-fenoxifenoxi)(p-fenoxifenoxi)]benceno y 6% de m-bis(p-fenoxifenoxi)benceno aprox. 30-20% en peso

20

Menor formación de depósito
(Ensayo en cojinete)

25

- A. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 75-25% en peso
- (b) sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) aprox. 25-75% en peso

30

- B. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 70-80% en peso
- (b) mezcla de éteres polifenílicos que consta de, en peso, aproximadamente 63% de m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno, 31% de m-[(m-fenoxifenoxi)

314804



(p-fenoxifenoxi) / -benceno,
 y 6% de m-(bis(p-fenoxife
 noxi)benceno

aprox. 30-20% en peso

C. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 60-40% en peso

5 (b) mezcla de éteres polifenili
 cos que consta de, en peso,
 aprox. 83% de éter bis(m-
 fenoxifenílico) y 17% de
 éter 3,4'-bis(fenoxi)dife
 10 nílico

aprox. 40-60% en peso

Mayor capacidad de lubricación de ruedas dentadas
 (Ensayo de fatiga en rueda dentada)

A. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 75-25% en peso

15 (b) sulfuro de bis(m-fenilmer-
 captofenilo) aprox. 25-75% en peso

B. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 70-30% en peso

20 (b) mezcla de éteres polifenili
 cos que consta de, en peso,
 aproximadamente 63% de m-
 bis(m-fenoxifenoxi)benceno,
 31% de m-(m-fenoxifenoxi)
 (p-fenoxifenoxi) / benceno,
 y 6% de m-bis(p-fenoxifeno
 xi)benceno aprox. 30-20% en peso

25 C. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-35% en peso

(b) sulfuro de m-fenilmercapto
 fenil-p-fenilmercaptofenilo aprox. 1-65% en peso

Menor punto de solución

30 A. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-75% en peso

(b) sulfuro de bis(m-fenilmercap
 tofenilo) aprox. 1-25% en peso

314304



En la Figura 1 se muestra
el menor punto de solución
de tales composiciones

- 5 B. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-35% en peso
(b) sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)
difenilo aprox. 1-65% en peso

En la Figura 2 se muestra
el menor punto de solución
de tales composiciones

- 10 C. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-18% en peso
(b) éter m-fenilmercaptodifení-
lico aprox. 1-82% en peso

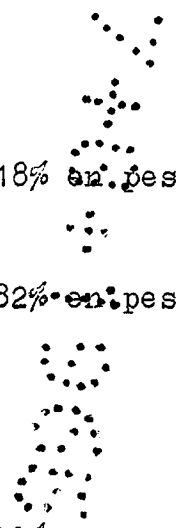
En la Figura 3 se muestra
el menor punto de solución
de tales composiciones

- 15 D. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 80-20% en peso
(b) mezcla de éteres polifeníli-
cos que consta de, en peso,
aproximadamente 63% de m-bis
20 (m-fenoxifenoxi)benceno, 31%
de m-[(m-fenoxifenoxi)(p-fe-
noxifenoxi)]benceno y 6% de
m-bis(p-fenoxifenoxi)benceno aprox. 20-80% en peso

- E. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-20% en peso
25 (b) sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenil-
mercaptodifenilo aprox. 1-80% en peso

- F. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-20% en peso
(b) éter 3,3'-bis(fenilmercap-
to)difenílico aprox. 1-80% en peso

- 30 G. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-68% en peso



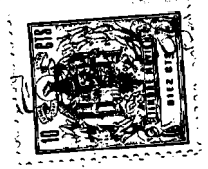
314804



- (b) 1,2,4-tris(fenoxi)benceno aprox. 1-32% en peso
- H. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-59% en peso
- (b) 1,3,5-tris(fenilmercapto)
 benceno aprox. 1-41% en peso
- 5 I. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-73% en peso
- (b) 3,3'-bis(fenilmercapto)bife
 nilo aprox. 1-23% en peso
- J. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-62% en peso
- (b) 3,3'-bis(fenoxi)bifenilo aprox. 1-38% en peso
- 10 K. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-87% en peso
- (b) sulfuro de bis[m-(m-fenil-
 mercaptofenilmercapto)fe-
 nilo] aprox. 1-13% en peso
- L. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 91-1 % en peso
- 15 (b) sulfuro de 3,3'-diclorodife
 nilo aprox. 9-99% en peso

Menor pérdida por evaporación

- A. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 55-45% en peso
- (b) sulfuro de bis(m-fenilmercapto
20 fenoilo aprox. 45-55% en peso
- B. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 70-80% en peso
- (b) mezcla de éteres polifeníli
 cos que consta de, en peso,
 aproximadamente 63% de m-bis
25 (m-fenoxifenoxi)benceno, 31%
 de m-[(m-fenoxifenoxi)(p-fe
 noxifenoxi)]benceno y 6% de
 m-bis(p-fenoxifenoxi)bence
 no aprox. 30-20% en peso



- C. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 55-45% en peso
 (b) éter 3,3'-bis(fenilmercap-
 to)difenílico aprox. 45-55% en peso

5 En la siguiente Tabla II se exponen propiedades
 típicas de algunas de las composiciones de dos componen-
 tes de la presente invención.

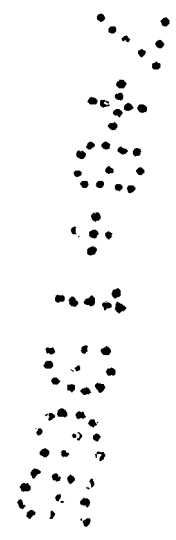
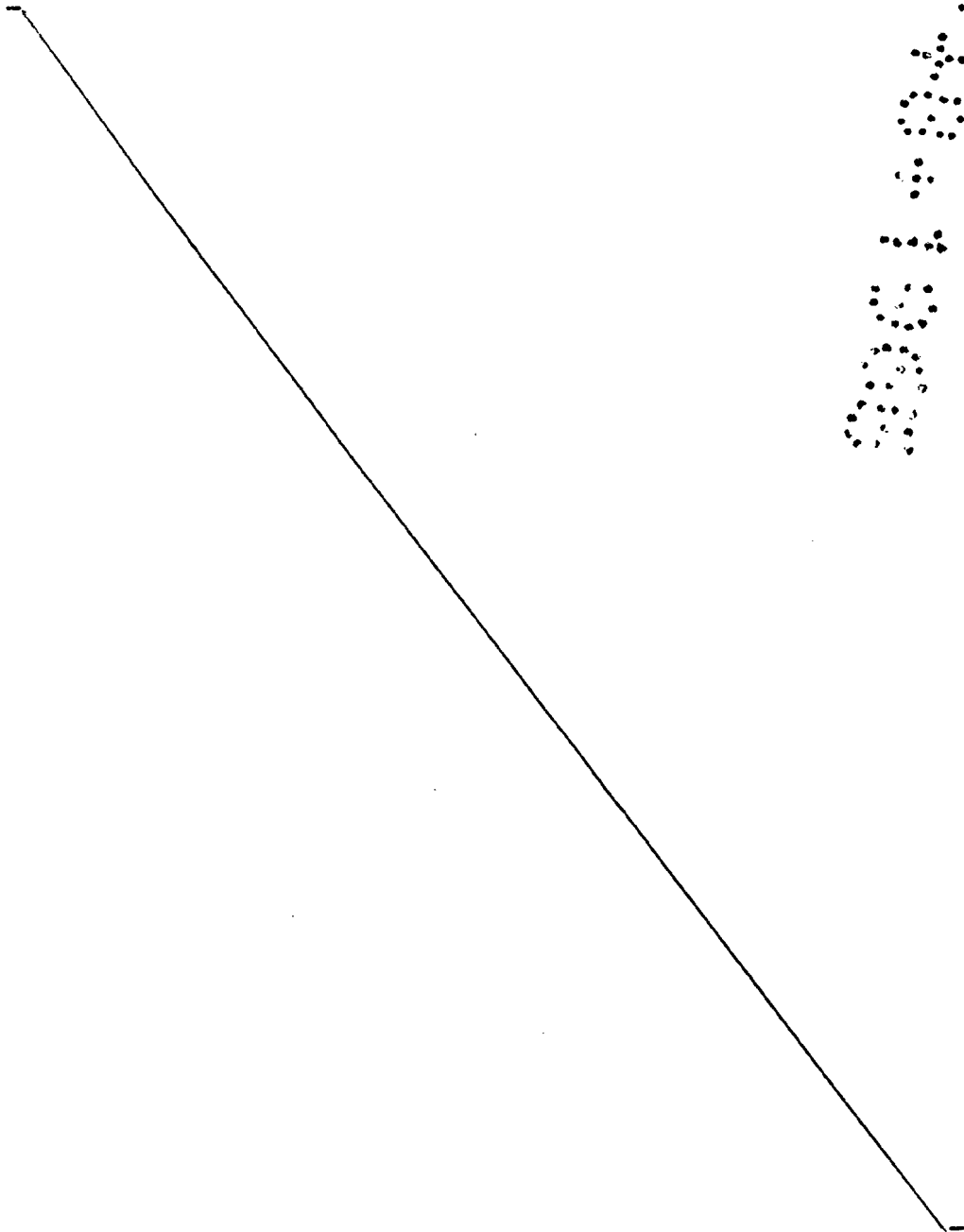
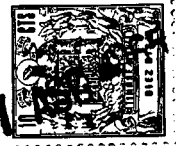


TABLA II

Propiedad	50% de m-bis(fenilmercapto) benceno + 50% de sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo)	75% de m-bis(fenilmercapto) benceno + 25% de una mezcla de éteres polifenilicos que consta de aprox. 63% de m-bis(m-fenoxifenoxi) benceno, 31% de m-(m-fenoxifenoxi) (p-fenoxifenoxi) benceno y 6% de m-bis(p-fenoxifenoxi)-benceno
Viscosidad, cs.: -17,8 +37,8 +98,9 +287,8	10.700 25,0 4,17 0,68	8.296 23,3 4,02 0,65
Punto de solución, °C	37,8	-34,4
Punto de vertido, °C	-26,1	-26,1
Pérdida por evaporación: 6,5 horas a 232,2°C 6,5 horas a 260,0°C	27,2 43,7	40,4 64,3
Instalación del cojinete (100 horas): Clasificación de depósito % de aumento de viscosidad	39 54	87,4 72
Fatiga en rueda dentada: Desgaste final, % Tiempo hasta fallo (horas)	12,5 150	30,5 120
Carga Ryder, kg/cm	610	607
Ensayo de O y C: a 260°C % de cambio de viscosidad - 37,8°C - 98,9°C a 315,6°C de cambio de viscosidad - 37,8°C - 98,9°C	13,7 10,1 75 34	10,8 4,8 39 18
Corrosión de cobre, mg/cm ² : 260°C 315,6°C	-7,5 -8,6	-2,24 -





Composiciones de tres componentes:

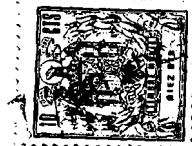
Las composiciones de tres componentes de la presente invención contienen: (a) m-bis(fenilmercapto)benceno, y otros dos componentes (b) y (c). Estas nuevas composiciones son como sigue:

Menor punto de solución

- 5
- A. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 98-7 % en peso
 (b) sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) aprox. 1-25% en peso
 10 (c) sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo aprox. 1-75% en peso
- composiciones que caen dentro del área ABCD de la Figura 5.
- 15 B. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 98-1% en peso
 (b) sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) aprox. 1-25% en peso
 (c) sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo aprox. 1-98% en peso
- 20 composiciones que caen dentro del área ABCD de la Figura 6
- C. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-1% en peso
 (b) éter m-fenilmercaptodifenílico
 25 lico aprox. 1-85% en peso
 (c) o-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 1-85% en peso
- composiciones que caen dentro del área ABCDE de la Figura 7.

30 Estas composiciones son también muy útiles debido

314804



a su muy baja viscosidad y aceptables velocidades de evaporación, que en algunos casos son imprevisiblemente más bajas de lo que podría esperarse.

- 5 D. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-1 % en peso
 (b) sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) aprox. 1-30 % en peso
 (c) éter 3,3'-bis(fenilmercapto) difenílico aprox. 1-99 % en peso
- 10 composiciones que caen dentro del área ABCD de la Figura 8

- E. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 99-20% en peso
 (b) sulfuro de bis(m-fenilmercaptodifenilo) aprox. 1-26 % en peso
 15 (c) sulfuro de m-fenilmercapto-p-fenilmercaptodifenilo aprox. 1-70% en peso
- composiciones que caen dentro del área ABCD de la Figura 9

- 20 F. (a) m-bis(fenilmercapto)benceno aprox. 15-50% en peso
 (b) éter m-fenilmercaptodifenílico aprox. 10-35% en peso
 (c) cloruro de m-(m-fenilmercaptodifenilmercapto)fenilo aprox. 15-75% en peso

25 Además de un punto de solución menor, muchas de las composiciones de tres componentes de la presente invención poseen también una velocidad de evaporación que es inesperadamente menor de lo que podría preverse tomando como base la cantidad de cada uno de los componentes presentes.

30 Composiciones de cuatro componentes:

314204



Composiciones de cuatro componentes:

Una mezcla particularmente útil de componentes que después se pueden mezclar con m-bis(fenilmercapto)ben-
ceno es aquella preparada haciendo reaccionar sulfuro de
5 m-clorofenil fenilo, éter m-clorofenil fenílico y sulfuro
sódico, en relaciones molares de aproximadamente 1-2:1-2,
5-2, respectivamente, tal como se ilustra en el siguiente
Ejemplo 8.

Ejemplo 8

10 De igual forma que en el Ejemplo 7, se hizo re-
accionar una mezcla de 90 partes de éter m-clorofenil fení-
lico, 79,4 partes de sulfuro de m-clorofenil fenilo, 61,4
partes de sulfuro sódico hidrato al 61% y 267 partes de
N-metilpirrolidona, para dar 100 partes de un producto que
15 hervía a 200-250°C (0,1 mm). El aceite producido es una
mezcla de tres componentes: 22% de sulfuro de 3,3'-bis(feno-
xi)difenilo, 50% de sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodi-
fenilo y 28% de sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo).

Aunque las composiciones obtenidas mezclando m-
20 bis(fenilomercapto)benzeno con una mezcla del tipo de la
preparada en el Ejemplo 8 son composiciones de cuatro com-
ponentes, tal mezcla se puede tratar como una composición
de un solo componente, y las mezclas resultantes se pueden
tratar como composiciones de dos componentes. Según ello,
25 las composiciones de cuatro componentes de la presente in-
vención, todas las cuales tienen menor punto de solución,
son las siguientes:

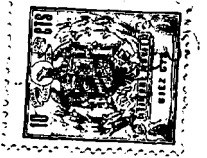
(a) m-bis(fenilmercapto)benzeno Aprox. 99-11% en peso

(b) una mezcla que consta de:

30 (i) Sulfuro de bis(m-fenil
mercaptodifenilo)

aprox. 1-40 % en peso

314804



- (ii) sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo aprox. 40-60% en peso
- (iii) sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)-difenilo aprox. 1-40% en peso

5 En la Figura 4 se muestra el menor punto de solución de mezclas de m-bis(fenilmercapto)benceno y una mezcla típica de los tres componentes anteriores de (b), que es la mezcla del Ejemplo 8. Respecto a esto, es de notar que se ha descubierto que la composición antes expuesta no cristaliza cuando se mantiene a $-34,4^{\circ}\text{C}$ durante varios meses.

10 Composiciones típicas de cuatro componentes, que no cristalizan:

<u>Componentes</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>
m-bis(fenilmercapto)benceno	48,6
15 sulfuro de bis(m-fenilmercaptodifenilo)	15,1
sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercapto-	
difenilo	24,2
sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo	12,1

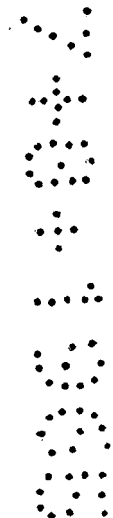
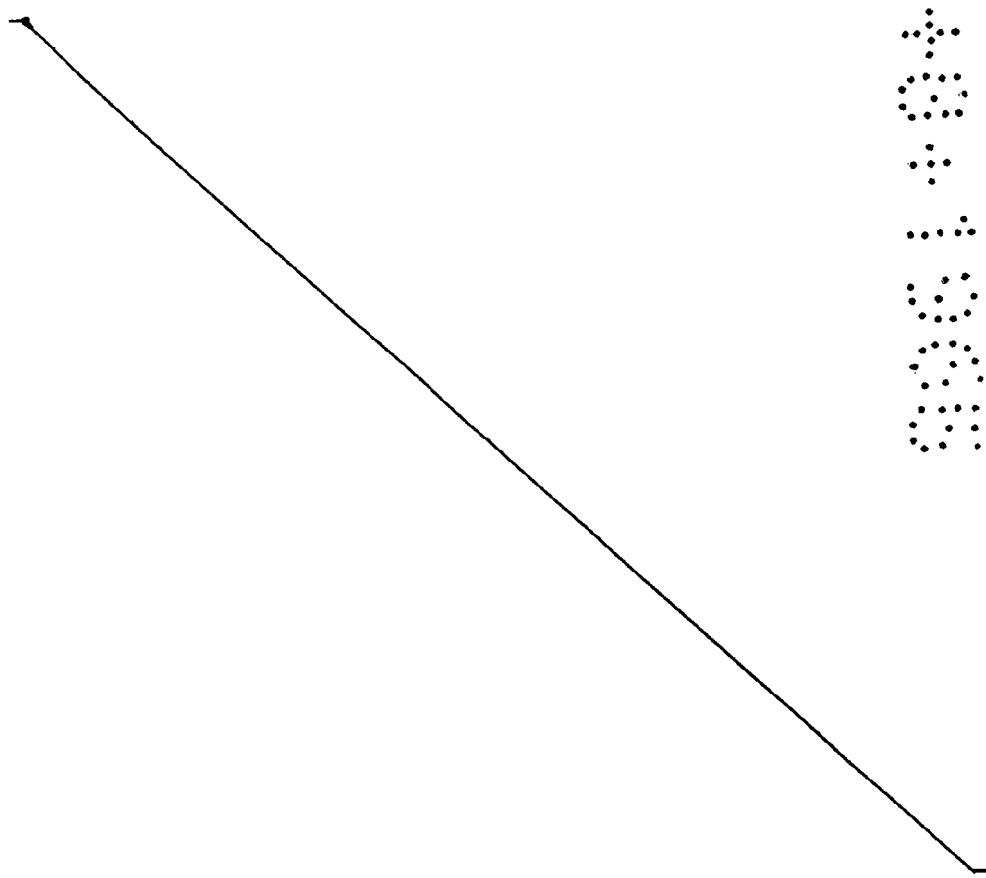
20 Como se ha discutido antes, las composiciones de la presente invención tienen muchos usos. De estos varios usos, uno de los más significativos es como lubricante para motores de propulsión a chorro. Aunque, desde luego, es necesario que un lubricante para motor de propulsión a chorro tenga buena estabilidad térmica, es igualmente importante disponer de un lubricante que se pueda usar a $-17,8^{\circ}\text{C}$.

25 Esto se puede expresar como disponer de un fluido que tenga la capacidad de permitir el arranque de motores a $-17,8^{\circ}\text{C}$. Dicho todavía de otra forma, el lubricante no debe cristalizar por encima de $-17,8^{\circ}\text{C}$. Como es sabido por las personas versadas en la materia, tal capacidad a temperatura baja se consigue generalmente sacrificando propiedades a alta

30



temperatura, y viceversa. También a menudo, un fluido que
tiene buena capacidad a baja temperatura contiene un com-
ponente o componentes que son demasiado volátiles si tal
líquido se ha de usar a altas temperaturas. Otras propieda-
des deben cumplir también ciertos requisitos. Un ejemplo de
5 la dificultad de proporcionar un lubricante que tenga tal
combinación de propiedades se puede apreciar por referencia
a los requisitos, actualmente en consideración, para los
lubricantes a usar para los motores de propulsión a chorro
10 de los aparatos supersónicos de transporte, que se están
diseñando actualmente en los Estados Unidos de Norteaméri-
ca y en Europa, y comparando tales requisitos con los re-
quisitos pasados, y los de hoy día, para los lubricantes
para motores. Tales requisitos se exponen en la siguiente
15 Tabla 3.



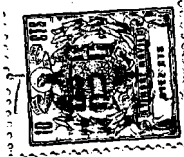
314804

TABLA III

Propiedades requeridas	MIL-L-7808	Especificación MIL-L-23699	SST
Temperatura aproximada de trabajo, °C	135	182,2	260
I. Viscosidad (centistokes), a	17.000	13.000	13.000
-53,9°C			100,0 max.
-40°C			5,0 min.
-17,8°C		25,0	
+37,8°C	11,0 min.		
+98,9°C	3,0	5,0-5,5	
+204,4°C			1,0
+260,0°C			
II. Punto de vertido, °C	-59,4	-53,9	-28,9
III. Pérdida por evaporación:			
% de pérdida a : 204,4°C	35	20	-
232,2°C	-	-	10
260,0°C	-	-	50
IV. Inflamabilidad			
Punto de evaporación instantánea, °C	204,4	218,3	260,0
Temperatura de ignición espontánea, °C			398,9 (min)
V. Rueda dentada Ryder:			
Carga de desgaste (kg/cm)	304	394	465 (322)
VI. Fatiga en rueda dentada:			
Horas hasta el fallo	-	-	100
VII. Ensayo en cojinete (100 horas)			
Temperatura del cojinete, °C	260,0	260,0	287,8
Temperatura de la masa de aceite, °C	171,1	198,9	260,0
Temperatura del aceite de entrada, °C	148,9	176,7	232,2
Clasificación de depósito	100 max.	100 max.	100 max.
Cambio de viscosidad	100% max.	5 a 20%	100 max.
VIII. Ensayo de oxidación-corrosión:			
Temperatura, °C	175,0	175	260,0
Cambio de viscosidad, % :	15%	+ 15%	204,6
37,8°C			+ 25%
98,9°C			
Cu			
Otros			
Cambio de metal (mg/cm ²):	± 0,4	± 0,4	± 0,3
			± 0,3



314804



Por inspección de los requisitos antes expuestos, es claramente evidente la magnitud del problema de encontrar lubricantes adecuados para la especificación SST. Por ejemplo, se necesita un intervalo más amplio en estado líquido, pero no se puede tolerar un aumento de depósitos, a pesar de las temperaturas más altas de funcionamiento, y se especifica una pérdida por evaporación algo menor. Además se requieren propiedades de lubricación muy mejoradas, y el lubricante SST ha de ser menos corrosivo, a pesar de las temperaturas de trabajo más altas.

De entre las diversas formulaciones antes descritas se prefieren ciertas composiciones más limitadas, debido a su punto de solución inesperadamente disminuido, igual a $-17,8^{\circ}\text{C}$ o menor y, por tanto, su más amplio intervalo en estado líquido, y en muchos casos inesperadamente bajas pérdidas por evaporación, así como otras propiedades que hacen a tales composiciones muy adecuadas como lubricantes para los motores de propulsión a chorro SST. Las mencionadas composiciones más limitadas, o preferidas, se relacionan en la siguiente Tabla 4.



TABLA IV

Composiciones que tienen un punto de solución de -17,8°C, o menor

Nº	Componentes	Intervalo de % en peso
1	m-bis(fenilmercapto) benceno mezcla de aproximadamente 63% de m-bis(m-fenoxifenoxi) benceno, 31% de m-(m-fenoxifenoxi)(p-fenoxifenoxi) benceno y 6% de m-bis (p-fenoxifenoxi) benceno	80-70
2	m-bis(fenilmercapto) benceno éter 3,3'-bis(fenilmercapto)difenilico	55-45 45-55
3	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo	65-35 35-65
4	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de 3,3'-diclorodifenilo	65-60 35-40
5	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de bis(m-fenilmercaptodifenilo) sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo	66-45 18-6 40-27
6	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de bis(m-fenilmercaptodifenilo) sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo	65-45 20-6 43-23
7	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de bis(m-fenilmercaptodifenilo) éter bis(m-fenilmercaptodifenilico)	70-42 25-5 43-15
8	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de bis(m-fenilmercaptodifenilo) sulfuro de m-fenilmercaptodifenil-p'-fenilmercaptodifenilo	57-43 23-5 48-25
9	m-bis(fenilmercapto) benceno éter m-fenilmercaptodifenilico o-bis(fenilmercapto) benceno	54-43 32-19 31-12
10	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de bis(m-fenilmercapto) sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo	55-45 20-20 30-10 30-10

314804





En la siguiente Tabla V se relacionan algunas composiciones específicas típicas dentro de las composiciones preferidas expuestas en la anterior Tabla IV. Para identificar las composiciones específicas relacionadas a continuación, el primer número se refiere al número de una composición de la Tabla IV, y el segundo número es la designación de una composición específica cuyas composiciones caen dentro de las composiciones del primer número.

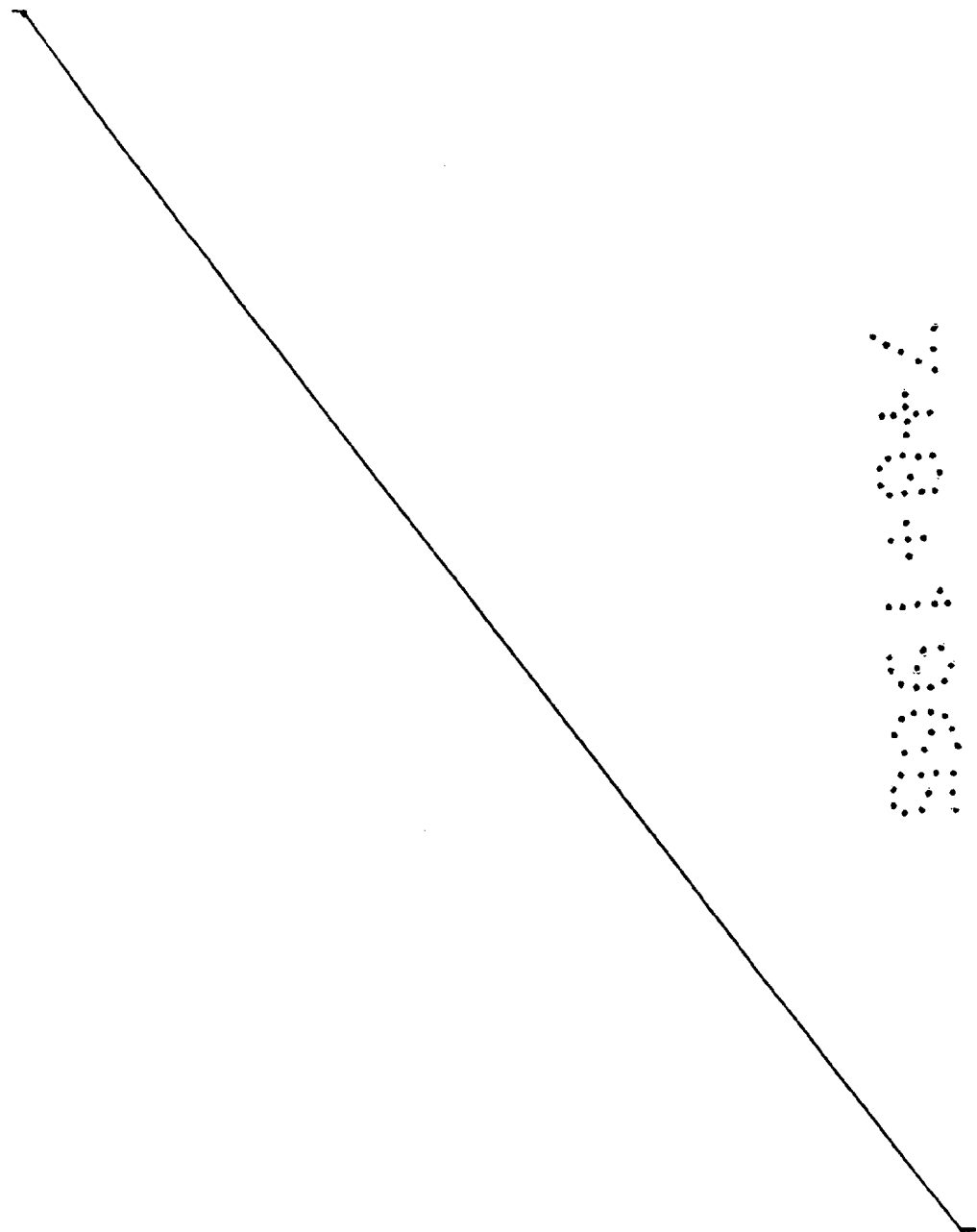


TABLA V

Nº	Composiciones	Tanto por ciento en peso
1-1	m-bis(fenilmercapto) benceno mezcla de aproximadamente 63% de m-bis(m-fenoxifenoxi) benceno, 31% de m-[m-fenoxifenoxi)(p-fenoxifenoxi)] benceno y 6% de m-bis(p-fenoxifenoxi) benceno	25
2-1	m-bis(fenilmercapto) benceno éter 3,3'-bis(fenilmercapto)difenilico	75
2-2	m-bis(fenilmercapto) benceno éter 3,3'-bis(fenilmercapto)difenilico	55 45
3-1	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo	50 50
4-1	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de 3,3'-diclorodifenilo	63 37
5-1	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo	50 15 35
6-1	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo	50 15 35
7-1	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) éter 3,3'-bis(fenilmercapto)difenilico	50 15 35
8-1	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) sulfuro de m-fenilmercapto-p'-fenilmercaptodifenilo	50 15 35
9-1	m-bis(fenilmercapto) benceno éter m-fenilmercaptodifenilico o-bis(fenilmercapto) benceno	52 28 20
9-2	m-bis(fenilmercapto) benceno éter m-fenilmercaptodifenilico o-bis(fenilmercapto) benceno	50 25 25

314804

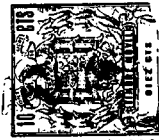
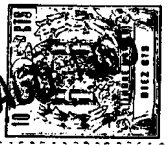


TABLA V (Continuación)

Nº	Composiciones	Tanto por ciento en peso
9-3	m-bis(fenilmercapto) benceno éter m-fenilmercaptodifenilico o-bis(fenilmercapto) benceno	45 40 15
9-4	m-bis(fenilmercapto) benceno éter m-fenilmercaptodifenilico o-bis(fenilmercapto) benceno	45 33 22
9-5	m-bis(fenilmercapto) benceno éter m-fenilmercaptodifenilico o-bis(fenilmercapto) benceno	55 22,5 22,5
9-6	m-bis(fenilmercapto) benceno éter m-fenilmercaptodifenilico o-bis(fenilmercapto) benceno	60 20 20
10-1	m-bis(fenilmercapto) benceno sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo	49 15 24 12

314804

SECRET



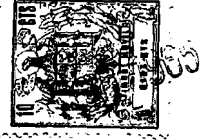


Por lo que antecede, es evidente que la presente invención proporciona a los que trabajan en el ramo, nuevas composiciones adecuadas para muchos usos, y particularmente útiles como lubricantes para motores de propulsión a chorro. Además, es evidente que las composiciones de la presente invención poseen propiedades inigualadas, así como combinaciones inigualadas de propiedades.

Aunque las composiciones antes descritas son generalmente del todo adecuadas para la mayoría de las aplicaciones, puede ser también conveniente añadir pequeñas cantidades de otros diversos agentes funcionales de adición, tales como mejoradores del índice de viscosidad, por ejemplo un éster metacrilato polimerizado, un poliestireno alcoholado, o los productos de condensación, tipo poliéter, de óxido de etileno u óxido de propileno, o ambos, con un glicol tal como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, etc, o con un alcohol alifático tal como butanol, octanol, decanol, tridecanol, etc; reductores del punto de vertido, inhibidores de oxidación, detergentes, agentes inhibidores de corrosión y oxidación, agentes contra el desgaste, y lubricantes, agentes antiespumantes tales como los polímeros de siliconas, y similares.

Aunque la presente invención se ha descrito respecto a ciertas realizaciones, se ha de entender que no está limitada por ellas, ya que se pueden emplear, sin salir del espíritu y ámbito de la presente invención, variaciones y modificaciones de la misma evidentes para las personas versadas en la materia. Así, por ejemplo, los diversos componentes de las composiciones de la presente invención pueden contener grupos aromáticos, halógeno-sustituidos

314804



particularmente como sustituyentes cloro, como en el sulfuro de clorofenil fenilo, sulfuro de diclorodifenilo y cloruro de fenilmercaptofenilmercaptofenilo.

5 Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en Estados Unidos de América el 1 de Julio de 1964, bajo el número 379.551 y 19 de Mayo de 1.965, bajo el número 456.906, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

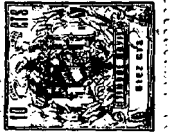
1.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones lubricantes seleccionadas del grupo que consiste en (a) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 99% a aproximadamente 25% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (2) desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 75% en peso de sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo), (B) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 80% hasta aproximadamente 20% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (2) desde aproximadamente 20% hasta aproximadamente 80% en peso de un polifenil éter que tiene de 4 a 5 grupos aromáticos y de 3 a 4 átomos de oxígeno, (C) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 99% hasta aproximadamente 35% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (2) desde aproximadamente 1%

15
20
25



hasta aproximadamente 65% en peso de sulfuro de m-fenilmercapto-p'-fenilmercaptodifenilo, (D) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 99% hasta aproximadamente 35% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (2) desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 65% en peso de sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo, (E) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 99% hasta aproximadamente 18% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (2) desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 82% en peso de m-fenilmercaptodifenil éter, (F) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 99% hasta aproximadamente 20% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (2) desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 80% en peso de sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo, (G) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 55% hasta aproximadamente 45% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (2) desde aproximadamente 45% hasta aproximadamente 55% en peso de 3,3'-bis(fenilmercapto) difenil éter, (H) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 99% hasta aproximadamente 68% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (2) desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 32% en peso de 1,2,4-tris(fenoxi)benceno, (I) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 99% hasta aproximadamente 59% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (2) desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 41% en peso de 1,3,5-tris(fenilmercapto) benceno, (J) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 99% hasta aproximadamente 73% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (2) desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 27% en peso de 3,3'-bis(fenilmercapto)

314904



difenilo, (K) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 99% hasta aproximadamente 62% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (2) desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 38% en peso de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo, (L) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 99% hasta aproximadamente 87% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno (2) desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 13% en peso de sulfuro de bis(m-fenilmercaptodifenilmercapto)fenilo, (M) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 91% hasta aproximadamente 1% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (2) desde aproximadamente 9% hasta aproximadamente 99% en peso de sulfuro de 3,3'-diclorofenilo, (N) una composición que consta de (1) m-bis(fenilmercapto) benceno, (2) sulfuro de bis(m-fenilmercaptodifenilo) y (3) sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo, siendo la cantidad de (1), (2) y (3) tal que dicha composición cae dentro del área definida por ABCD de la figura 5 y tiene un punto de solución más bajo que el punto de fusión de cualquiera de (1), (2) ó (3), (O) una composición que consta de (1) m-bis(fenilmercapto) benceno, (2) sulfuro de bis(m-fenilmercaptodifenilo) y (3) sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo, siendo la cantidad de (1), (2) y (3) tal que dicha composición cae dentro del área definida por ABCD de la figura 6 y tiene un punto de solución más bajo que el punto de fusión de cualquiera de (1), (2) o (3), (P) una composición consistente en (1) m-bis(fenilmercapto)benceno, (2) o-bis(fenilmercapto) benceno y (3) m-fenilmercaptodifenil éter, siendo la cantidad de (1), (2) y (3) tal que dicha composición cae dentro del área definida por ABCDE de la Figura 7 y tiene un punto de

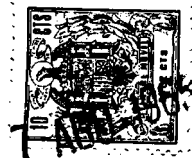
314804



solución más bajo que el punto de fusión de cualquiera de (1), (2) o (3), (Q) una composición que consta de (1) m-bis(fenilmercapto) benceno, (2) sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) y (3) 3,3'-bis(fenilmercapto) difenil éter, siendo la cantidad de (1), (2) y (3) tal que dicha composición cae dentro del área definida por ABCD de la Figura 8 y tiene un punto de solución más bajo que el punto de fusión de cualquiera de (1), (2) o (3), (R) una composición que consta de (1) m-bis(fenilmercapto)benceno, (2) sulfuro de bis(fenilmercaptodifenilo) y (3) sulfuro de m-fenilmercapto-p'-fenilmercaptodifenilo, siendo la cantidad de (1), (2) y (3) tal que dicha composición cae dentro del área definida por ABCD de la Figura 9 y tiene un punto de solución más bajo que el punto de fusión de cualquiera de (1), (2) o (3), y (S) una composición que consta de (1) desde aproximadamente 99% en peso hasta aproximadamente 11% en peso de m-bis(fenilmercapto)benceno y (2) desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 89% en peso de una mezcla que comprende (i) desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 40% en peso de sulfuro de bis(m-fenilmercaptodifenilo), (ii) desde aproximadamente 40% hasta aproximadamente 60% en peso de sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo y (iii) desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 40% en peso de sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo.

2.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) aproximadamente 50% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (b) aproximadamente 50% en peso de sulfuro de bis(m-fenilmercaptodifenilo).

3.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) desde aproximadamente 80%



hasta aproximadamente 88% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (b) desde aproximadamente 12% hasta aproximadamente 20% en peso de sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo).

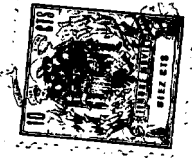
4.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) desde aproximadamente 80% hasta aproximadamente 20% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (b) desde aproximadamente 20% hasta aproximadamente 80% en peso de una mezcla de éteres polifenílicos que comprende, en peso, aproximadamente 63% de m-bis(m-fenoxi fenoxi)benceno, 31% de m-[(m-fenoxifenoxi)(p-fenoxifenoxi)] benceno y 6% de m-bis(p-fenoxifenoxi) benceno.

5.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) aproximadamente 75% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (b) aproximadamente 25% en peso de una mezcla de éteres polifenílicos que comprende, en peso, aproximadamente 63% de m-bis(m-fenoxifenoxi) benceno, 31% de m-[(m-fenoxifenoxi)(p-fenoxifenoxi)] benceno y 6% de m-bis(p-fenoxifenoxi) benceno.

6.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) desde aproximadamente 60% hasta aproximadamente 40% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (b) desde aproximadamente 40% hasta aproximadamente 60% en peso de una mezcla que comprende aproximadamente 83% en peso de bis-(m-fenoxifenil) éter y aproximadamente 17% en peso de 3,4'-bis(fenoxi)difenil éter.

7.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) aproximadamente 50% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (b) aproximadamente 50% en peso de una mezcla que comprende aproximadamente 83% en peso de bis(m-fenoxifenil) éter y aproximadamente

314804



17% en peso de 3,4'-bis(fenoxi)difenil éter.

5 8.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) aproximadamente 50% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (b) aproximadamente 50% en peso de sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo.

9.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) aproximadamente 65% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (b) aproximadamente 35% en peso de m-fenilmercaptodifenil éter.

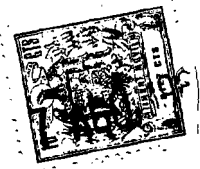
10 10.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) aproximadamente 50% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (b) aproximadamente 50% en peso de sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo.

15 11.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) aproximadamente 50% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (b) aproximadamente 50% en peso de 3,3'-bis(fenilmercapto)difenil éter.

20 12.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) m-bis(fenilmercapto) benceno, (b) sulfuro de bis(m-fenilmercaptodifenilo) y (c) sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo, siendo la cantidad de (a), (b) y (c) tal que dicha composición cae dentro del área definida por ABCD de la figura 5 y tiene un punto de solución de a lo sumo aproximadamente -17,8°C.

25 13.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones que constan de (a) m-bis(fenilmercapto) benceno, (b) sulfuro de bis(m-fenilmercaptodifenilo) y (c) sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo, siendo la cantidad de (a), (b) y (c) tal que dicha composición cae dentro del área definida por ABCD de la Figura 6.

314804



14.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) m-bis(fenilmercapto) benceno, (b) o-bis(fenilmercapto) benceno y (c) m-fenilmercaptodifenil éter, siendo la cantidad de (a), (b) y (c) tal que dicha composición cae dentro del área definida por ABCDE de la Figura 7.

15.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) m-bis(fenilmercapto) benceno, (b) sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) y (c) 3,3'-bis(fenilmercapto)difenil éter, siendo la cantidad de (a), (b) y (c) tal que dicha composición cae dentro del área definida por ABCD de la Figura 8.

16.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) m-bis(fenilmercapto) benceno, (b) sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) y (c) sulfuro de m-fenilmercapto-p'-fenilmercapto difenilo; siendo la cantidad de (a), (b) y (c) tal que dicha composición cae dentro del área definida por ABCD de la figura 9.

17.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) desde aproximadamente 55% hasta aproximadamente 45% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (b) desde aproximadamente 45% hasta aproximadamente 55% en peso de una mezcla que comprende (i) desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 20% en peso de sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo), (ii) desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 30% en peso de sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo, y (iii) desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 30% en peso de sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo.

18.- Mejoras introducidas en la preparación de

31488



composiciones que constan de (a) aproximadamente 49% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno, (b) aproximadamente 15% en peso de sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo), (c) aproximadamente 24% en peso de sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo y (d) aproximadamente 12% en peso de sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo.

19.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) aproximadamente 50% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno, (b) aproximadamente 15% en peso de sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) y (c) aproximadamente 35% en peso de sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo.

20.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) aproximadamente 50% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno, (b) aproximadamente 15% en peso de sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) y (c) aproximadamente 35% en peso de sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo.

21.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) aproximadamente 50% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno, (b) aproximadamente 25% en peso de m-fenilmercaptodifenil éter, y (c) aproximadamente 25% en peso de o-bis(fenilmercapto) benceno.

22.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) aproximadamente 50% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno, (b) aproximadamente 15% en peso de sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) y (c) aproximadamente 35% en peso de 3,3'-bis(fenilmercapto)difenil éter.

23.- Mejoras introducidas en la preparación de

314804



5 composiciones que constan de (a) aproximadamente 50% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno, (b) aproximadamente 15% en peso de sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo), y (c) aproximadamente 35% en peso de sulfuro de m-fenilmercapto-p'-fenilmercaptodifenilo.

24.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de una mezcla de m-bis(fenilmercapto) benceno y sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo).

10 25.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de una mezcla de m-bis(fenilmercapto) benceno y un tioéter polifenílico que tiene de 3 a 6 anillos aromáticos.

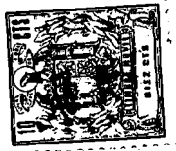
15 26.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de una mezcla de m-bis(fenilmercapto) benceno y un éter-tioéter polifenílico mixto que tiene de 3 a 5 anillos aromáticos.

20 27.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de una mezcla de m-bis(fenilmercapto) benceno y un éter polifenílico que tiene 4 a 5 anillos aromáticos.

25 28.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) desde aproximadamente 65% hasta aproximadamente 60% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno y (b) desde aproximadamente 35% hasta aproximadamente 40% en peso de sulfuro de 3,3'-diclorodifenilo.

30 29.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) aproximadamente 33,7% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno, (b) aproximadamente 16,3% en peso de m-fenilmercaptodifenil éter, y (c) aproximadamente 50,0% en peso de cloruro de m-(m-fenilmercapto

314804



fenilmercapto)fenilo.

5 30.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que constan de (a) aproximadamente 31,0% en peso de m-bis(fenilmercapto) benceno, (b) aproximadamente 15,0% en peso de m-fenilmercaptodifenil éter, (c) aproximadamente 46,0% en peso de cloruro de m-(m-fenilmercaptofenilmercapto)fenilo y (d) aproximadamente 8,0% en peso de sulfuro de m-clorofenilfenilo.

10 31.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones lubricantes.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cincuenta y cinco hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

P. A.

7 JUN 1965

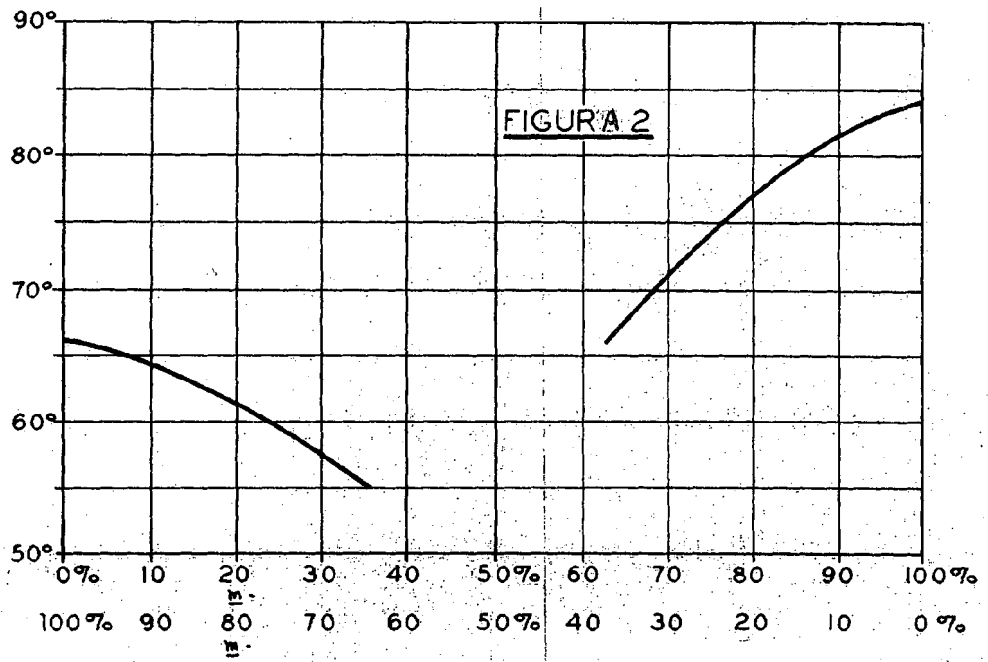
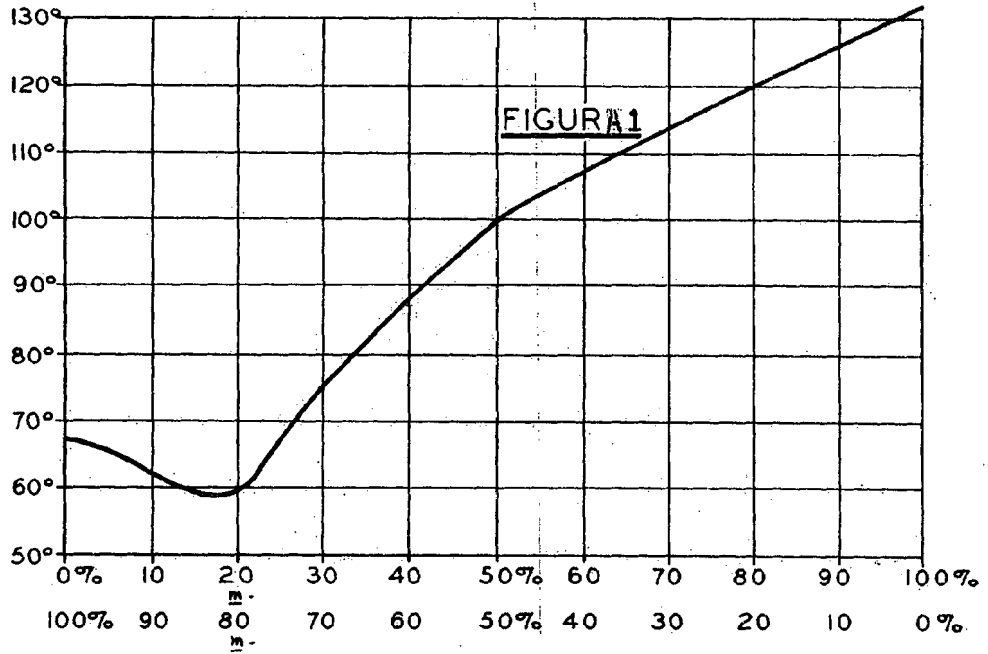
Alberto de Elzabur
Por Poderes



BG/.-

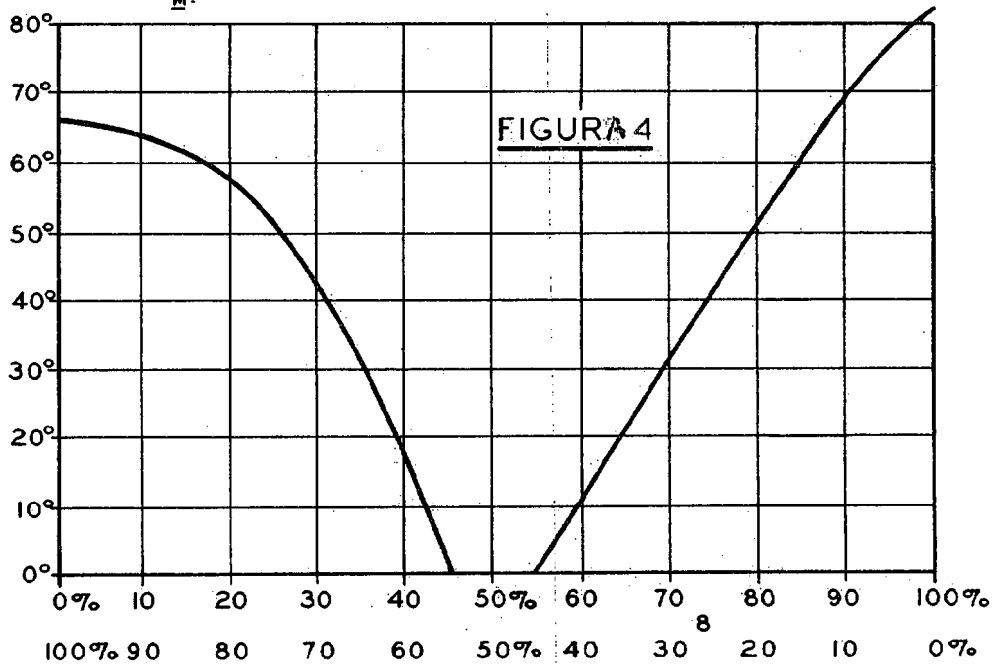
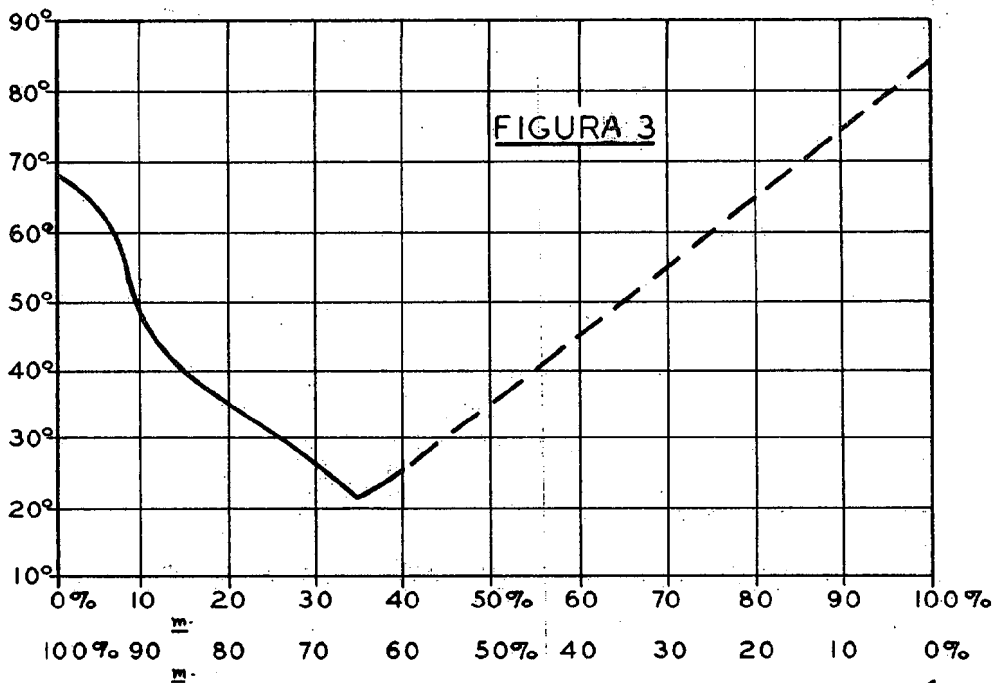
3-4-64

314804

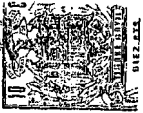


Alberto de Elvira
Prof. Física

314804



[Handwritten signature]



314804

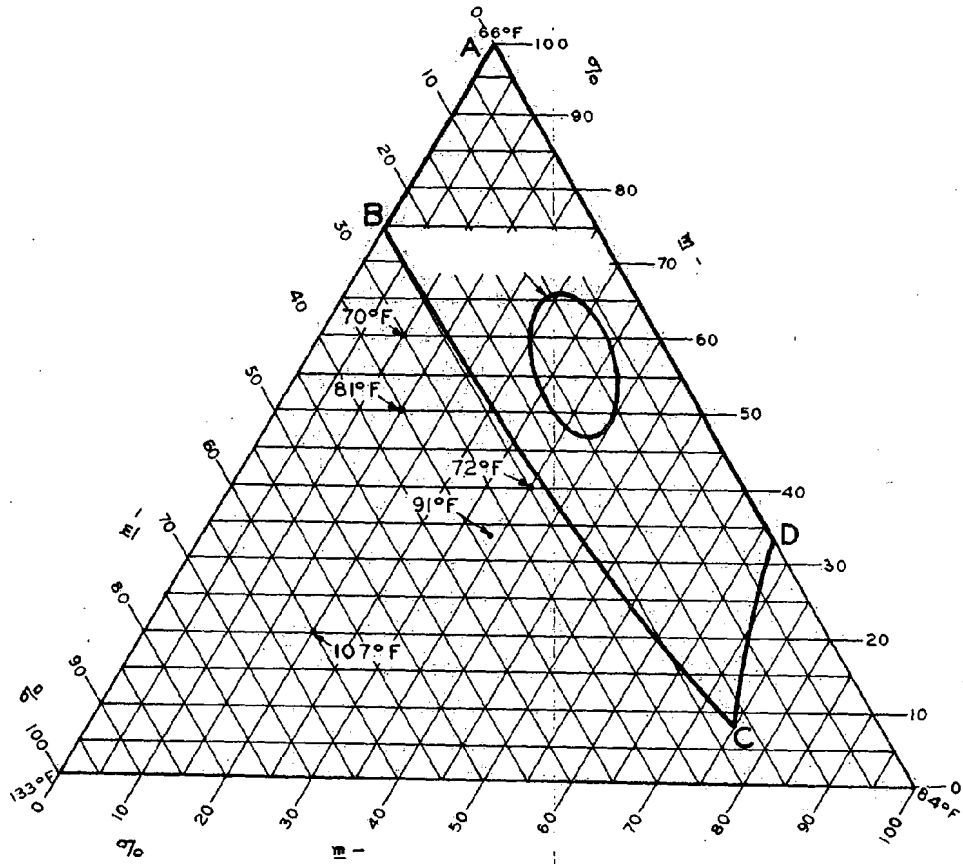


FIGURA 5

Art

314804

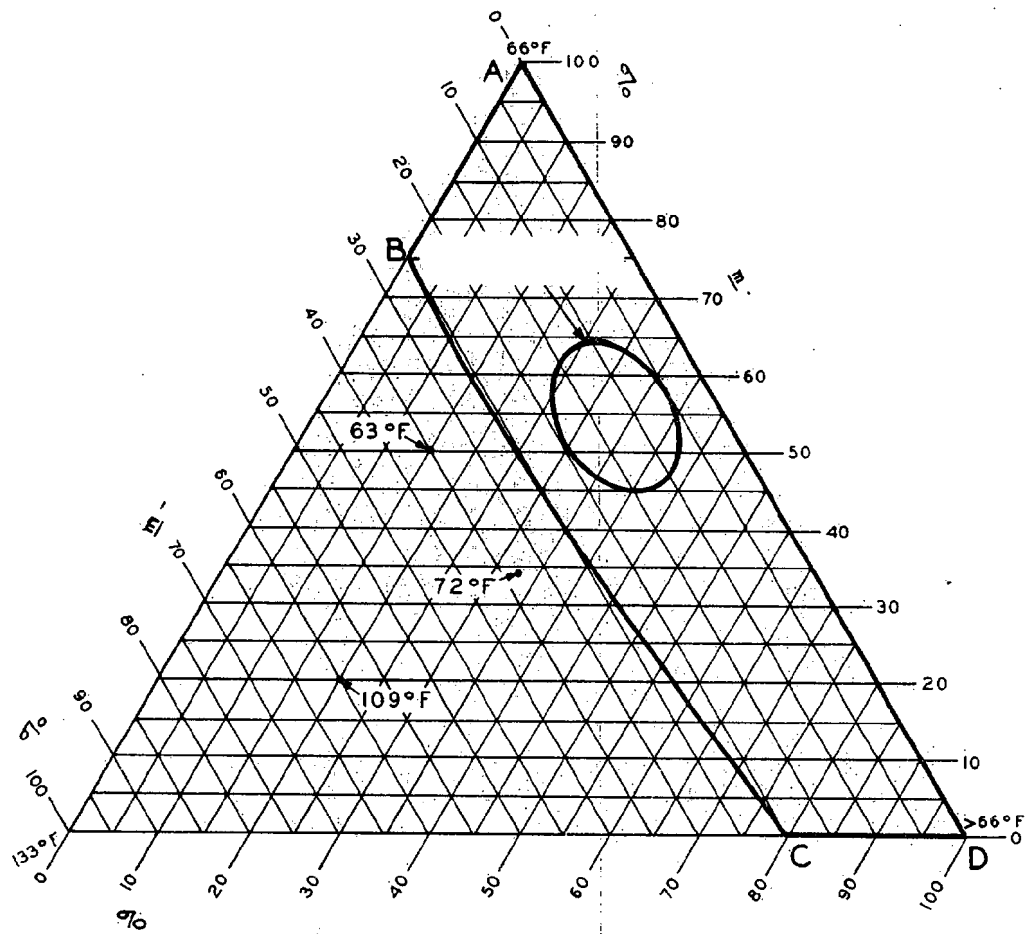


FIGURA 6

[Handwritten signature]



314804

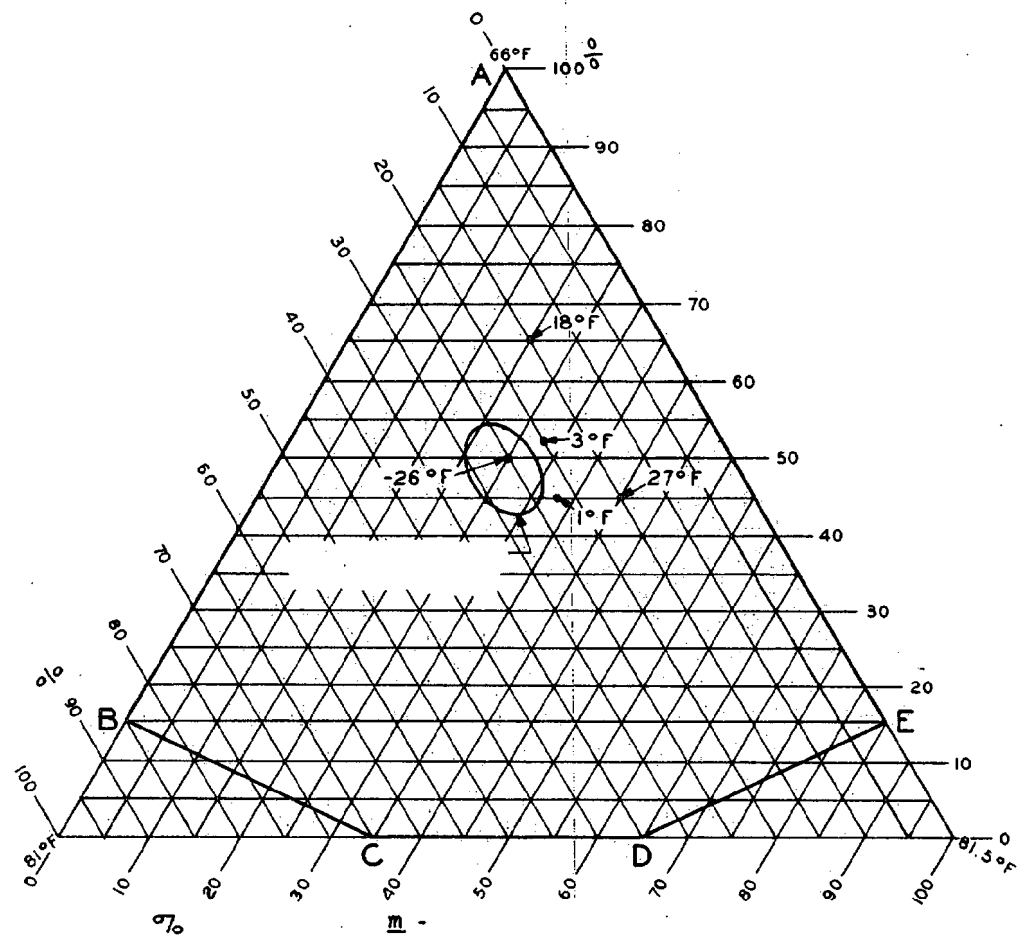


FIGURA 7

[Handwritten signature]

314804

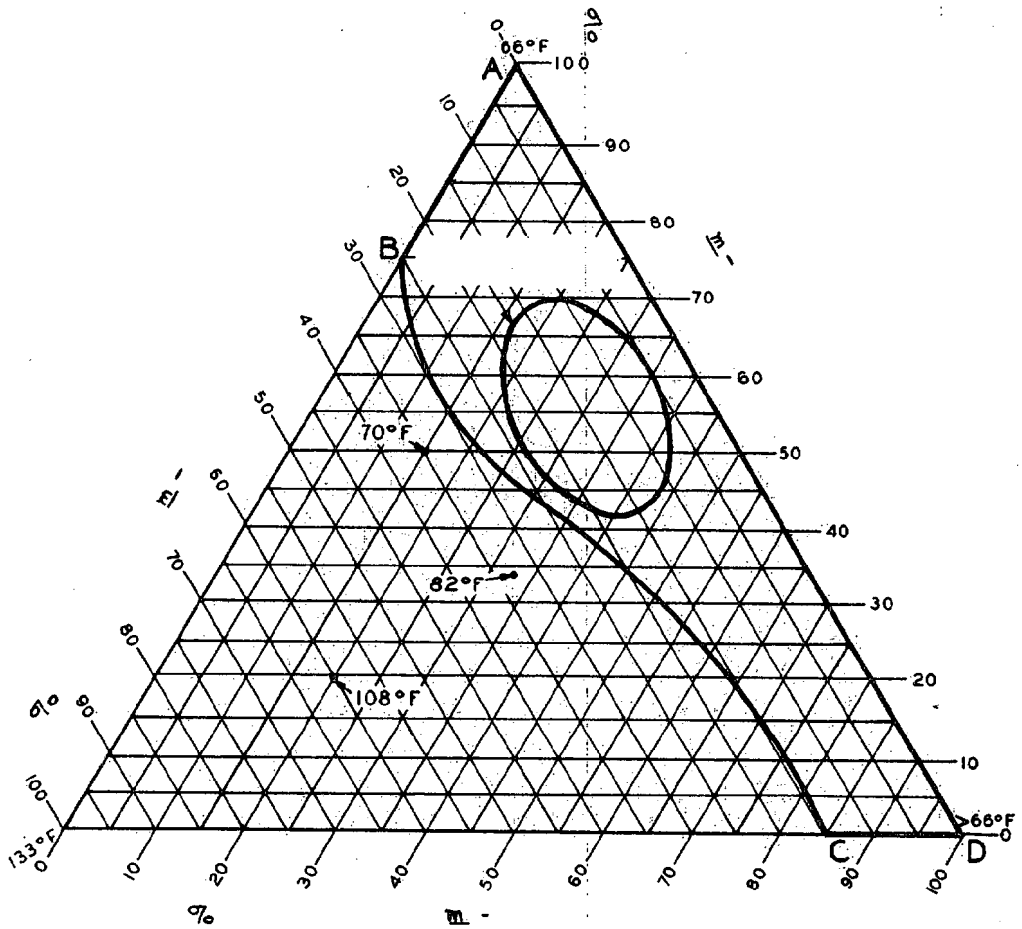


FIGURA 8

[Handwritten signature]

314304

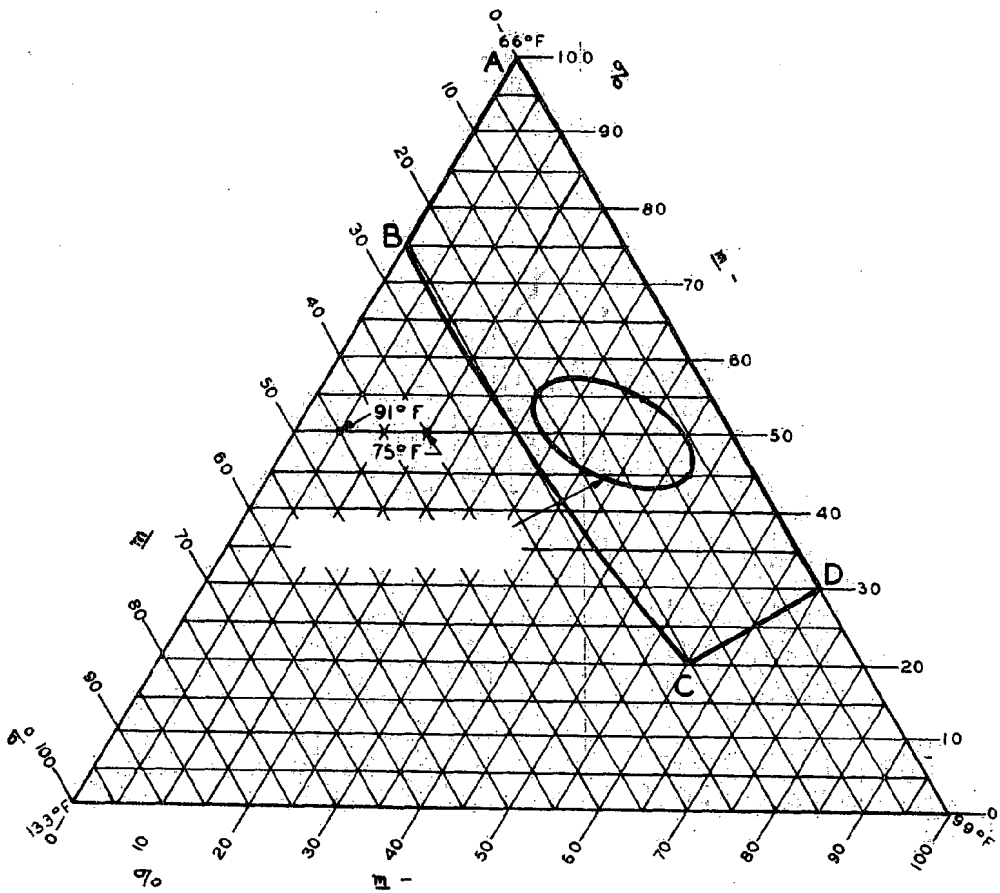


FIGURA 9

[Handwritten signature]