

318783



P.- 50.149

G.B. 10095/BB 7285

31 ETC

318783

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 22 de Octubre de 1.965, con el núm. 318.783

en

E S P A Ñ A

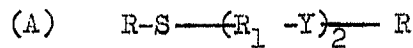
por VEINTE años

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPUESTOS LUBRICANTES"

La presente invención se refiere a poliéteres-tioéteres polifenílicos que tienen 4, 5 ó 6 grupos aromáticos que contienen al menos 2 enlaces de azufre. Estas clases de éteres-tioéteres se pueden representar por las estructuras:

5

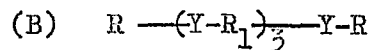


donde R es un grupo fenilo, R₁ es un grupo fenileno e Y

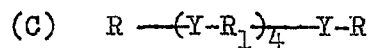
318783



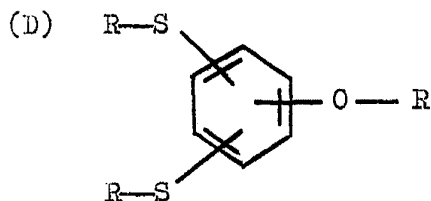
está seleccionado de entre O y S, y al menos una de las Y es S;



5 donde R, R₁ e Y tienen el significado antes indicado, y al menos dos de las Y son S;



10 donde R, R₁ e Y tienen el significado antes indicado, y al menos tres de las Y son S; y



15

donde R tiene el significado antes indicado.

Los compuestos de la presente invención son útiles como fluidos funcionales de amplios intervalos de temperatura, del orden de -18 a aproximadamente +343°C, y en diversas aplicaciones tales como para fluidos de transmisión de fuerza, para transmitir presión, energía o par de fuerza en mecanismos accionados por presión o par de fuerza de fluidos. Son ejemplos específicos de tales usos los fluidos hidráulicos usados para transmitir una presión de fluido al cilindro del pistón de prensas hidráulicas, dispositivos para absorción y disipación de energía, tales como amortiguadores de choque o mecanismos de retroceso, o transmisión de un par de torsión a través de acoplamientos fluidos del tipo de convertidor de par de fuerza. Los compuestos de la presente invención se pue

20

25

30



den usar también como fluidos de amortiguación, que son las composiciones usadas para amortiguar vibraciones mecánicas o resistir a otros movimientos mecánicos rápidos. Los compuestos de la presente invención son también adecuados para su uso como lubricantes entre partes mecánicas en movimiento relativo, como bases para grasas sintéticas, como refrigerantes para reactores nucleares, como fluidos para bombas de vacío, como dieléctricos, y como materiales líquidos para filtros, en sistemas de acondicionamiento de aire. Son particularmente adecuados para enfriar y lubricar ruedas dentadas y cojinetes en los motores de propulsión a chorro.

Cuando se usan como fluidos funcionales, los compuestos de la presente invención se pueden usar por sí mismos, o en mezclas con otros compuestos de la presente invención, o en mezcla con poliéteres fenílicos y/o politioéteres o ésteres fenílicos, especialmente cuando los presentes compuestos tienen puntos de cristalización o fusión relativamente altos. Los compuestos de la presente invención se pueden usar también en combinación con diversos agentes de adición, particularmente cuando se usan como fluidos hidráulicos o lubricantes sintéticos, tales como inhibidores de oxidación, inhibidores de corrosión y de formación de herrumbre, agentes contra la formación de espuma, detergentes, mejoradores del índice de viscosidad, y similares.

De los compuestos antes representados, se prefieren aquellos de estructura (A), debido a que sus propiedades físicas, especialmente sus bajos puntos de cristalización, los hacen utilizables en un amplio número de



los usos antes descritos. Además, se prefieren aquellos compuestos que contienen 50% o más de enlaces meta, debido a sus menores puntos de cristalización.

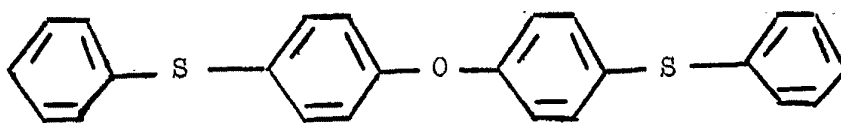
5 Los nuevos compuestos de la presente invención se pueden preparar haciendo reaccionar una sal de metal alcalino de un tiofenol con un haluro adecuado, en un disolvente adecuado de carboxamida, tal como N,N'-dimetilacetamida o N-metil-2-pirrolidona, a temperaturas del orden de 100 a 250°C, pero preferiblemente de 140 a 200°C.

10 Algunos de los presentes compuestos se pueden preparar también por síntesis de Ullmann, haciendo reaccionar un fenato de metal alcalino y un haluro adecuado, en presencia de cobre, a temperaturas del orden de 180 a 260°C.

15 La preparación de poliéteres polifenílicos mixtos típicos se ilustra por los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

20



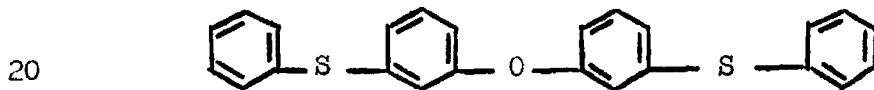
25 En un recipiente de reacción adecuado, provisto de medios de agitación, medios para medir temperaturas de la masa de reacción y temperaturas del vapor, medios de calentamiento, entradas y salidas de reaccionantes y producto, y provisto también de un condensador de reflujo, se cargó una mezcla de 44 g de tiofenol y 26 g de hidróxi

30 do potásico al 86% en 150 ml de dimetilacetamida. Se ca-



lento la mezcla para obtener la sal potásica del tiofenol y expulsar el agua de reacción. Se enfrió la mezcla a aproximadamente 120°C, y se cargaron 57,3 g de éter bis (p-bromofenílico), y la mezcla resultante se calentó a de
5 165 a 170°C durante aproximadamente 14 horas. Después se dejó enfriar la masa de reacción a temperatura ambiente, y luego se lavó con 200 ml de hidróxido sódico al 12,5%. Después se separó la capa orgánica, se diluyó con benceno y luego se lavó con agua y se secó bajo vacío. El re-
10 siduo solidificó, y se cristalizó con una mezcla de isopropanol/benceno, dando 47,3 g de cristales blancos que funden a aproximadamente 82 a 84°C. El producto, éter 4,4-bis(fenilmercapto)difenílico, es decir, éter bis(p-fenilmercaptofenílico), contenía 16,9% de azufre (teórico,
15 16,59%).

Ejemplo 2



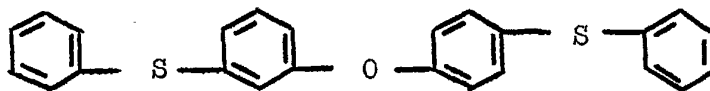
De igual forma que en Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 44,0 g de hidróxido potásico al 85,4%, 74,6 g
25 de tiofenol y 62,9 g de éter bis(m-clorofenílico), en 425 ml de dimetilacetamida, a una temperatura comprendida entre 150 y 155°C, proporcionando éter 3,3-bis(fenilmercapto)difenílico, es decir, éter bis(m-fenilmercaptofenílico), líquido incoloro móvil que tenía un intervalo
30 de ebullición de 237 a 242°C, a 0,4 mm Hg.

318783

31 EN

Ejemplo 3

5



En un recipiente de reacción adecuado, como se ha descrito antes, se cargaron 132 g de hidróxido potásico al 85,6 y 1000 ml de dimetilacetamida. Después de calen-

10 tar la mezcla resultante a aproximadamente 90°C, se añadieron 222 g de tiofenol en un período de aproximadamente 30 min, y después se calentó la mezcla resultante a 170°C, para separar el material de bajo punto de ebullición, y luego se enfrió a 160°C. Después, en un período de aproxi-

15 madamente 30 min, se cargaron 255 g de éter 3,4'-diclorodifenílico. Luego se calentó la masa de reacción a reflujo durante aproximadamente 10 horas, tras lo cual se separó la dimetilacetamida, y el residuo se lavó 2 veces con agua, y los lavados con agua se extrajeron con tolueno.

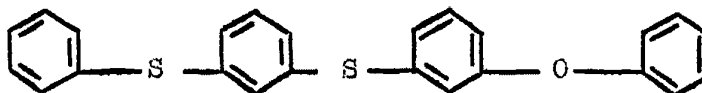
20 Después se separó el tolueno, y se fraccionó el producto restante, dando éter 3,4'-bis(fenilmercapto)difenílico, es decir, éter m-fenilmercaptofenílico p-fenilmercaptofenílico, que tenía un intervalo de ebullición de 250 a 254°C, a 0,3 mm Hg. El análisis del producto mostró que

25 contenía 16,5% de azufre (teórico, 16,58%). El poliéter -tioéter fenílico así preparado tenía un punto de fusión de 73,2 a 73,6°C.



Ejemplo 4

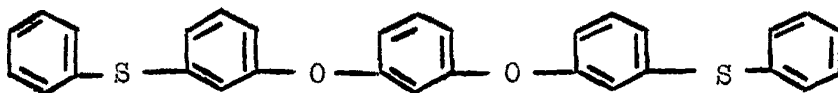
5



En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 14 ml de agua y 70 g de hidróxido potásico al 85%, y la mezcla resultante se calentó a 110°C, tras lo cual se añadieron 125 g 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 g de cloruro cúprico. Luego se calentó ligeramente la masa de reacción, a medida que se añadían lentamente 329 g de cloruro de m-(m-fenilmercaptofenilmercapto)fenilo. Después se calentó la masa de reacción a de 255 a 260°C durante aproximadamente 6 horas, y se enfrió rápidamente. Se separó luego una capa acuosa, se extrajo con tolueno, y el extracto se combinó con la capa orgánica. El material orgánico se extrajo con agua, se filtró, y se separó el tolueno, dando 233 g de sulfuro de 3-fenilmercapto-3'-fenoxidifenilo, es decir, sulfuro de m-fenilmercaptofenilo m-fenoxifenilo, que tenía un intervalo de ebullición de 236 a 240°C, a 0,1 mm Hg.

318783

31 E

Ejemplo 5

5

En un recipiente de reacción adecuado se cargó una mezcla de 55,1 g de tiofenol, 32,9 g de hidróxido potásico al 85,2%, y 200 ml de N-metilpirrolidona. Después se reemplazó por nitrógeno el aire del recipiente (el cual se mantuvo hasta que se terminó la preparación), y la masa de reacción se calentó a 214°C, formando el tiofenato potásico y separando agua. Después se cargaron 66,2 g de m-bis(m-clorofenoxy)benceno, y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante aproximadamente 24 horas. Después se separó el disolvente a una temperatura del recipiente igual a 240°C, y el residuo se enfrió rápidamente con 150 g de hidróxido sódico al 2%. Después de enfriar hasta aproximadamente 70°C el residuo enfriado rápidamente, y de dejar que se separara una capa acuosa y una orgánica, se separó la capa superior acuosa, se extrajo con benceno, y las soluciones en benceno se combinaron con la capa orgánica. Después se extrajo el material orgánico con agua, se filtró, se separó el benceno y se destiló bajo vacío, dando 34,7 g de m-bis(m-fenilmercaptofenoxy)-benceno, que tenía un intervalo de ebullición de 287 a 297°C, a 0,5 mm Hg; un índice de refracción, $n_D^{25} = 1,6729$; y viscosidades de 284,4 cs a 38°C y 12,68 cs a 99°C.

10

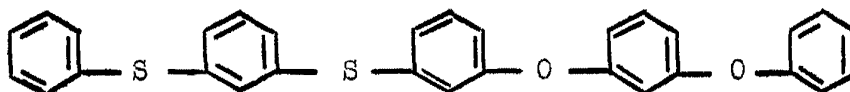
15

20

25



Ejemplo 6



5

En un recipiente de reacción adecuado, provisto de un aparato Dean-Stark, se cargaron 67,0 g de m-fenoxifenol y 22,1 g de hidróxido potásico al 85,2%. Se calentó la mezcla a 140°C para disolver el cáustico, tras lo cual se cargaron 15 ml de tolueno. Se continuó el calentamiento a 245°C para separar agua con el tolueno en destilación, y este último, a su vez, se separó en el aparato y se devolvió al recipiente de reacción. Después de separar aproximadamente 7 ml de agua, se separó el tolueno y se añadieron 0,5 g de cloruro cúprico y 82,2 g de cloruro de m-(m-fenilmercaptofenilmercapto)fenilo. Después se calentó la masa de reacción a aproximadamente 200°C durante aproximadamente 16 horas, se enfrió, y luego se enfrió rápidamente con 150 g de hidróxido sódico al 4%. Se separó una capa acuosa y una capa orgánica, que se trataron como en el Ejemplo 5. Después se fraccionó el producto crudo lavado, dando el producto deseado, éter 3-(m-fenilmercaptofenilmercapto)-3'-fenoxidifenílico, que tenía un intervalo de ebullición de 279 a 288°C, a 0,6 mm Hg; un índice de refracción $n_D^{25} = 1,6751$; y viscosidades de 275,3 cs a 38°C y 11,95 cs a 99°C.

10

15

20

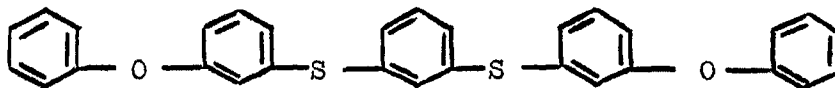
25

318783

31 EN

Ejemplo 7

5



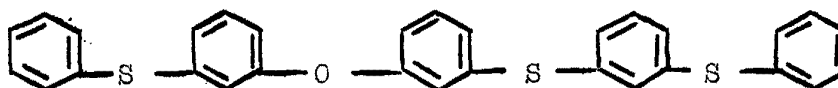
10

De igual forma que en el Ejemplo 6, se usaron 47 g de fenol, 28,6 g de hidróxido potásico al 87%, 0,7 g de cloruro cúprico y 72,7 g de m-bis(m-clorofenilmercapto)benzeno para proporcionar 60,3 g de m-bis(m-fenoxifenilmercapto)benzeno, que tenía un intervalo de ebullición de 280 a 283°C a 0,5 mm Hg; un índice de refracción $n_D^{25} = 1,6748$; y viscosidades de 357,2 cs a 38°C y 12,53 cs a 99°C.

15

Ejemplo 8

20



25

30

En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 34,5 g de hidróxido potásico al 87%, 23 g de agua y 111,3 g de m-fenilmercaptofenol. La mezcla resultante se calentó a presión reducida, para separar el agua y completar la formación de sal. Después se desplazó con nitrógeno el vacío del recipiente de reacción, tras lo cual se cargó 1,0 g de cloruro cúprico. Después se añadieron lentamente 180,9 g de cloruro de m-(m-fenilmercaptofenilmercapto)fenilo, a de 170 a 185°C, tras lo cual se calentó la masa de reacción a aproximadamente 200°C durante apro-

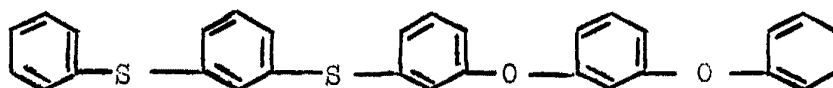
ximadamente 8 horas. Después se enfrió la masa de reacción, y se obtuvieron los productos orgánicos por enfriamiento rápido de la masa de reacción con agua, seguido por la separación de la capa orgánica, y lavado de la misma.

5 Después de secar, la parte orgánica obtenida se fraccionó, y la fracción deseada se trató con alúmina y se filtró.

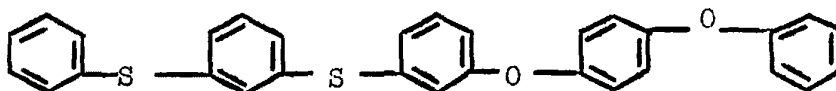
El producto, éter 3-fenilmercapto-3'-(m-fenilmercaptofenilmercapto)difenílico, tenía un intervalo de ebullición de 268 a 289°C, a 0,08 mm Hg; un índice de refracción $n_D^{25} =$
 10 1,6945; y viscosidades de 266,7 cs a 38°C y 12,37 cs a 99°C.

Ejemplo 9

15



20



25

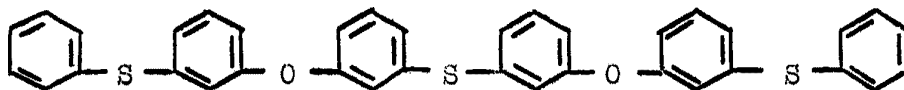
En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 102,4 g de m-fenoxifenol y 102,4 g de p-fenoxifenol, seguidos por una solución de 69,0 g de hidróxido potásico
 25 al 87% en 45 g de agua. La mezcla se calentó para separar el agua, tras lo cual se cargaron 1,75 g de cloruro cúprico anhidro y 328,9 g de sulfuro de 3-fenilmercapto-3'-clorodifenilo, a de 174 a 187°C. Después se calentó la masa de reacción a temperaturas del orden de 200°C durante
 30 aproximadamente 7 horas, y se enfrió. El producto orgáni-



co se separó y lavó como en los ejemplos anteriores, tras lo cual se fraccionó para proporcionar una mezcla de sulfuro de 3-fenilmercapto-3'-(m-fenoxifenoxi)difenilo y sulfuro de 3-fenilmercapto-3'-(p-fenoxifenoxi)difenilo, que
 5 tenía un intervalo de ebullición de 266 a 288°C, a 0,08 mm Hg; un índice de refracción $n_D^{25} = 1,6751$; y viscosidades de 324,8 cs a 38°C y 12,88 cs a 99°C.

Ejemplo 10

10



15

En un recipiente de reacción adecuado, que contenía atmósfera de nitrógeno, se cargaron 81,3 g de tiofenol, 30 g de hidróxido sódico y 325 ml de N-metilpirrolidona. Se deshidrató la mezcla resultante, y luego se cargaron 130 g de sulfuro de bis[m-(m-clorofenoxi)fenilo].

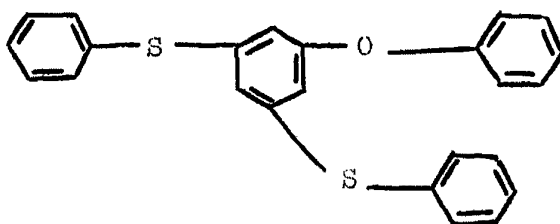
20

La mezcla resultante se calentó a reflujo durante aproximadamente 12 horas, tras lo cual se obtuvo la parte orgánica por el método, antes descrito, de enfriar rápidamente con agua, extracción con benceno, lavado con agua y destilación de benceno. Después se fraccionó el producto orgánico crudo, proporcionando sulfuro de bis[m-(m-fenilmercaptofenoxi)fenilo], que tenía un intervalo de ebullición de 351 a 355°C, a 0,6 mm Hg; un índice de refracción $n_D^{25} = 1,6901$; y viscosidades de 1700 cs a 38°C y 25,06 cs a 99°C.

25

Ejemplo 11

5



10

(a) En un recipiente de reacción adecuado se cargaron aproximadamente 265 g de bencenotiolato sódico en aproximadamente 600 ml de N-metilpirrolidona. Se añadieron a esta mezcla aproximadamente 181 g de 1,3,5-triclorobenceno. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante aproximadamente 8 horas, tras lo cual se obtuvo la capa orgánica por el método usual de enfriamiento rápido con agua, extracción con benceno, lavado y destilación.

15

(b) En otro recipiente se preparó una solución de aproximadamente 133 g de fenato potásico en fenol.

20

(c) Después se combinaron los productos de las etapas (a) y (b), se añadió una pequeña cantidad de cloruro cúprico, y la mezcla resultante se calentó a aproximadamente 220°C durante aproximadamente 8 horas, tras lo cual se obtuvo el producto deseado, 1-fenoxi-3,5-bisfenilmercaptobenceno, de la manera usual.

25

De forma similar se pueden preparar otros poliéteres polifenílicos mixtos. Los siguientes son ejemplos de tales compuestos: sulfuro de o-fenilmercapto-p'-fenoxidifenilo, sulfuro de o-fenilmercapto-m'-fenoxidifenilo, sulfuro de o-fenoxi-m'-fenilmercaptodifenilo, sulfuro de m-fenoxi-p'-fenilmercaptodifenilo, sulfuro de o-feno

30

318783

31

ENE 1953



xi-p'-fenilmercaptodifenilo, sulfuro de p-fenoxi-p'-fenil
 mercaptodifenilo, sulfuro de o-fenoxi-o'-fenilmercaptodi-
 fenilo, éter o,o'-bis(fenilmercapto)difenílico, éter o-fe-
 nilmercapto-m-fenilmercaptodifenílico, éter o-fenilmercap-
 5 to o-p-fenilmercaptodifenílico, m-(m-fenilmercaptofenil-
 mercapto) (m-fenoxifenilmercapto)benceno, sulfuro de
 $\left[\text{m-(m-fenilmercaptofenilmercapto)fenilo} \right] \left[\text{m-(m-fenoxi-} \right.$
 $\left. \text{fenilmercapto)fenilo} \right]$, sulfuro de 3-(m-fenilmercaptofenil-
 mercapto)-3'-(m-fenilmercaptofenoxi)difenilo, éter 3,3'-bis
 10 -(m-fenilmercaptofenilmercapto)difenílico, sulfuro de
 3-(m-fenilmercaptofenilmercapto)-3'-m-fenoxifenoxi)difeni-
 lo, éter 4-(m-fenilmercaptofenilmercapto)-4'-(m-fenilmer-
 captofenoxi)difenílico, éter 3-(m-fenilmercaptofenilmer-
 capto)-3'-(m-fenoxifenilmercapto)difenílico, sulfuro de
 15 4,4'-bis(m-fenilmercaptofenoxi)difenilo, sulfuro de 4,4'-
 bis(m-fenoxifenilmercapto)difenilo, sulfuro de 3-(m-feno-
 xifenilmercapto)-3'-(m-fenilmercaptofenoxi)difenilo, éter
 3,3'-bis(m-fenilmercaptofenoxi)difenílico, éter 4-(m-fe-
 nilmercaptofenilmercapto)-4'-(m-fenoxifenoxi)difenílico,
 20 sulfuro de 3-(p-fenilmercaptofenoxi)-3'-(p-fenoxifenoxi)
 difenilo, éter 3-(m-fenilmercaptofenoxi)-3'-(m-fenoxifenil-
 mercapto)difenílico, éter 3,3'-bis(m-fenoxifenilmercapto)
 difenílico y sulfuro de 3-(m-fenoxifenilmercapto)-3'-(m-
 fenoxifenoxi)difenilo.

25 Además de los compuestos anteriores, los grupos
 fenilo y fenileno de tales compuestos pueden contener sus-
 tituyentes, tales como alcohilo de 1 a 4 átomos de carbo-
 no, alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, fenilo y
 perfluoroalcohilo de 1 a 4 átomos de carbono. Los siguien-
 30 tes son ejemplos de tales compuestos: éter 4,4'-bis(m-to-



lilmercapto)difenílico, éter 3,3'-bis(m-tolilmercapto)di-
 fenílico, éter 2,4'-bis(m-tolilmercapto)difenílico, éter
 3,4'-bis(m-tolilmercapto)difenílico, éter 3,3'-bis(p-to-
 lilmercapto)difenílico, éter 3,3'-bis(xililmercapto)dife-
 5 nílico, éter 4,4'-bis(xililmercapto)difenílico, éter
 3,4'-bis(xililmercapto)difenílico, éter 3,4'-bis(m-isopro-
 pilfenilmercapto)difenílico, éter 3,3'-bis(m-isopropilfe-
 nilmercapto)difenílico, éter 2,4'-bis(m-isopropilfenil-
 mercapto)difenílico, éter 3,4'-bis(p-terc-butilfenilmer-
 10 capto)difenílico, éter 4,4'-bis(p-terc-butilfenilmercap-
 to)difenílico, éter 3,3'-bis(p-terc-butilfenilmercapto)di-
 fenílico, éter 3,3'-bis-(2,4-di-terc-butilfenilmercapto)
 difenílico, éter 3,3'-bis(3-clorofenilmercapto)difenílico,
 éter 4,4'-bis(3-clorofenilmercapto)difenílico, éter 3,3'-
 15 bis-(m-trifluorometilfenilmercapto)difenílico, éter 4,4'-
 bis(m-trifluorometilfenilmercapto)difenílico, éter 3,4'-
 bis(m-trifluorometilfenilmercapto)difenílico, éter 2,3'-
 bis(m-trifluorometilfenilmercapto)difenílico, éter 3,3'-
 bis(p-trifluorometilfenilmercapto)difenílico, éter 3,3'-
 20 bis(o-trifluorometilfenilmercapto)difenílico, éter 3,3'-
 bis(m-metoxifenilmercapto)difenílico, éter 3,4'-bis(m-iso-
 propoxifenilmercapto)difenílico, éter 3,4'-bis(m-perfluoro-
 butilfenilmercapto)difenílico, sulfuro de 2-(m-toliloxi)-
 2'-fenilmercaptodifenilo, sulfuro de 2-(p-toliloxi)-3'-fe-
 25 nilmercaptodifenilo, sulfuro de 2-(o-toliloxi)-4'-fenil-
 mercaptodifenilo, sulfuro de 3-(m-toliloxi)-3'-fenilmer-
 captodifenilo, sulfuro de 3-(m-toliloxi)-4'-fenilmercapto
 difenilo, sulfuro de 4-(m-toliloxi)-4'-fenilmercaptodife-
 nilo, sulfuro de 3-xililoxi-4'-fenilmercaptodifenilo, sul-
 30 furo de 3-xililoxi-3'-fenilmercaptodifenilo, sulfuro de

318783

31 ENS



3-fenoxi-3'-(m-tolilmercapto)difenilo, sulfuro de 3-feno-
 xi-4'-(m-tolilmercapto)difenilo, sulfuro de 2-fenoxi-3'-
 (p-tolilmercapto)difenilo, sulfuro de 3-fenoxi-4'-(m-iso-
 propilfenilmercapto)difenilo, sulfuro de 3-fenoxi-3'-(m-iso-
 5 propilfenilmercapto)difenilo, sulfuro de 3-m-toloxi-3'-
 (m-isopropilfenilmercapto)difenilo, sulfuro de 4-(m-tri-
 fluorometilfenoxi)-4'-fenilmercaptodifenilo, sulfuro de
 3-(m-trifluorometilfenoxi)-4'-fenilmercaptodifenilo, sul-
 furo de 2-(m-trifluorometilfenoxi)-3'-fenilmercaptodifeni-
 10 lo, sulfuro de 3-(m-trifluorometilfenoxi)-3'-fenilmercap-
 todifenilo, sulfuro de 3-(p-clorofenoxi)-3'-fenilmercapto
 difenilo, sulfuro de 3-(m-bromofenoxi)-4'-fenilmercaptodif-
 fenilo, sulfuro de bis[m-(m-clorofenoxi)fenilo], m-bis
 [3-(p-metilfenilmercapto)fenoxi]benceno, m-bis[3-(m-tri-
 15 fluorometilfenoxi)fenilmercapto]benceno, m-bis[3-(m-bro-
 mofenoxi)fenilmercapto]benceno, sulfuro de 3,3'-bis[m-
 (p-metilfenilmercapto)fenoxi]difenilo, sulfuro de 3,4'-
 bis[m-(p-metilfenilmercapto)fenoxi]difenilo, sulfuro de
 3-(p-xeniloxi)-3'-fenilmercaptodifenilo, 3,3'-bis(m-fenil-
 20 mercaptofenoxi)bifenilo y 1-(o-xeniloxi)-3,5-bisfenilmer-
 captobenceno.

De forma similar se pueden preparar politioéteres
fenílicos.

Ejemplo 12

25

En un recipiente de reacción adecuado, provisto
 de accesorios usuales, tales como condensador de reflujo,
 medios para medir la temperatura del recipiente y del va-
 por, medios para agitación y medios para calentamiento,
 30 se cargaron 500 ml de dimetilacetamida y 41 partes de hi-



dróxido potásico al 85%. Después de calentar a 90°C la
mezcla resultante, se añadieron 135,6 partes de m-fenil-
mercaptotiofenol, y la masa de reacción resultante se ca-
lentó a una temperatura del recipiente de aproximadamente
5 170°C. Durante el calentamiento se perdió algo de mate-
rial de bajo punto de ebullición. Luego se cargaron 101
partes de sulfuro de p-clorodifenilo, y la masa de reac-
ción se mantuvo durante 3 horas a temperaturas comprendi-
das entre aproximadamente 165 y 170°C. Después se lavó la
10 masa de reacción con agua, y se extrajo con tolueno. Lue-
go se separó el tolueno del extracto en tolueno, y el re-
siduo se destiló, y se volvió a destilar el destilado,
proporcionando sulfuro de 3,4'-bis(fenilmercapto)difenilo,
que tenía un intervalo de ebullición de 240 a 244°C a
15 0,08 mm Hg, un punto de fusión de 36,5 a 38,5°C, una tem-
peratura de descomposición térmica (isoteniscope) de
344°C, y viscosidades de 68,01 cs y 6,88 cs a 38 y 99°C,
respectivamente. El análisis mostró la presencia de 24,6
de azufre (teórico, 24,8%).

20

Ejemplo 13

Siguiendo el método expuesto en el Ejemplo 12,
y seleccionando el tiofenol fenilmercapto-sustituído ade-
cuado, con el dihalobenceno adecuado, se pueden preparar
25 m-bis(p-fenilmercaptofenilmercapto)benceno y p-bis(m-fe-
nilmercaptofenilmercapto)benceno.

Cuando se usan como fluidos funcionales, los po-
litioéteres fenílicos se pueden usar por sí mismos, pero
son especialmente útiles en mezclas con poliéteres feníli-
cos y/o otros politioéteres o ésteres fenílicos. También
30

318783

31 EN



se pueden usar los politioéteres fenílicos en combinación con diversos agentes de adición, particularmente cuando se usan como lubricante sintético, tales como inhibidores de oxidación, inhibidores de formación de herrumbre, agentes contra la formación de espuma, detergentes, mejoradores del índice de viscosidad, y similares.

Trabajos anteriores con los politioéteres fenílicos de 4 anillos han indicado que dichos tioéteres seguirían el mismo esquema general de puntos de fusión que los poliéteres fenílicos de 4 anillos análogos. Así, el sulfuro de 3,3'-bis(fenilmercapto)difenilo tiene un punto de fusión de 56°C, mientras que el sulfuro de 4,4'-bis(fenilmercapto)difenilo funde a una temperatura considerablemente mayor, específicamente de aproximadamente 111°C. Por tanto, sería de esperar que el sulfuro de 3,4'-bis(fenilmercapto)difenilo tendría un punto de fusión comprendido entre el de los isómeros 3,3'- y 4,4'-, y que fundiría a una temperatura ligeramente mayor que el éter 3,4'-bis(fenoxi)difenílico.

Sin embargo, los politioéteres fenílicos de la presente invención poseen la propiedad sin igual e inesperada de tener un punto de fusión menor que el que se podría predecir a partir de las propiedades de otros poliéteres fenílicos y politioéteres fenílicos, al tiempo que conserva aún buena estabilidad a alta temperatura. El inesperadamente bajo punto de fusión del sulfuro de 3,4'-bis(fenilmercapto)difenilo es ilustrado por los datos de la siguiente tabla, que muestran los puntos de fusión de diversos poliéteres fenílicos y politioéteres fenílicos de 4 anillos, incluyendo el sulfuro de 3,4'-bis(fenilmercap



to)difenilo.

Compuesto	Punto de fusión °C
éter 3,3'-bis (fenoxi)difenílico	41
éter 3,4'-bis(fenoxi)difenílico	47
5 éter 4,4'-bis(fenoxi)difenílico	109
sulfuro de 3,3'-bis(fenilmercapto)difenilo	56
sulfuro de 3,4'-bis(fenilmercapto)difenilo	58
sulfuro de 4,4'-bis(fenilmercapto)difenilo	111

10 Aunque la presente invención se ha descrito con respecto a diversos ejemplos y realizaciones específicas, se entiende que la presente invención no está limitada a los mismos, y que se puede llevar a la práctica de diversas formas, dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 22 de Abril de 1.965, bajo el número 450.198 y 19 de Mayo de 1.965, número 456.905, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

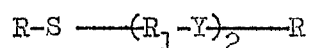
24 1.- Mejoras introducidas en la preparación de

318783

31 E

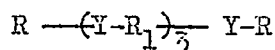


compuestos lubricantes que comprenden un éter-tioéter seleccionado del grupo que consta de (A) un compuesto representado por la estructura

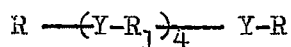


5 en la que R está seleccionado del grupo que consiste en fenilo y fenilo sustituido, R_1 está seleccionado del grupo que consiste en fenileno y fenileno sustituido, en el que los sustituyentes de dicho fenilo y dicho fenileno están seleccionados del grupo que consta de un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, un alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, un halógeno y un perfluoroalcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, e Y está seleccionado del grupo que consiste en O y S, siempre que al menos una de las Y sea S; (B) un compuesto representado por la estructura

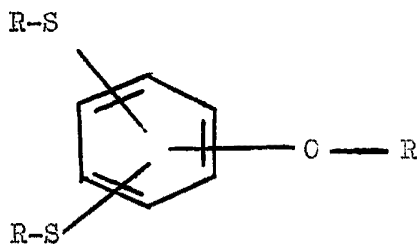
10



15 donde R, R_1 e Y tienen sus significados anteriormente descritos y al menos dos de las Y son S; (C) un compuesto representado por la estructura



19 donde R, R_1 e Y tienen sus significados anteriormente descritos y al menos 3 de las Y son S; y (D) un compuesto representado por la estructura



318783

31



donde R tiene el significado anteriormente descrito.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque R es fenilo y R_1 es fenileno.

5 3.- Mejoras introducidas en la preparación de compuestos lubricantes.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

31 ENE 1912

P. A.

Alberto de Elzaburu

For. Polon.
[Handwritten signature]

G.D.S.

[Handwritten initials]