



No. 330.935

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE LUBRIZOL CORPORATION.

RESIDENCIA: 29400 Lakeland Blvd, CLEVELAND, Ohio

44117, ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE UNA MEZCLA DE SALES METALICAS".

Prioridad: Patente n.º del



1 Esta invención se relaciona con las sales metálicas
de ácidos fosforosos. En un sentido más particular se rela-
ciona con las sales metálicas de ácidos fosforosos que son
solubles en aceites y que son útiles como aditivos en acei-
5 tes tales como aceites lubricantes, aceites para trabajar -
metales, aceites para transformadores, combustibles, fluí-
dos transmisores de fuerza, etc.

 Las sales metálicas de ácidos fosforosos, solubles
en aceite, son útiles para una gran variedad de propósitos.
10 Una utilidad principal de tales sales metálicas es como adi-
tivos en aceites para impartir propiedades de presión extre-
ma y para reducir la tendencia del aceite a sufrir degrada-
ciones y a formar productos de la degradación corrosivos y
dañinos.

15 Por lo tanto, es un objeto de esta invención propor-
cionar composiciones de materia nuevas.

 Es también un objeto de esta invención proporcionar
sales metálicas de ácidos fosforosos.

20 Es también un objeto de esta invención proporcionar
composiciones útiles como aditivos en aceites.

 Es también un objeto de esta invención proporcionar
composiciones de aceite estabilizado.

 Es un objeto más de esta invención proporcionar com-
posiciones lubricantes mejoradas.

25 Estos y otros objetos se obtienen, de acuerdo con -
esta invención, proveyendo una mezcla de una sal metálica -
de un ácido fosforoso que comprende: (A) un ácido dihidro-
carburo fosforotioico que tiene al menos tres átomos de car-
bono alifáticos en cada radical hidrocarburo y (B) un ácido
30 diarilo fosfinotioico en donde el grupo arilo se selecciona



1 de la clase que consiste de fenilo, halofenilo, y alquilo
nilo que tiene hasta aproximadamente 6 átomos de carbono -
en el sustituyente alquilo; en donde la relación molar de
(A) y (B) está dentro de los límites de 1 : 2 a 1 : 0,05 y
5 la relación de átomos de carbono alifáticos a átomos de -
fósforo es al menos aproximadamente 6.

El metal de las sales metálicas de esta invención
es un metal polivalente y puede ser un metal del Grupo II
de la tabla periódica, tal como calcio, bario, magnesio, -
10 estroncio, zinc o cadmio. Puede ser de igual manera, plomo,
hierro, manganeso, cobre, cobalto, níquel, cromo, o molib-
deno. Se prefieren especialmente las sales de zinc, bario,
calcio, y plomo.

El ácido dihidrocarburo fosforotioico de (A) puede
15 ser un ácido fosforomonotioico o fosforoditioico. Los gru-
pos hidrocarburo deben contener al menos 3 átomos de carbo-
no alifáticos y pueden ser radicales alquilo, cicloalqui-
lo, alcarilo, o aralquilo. Es especialmente útil como el -
grupo hidrocarburo un radical alquilo que tenga hasta apro-
20 ximadamente 30 átomos de carbono. Son útiles también los -
radicales cicloalquilo tales como los radicales ciclopenti-
lo y ciclohexilo alquilo-sustituídos en los que el substi-
tuyente alquilo tiene hasta aproximadamente 30 átomos de -
carbono; los radicales alcarilos tales como los radicales
25 naftilo y fenilo sustituídos con alquilo en los que el -
sustituyente alquilo tiene hasta aproximadamente 200 áto-
mos de carbono; y los radicales aralquilo tales como los -
radicales alquilo sustituídos con naftilo o fenilo que -
tienen hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, así co-
30 mo los derivados de éstos los que los grupos naftilo y fe-



1 nilo están substituídos con grupos alquilo. Los grupos hi-
drocarburo se ilustran con propilo, butilo, ciclohexilo,
ciclopentilo, n-hexilo, 4-metil-pentilo, iso-octilo, dode-
cilo, behenilo, octadecilo, 5-nonildecilo, heptilo, 2-fe-
5 nil-hexilo, dodecil-fenilo, 3-butilfenilo, 2,6-dibutilfeni-
lo, fenilo substituído con polipropeno (peso molecular de
1.000), fenilo substituído con polibuteno (peso molecular
de 300), y 4-ciclohexil-dodecilo.

10 Los ejemplos específicos del ácido dihidrocarburo
fosforotioico de (A) incluyen ácido diisopropil fosforodi-
tioico, ácido dihexil fosforoditioico, ácido di(hexilfenil)
fosforoditioico, ácido dibehenil fosforoditioico, ácido di
(fenilo substituído con polipropileno (peso molecular de
350)) fosforoditioico, ácido ciclohexil iso-octil fosforo-
15 ditioico, ácido di-pentil-primario fosforoditioico, ácido
dihexil fosforomonotioico, ácido di-octilo-primario fosfo-
romonotioico, y ácido dodecil heptil fosforomonotioico.

20 El ácido dihidrógeno fosforoditioico se obtiene, -
muy convenientemente, por la reacción del pentasulfuro de
fósforo con un alcohol o un alquilfenol. La reacción invo-
lucra 4 moles del alcohol o alquilfenol por mol de penta-
sulfuro de fósforo y se puede verificar a una temperatura
dentro de los límites de aproximadamente 50°C. a aproxima-
damente 250°C. Por ejemplo, la preparación del ácido dihe-
25 xil fosforoditioico involucra la reacción, a aproximadamen-
te 100°C., del pentasulfuro de fósforo con cuatro moles de
un alcohol hexílico. Se libera ácido sulfídrico y el resi-
duo es el ácido definido. Se pueden obtener ácidos fosforo
monotioicos tratando el ácido ditioico correspondiente con
30 vapor o agua bajo condiciones controladas, como para reem-



1 plazar un átomo de azufre del ácido ditioico por un átomo
de oxígeno. El ácido diaril fosfinotioico de (B) puede ser
de igual manera un ácido fosfinomonotioico o fosfinoditioi-
5 co. Como se indicó previamente, el grupo arilo del ácido -
fosfinotioico es fenilo, halofenilo, o alquilfenilo que -
tiene hasta aproximadamente 6 átomos de carbono en el sub-
tituyente alquilo. Son ejemplos de tales ácidos el ácido -
difenil fosfinoditioico, el ácido difenil fosfinomonotioi-
co, el ácido di(clorofenil) fosfinomonotioico, el ácido di-
10 (diclorofenil) fosfinoditioico, el ácido fenil bromofenil
fosfinoditioico, el ácido ditolil fosfinoditioico, el áci-
do di(hexilfenil) fosfinoditioico, el ácido di(ciclopentil-
fenil) fosfinoditioico, el ácido di(iodofenil) fosfinodi-
tioico, el ácido di(dimetilfenil) fosfinoditioico, el áci-
15 do di(trimetilfenil) fosfinoditioico, y el ácido di(2-bromo
-6-etilfenil) fosfinoditioico.

El ácido diaril fosfinotioico de (B) se puede obte-
ner por la reacción de un hidrocarburo aromático con penta-
20 sulfuro de fósforo, de preferencia en presencia de un cata-
lizador de Friedel-Crafts tal como cloruro de aluminio, -
cloruro férrico, cloruro de zinc, trifluoruro de boro, o -
bromuro de aluminio. La reacción se verifica usualmente a
una temperatura de aproximadamente 70°C a 250°C. El produc-
to de la reacción es un complejo del ácido fosfinoditioico
25 y del catalizador. El ácido se recupera convenientemente,
de este complejo, tratando a este último con agua o hielo
a temperaturas relativamente bajas tales como 0°C-50°C. Un
procedimiento comúnmente usado para preparar el ácido se -
describe en la patente norteamericana 2.797.238. El siguien-
30 te procedimiento es ilustrativo: se adicionan 2,5 moles de



1 cloruro de aluminio a una mezcla de isopropil benceno (4,4
moles) y pentasulfuro de fósforo (1 mol) a 90-95°C. en dos
horas. La mezcla resultante se calienta a 120°C. y se man-
tiene entonces a esa temperatura durante cinco horas. El -
5 residuo se diluye con tolueno y se trata entonces con agua
a 50-70°C. La capa orgánica se calienta a 115°C./1 mm. pa-
ra destilar el tolueno. El residuo es el ácido di(isopropil
fenil) fosfinoditioico. El ácido fosfinomonotioico corres-
pondiente se puede preparar tratando el ácido ditioico con
10 agua o vapor bajo condiciones controladas para efectuar -
una hidrólisis parcial.

La sal metálica de esta invención se obtiene al -
neutralizar una mezcla del ácido fosforotioico de (A) y -
del ácido fosfinotioico de (B) con un reactante del metal
15 tal como el metal elemental o el hidróxido, óxido, carbona-
to, bicarbonato, hidruro, mercapturo, o sulfuro de metal.
Las condiciones bajo las que se puede llevar a cabo la neutra-
lización incluyen usualmente una temperatura dentro de los
límites de desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamen-
20 te 250°C. más a menudo de aproximadamente 80°C a aproxima-
damente 200°C. Aunque las temperaturas superiores a aproxi-
madamente 250°C son rara vez necesarias se pueden usar con-
siderando que sean inferiores al punto de descomposición de
la mezcla de reacción. La neutralización se puede efectuar
25 simplemente preparando una mezcla del ácido fosforotioico
y del ácido fosfinotioico y poniendo en contacton---
ces la mezcla ácida con una cantidad estequiométrica (o
un ligero exceso) del reactante del metal, o poniendo -
en contacto el reactante del metal con uno de los dos reac-
30 tantes ácidos, y entonces con el otro. Se puede usar en el
procedimiento o un disolvente o diluyente para facilitar la



1 mezcla y el control de la temperatura. El disolvente o di-
luyente puede ser aceite mineral, xileno, nafta, benceno, -
clorobenceno, hexano, dioxano, celosolve, éter, o simila--
res.

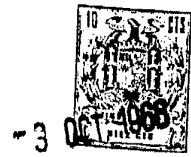
5 Un aspecto crítico de la sal metálica de la inven-
ción es que contiene en su estructura molecular un prome--
dio de al menos aproximadamente 6 átomos de carbono alifá-
ticos por átomo de fósforo. A menos que se satisfaga este
requerimiento mínimo, con respecto al número de átomos de
10 carbono alifáticos, la sal metálica no será suficientemen-
te soluble en un aceite hidrocarburo como para ser útil co-
mo un aditivo en éste, ni tendrá la efectividad mejorada -
necesaria para el propósito de esta invención. Las sales me-
tálicas en las que la relación de átomos de carbono alifá-
ticos a átomos de fósforo es de al menos aproximadamente 8
15 son las preferidas especialmente.

Otro elemento crítico de la sal metálica de la in-
vención es que la mezcla ácida, a partir de la cual se de-
riva la sal metálica, debe contener el ácido fosforotioico
20 de (A) y el ácido fosfinotioico de (B) en una relación mo-
lar dentro de los límites de aproximadamente 1 : 2 a 1 : 0,05
de preferencia de aproximadamente 1 : 1 a 1 : 0,2. Esta -
condición crítica se basa de igual manera en las considera-
ciones de solubilidad en aceite, estabilidad térmica, y -
25 efectividad de las sales metálicas como aditivos de aceite.

Los siguientes ejemplos ilustran las composiciones
de las sales metálicas de esta invención:

Ejemplo 1

30 Una mezcla de 0,9 moles del ácido di-(clorofenil)
fosfinoditioico y 1,1 moles del ácido di-isooctil fosforo-



1 ditioico se calienta a 60°C. y se mezcla con 1,05 moles de
óxido de zinc. A esta mezcla se adicionan 1,6 moles del áci-
do di-isooctil fosforoditioico a 90°C. y entonces se adi-
cionan 0,82 moles de óxido de zinc. La mezcla resultante -
5 se calienta a 90°C. durante una hora y entonces a 150°C/20
mm. El residuo se filtra. El filtrado es la composición de-
seada de la sal metálica que tiene un contenido de zinc de
9,5%, un contenido de fósforo de 7,9%, un contenido de azu-
fre de 15,5% y un contenido de cloro de 3,4%.

10 Ejemplo 2

A una mezcla de 0,4 moles del ácido di(clorofenil)
fosfinoditioico y 0,6 moles de un ácido dialquil fosforodi-
tioico (preparado por la reacción de una mol de pentasulfu-
ro de fósforo con 4 moles de una mezcla de alcoholes prima-
15 rias comercial que consiste esencialmente de alcoholes C₁₂
y C₁₄), se adicionan 0,625 moles de óxido de zinc a 65°C,
en un periodo de una hora. La mezcla resultante se calien-
ta a 75-85°C. durante dos horas y entonces a 127°C. duran-
te 1,2 horas. El residuo se filtra. El filtrado es una com-
20 posición de la sal metálica, que tiene un contenido de -
zinc de 7,2%, un contenido de fósforo de 6,9%, un conteni-
do de azufre de 14,1% y un contenido de cloro de 5,9%.

Ejemplo 3

25 Una mezcla de isopropil benceno (52,8 partes en pe-
so), pentasulfuro de fósforo (22,2 partes), y cloruro de -
aluminio (33,3 partes) se mantiene a 120°C. durante ocho -
horas. Se desprende ácido sulfídrico. La mezcla se diluye
con tolueno y se hidroliza con agua (420 partes) a 50-70°C.
La capa orgánica se recupera y calienta a 115°C/100 mm. en
30 5 horas, con lo que se destilan el agua y el tolueno. El -



1 residuo es el ácido di-(isopropilfenol) fosfinoditioico. -
Una mezcla de 40 moles por ciento de este ácido y 70 moles
por ciento de ácido diisooctil fosforoditioico se neutrali-
za con un ligero exceso estequiométrico de óxido de zinc a
5 60-70°C. El producto neutralizado se filtra y el filtrado
se trata con agua y entonces se agota por calentamiento a
100°C./100 mm. Este se diluye entonces con aceite mineral
hasta dar un concentrado en aceite al 85,7%. El concentra-
do se filtra y el filtrado tiene un contenido de fósforo de
10 6,7%, un contenido de zinc de 6,8%, y un contenido de azu-
fre de 14%.

Ejemplo 4

Una mezcla de 0,45 moles de ácido di(isopropilfe--
nil) fosfinoditioico, 0,55 moles del ácido dialquil fosfo-
15 roditioico del ejemplo 2, y 0,62 moles de óxido de zinc se
calienta a 40°C. durante dos horas, entonces a 90-120°C.
durante 1,5 horas y se filtra. El filtrado se calienta a
125°C./22 mm. El residuo es una composición de la sal metá-
lica, que tiene un contenido de zinc de 6,3%, un contenido
20 de fósforo de 6,4%, y un contenido de azufre de 12,3%.

Ejemplo 5

Se prepara un ácido fosforoditioico por reacción -
de una mol de pentasulfuro de fósforo con cuatro moles de
una mezcla de alcoholes que consiste de 65 moles por cien-
25 to de alcohol isobutílico y 35 moles por ciento de alcohol
pentílico primario. El ácido fosforoditioico tiene un núme-
ro de ácido de 198. A una mezcla de 1.075 gramos (3,8 mo-
les) del ácido fosforoditioico y 149 gramos (0,2 moles) -
del ácido di(isopropilfenil) fosfinoditioico se adicionan
30 179 gramos (2,2 moles) de óxido de zinc a 60-90°C. La reac



1 ción es exotérmica. La mezcla resultante se calienta a 80-
90°C. durante una hora y entonces a 140°C./15 mm. El resi-
duo se filtra. El filtrado es una composición de la sal me-
tálica que tiene un contenido de zinc de 11,9%, un conteni-
5 do de azufre de 20,6% y un contenido de fósforo de 10,6%.

Ejemplo 6

Se prepara una composición de sal metálica por el
procedimiento del Ejemplo 5 excepto que la cantidad usada
del ácido fosforoditioico es 1.020 gramos (3,6 moles) y la
10 cantidad usada del ácido di-(isopropilfenil) fosfinoditioico
es de 299 gramos (0,4 moles). La composición de la sal me-
tálica resultante tiene un contenido de zinc de 11,6%, un
contenido de azufre de 20%, y un contenido de fósforo de
10,8%.

15 Ejemplo 7

Se prepara una composición de sal metálica por el
procedimiento del Ejemplo 5 excepto que la cantidad usada
del ácido fosforoditioico es 850 gramos (3 moles) y la can-
tidad usada del ácido di-(isopropilfenil)fosfinoditioico es
20 750 gramos (una mol). La composición de la sal metálica re-
sultante tiene un contenido de zinc de 11,3%, un contenido
de azufre de 19%, y un contenido de fósforo de 10,3%.

Ejemplo 8

25 Se prepara una composición de sal metálica por el
procedimiento del Ejemplo 1, excepto que la cantidad usa--
da del ácido fosforoditioico es 907 gramos (2,4 moles) y -
la cantidad usada del ácido di(isopropilfenil) fosfinodi--
tioico es 450 gramos (0,6 moles). La composición de la sal
metálica resultante tiene un contenido de zinc de 9%, un -
30 contenido de azufre de 15%, y un contenido de fósforo de 8%.



1 Ejemplo 9

Una mezcla de 0,8 moles del ácido di(isopropilfenil) fosfinoditioico y 1,2 moles del ácido dialquil fosforoditioico del Ejemplo 2 se calienta a 50°C. A esta mezcla se añade una mol de óxido de plomo. Ocurre una reacción exotérmica. La mezcla resultante se calienta a 125°C./25 mm. y se filtra. El filtrado tiene un contenido de plomo de 17,2%, un contenido de azufre de 11,7%, y un contenido de fósforo de 5,6%.

10 Ejemplo 10

A una mezcla de 0,8 moles del ácido di(clorofenil) fosfinoditioico y 1,2 moles del ácido diisooctil fosforoditioico, a 55°C., se adiciona una mol de óxido de plomo. Ocurre una reacción exotérmica. La mezcla resultante se calienta a 120°C. durante 0,5 horas, se mezcla con una cuarta parte de su peso de aceite mineral, se calienta a 120°C /20 mm. y se filtra. El filtrado tiene un contenido de plomo de 16,8%, un contenido de cloro de 4,0%, un contenido de azufre de 10%, y un contenido de fósforo de 5,1%.

20 Ejemplo 11

Se adiciona óxido de zinc (1 mol) a 50-60°C. al ácido diisooctil fosforoditioico (1,2 moles) y ácido bis(diclorofenil) fosfinoditioico (0,8 moles) y la mezcla resultante se calienta a 95°C. durante 0,5 horas, entonces a 125°C./25 mm. y se diluye con una cuarta parte de su peso de aceite mineral. El residuo se filtra. El filtrado es una composición de sal metálica que tiene un contenido de zinc de 5,4%, un contenido de cloro de 9,8%, un contenido de azufre de 12,6%, y un contenido de fósforo de 5,8%.

30 Ejemplo 12



1 Se adiciona óxido de zinc (2,5 moles) a una mezcla
de ácido di(4-metil-2-pentil) fosforoditioico (2,6 moles)
y ácido di(clorofenil) fosfinoditioico (1,4 moles) a 60-80
2 20C. Ocurre una reacción exotérmica. La mezcla se calienta
5 a 80-8520C. durante 2,5 horas y entonces a 10020C/43 mm. y -
se filtra. El filtrado se mezcla con 19% de su peso de -
aceite mineral. La solución resultante en aceite, de la -
composición de sal metálica, tiene un contenido de zinc de
8,7%, un contenido de cloro de 5,2%, un contenido de azu--
10 fre de 14,8%, y un contenido de fósforo de 7,2%.

Ejemplo 13

Una mezcla de 3 moles del ácido di(n-hexil) fosfo-
roditioico y dos moles del ácido di(clorofenil) fosfinodi-
tuoico se calienta a 6020C. y se mezcla lentamente con 3,1
15 moles de óxido de zinc a 60-8020C. Ocurre una reacción exo-
térmica. La mezcla resultante se calienta a 80-8520C. duran-
te dos horas, y se filtra. El filtrado se calienta a 8520C.
/30 mm., se mezcla con 29% de su peso de aceite mineral y
se filtra otra vez. El filtrado es una solución en aceite
20 de la composición de la sal metálica que tiene un conteni-
do de zinc de 7,5%, un contenido de cloro de 4,1%, un con-
tenido de azufre de 12,6% y un contenido de fósforo de 6,2
%.

Ejemplo 14

25 A una mezcla de 3 moles de ácido di-isoocetil fosfo-
roditioico y 2 moles del ácido di(clorofenil)fosfinoditioi-
co se añaden 5,7 moles de cobre a 6020C. La mezcla se ca- -
lienta a 802-9020C, durante 30 horas. El residuo se mezcla
con el 33% de su peso de aceite mineral, se calienta a 120
30 20C./10 mm. y se filtra. El filtrado tiene un contenido de



1 cobre de 6,2%, un contenido de cloro de 2,4%, un contenido
de azufre de 7,5%, y un contenido de fósforo de 4,7%.

Ejemplo 15

5 Se adiciona hierro (52 gramos, 0,93 moles) a una
mezcla de 1,5 moles del ácido di-isooctil fosforoditioico
y 1 mol del ácido di (clorofenil) fosfinoditioico. La mez-
cla se calienta a 80-85°C. durante 14 horas a 120°C./10 mm
y se filtra. El filtrado es la composición de la sal metá-
lica que tiene un contenido de hierro de 5,9%, un conteni-
10 do de cloro de 1,9%, un contenido de azufre de 13,5%, y un
contenido de fósforo de 8,6%.

Ejemplo 16

15 Se prepara un ácido fosforoditioico por la reacción
de 1 mol de sulfuro de fósforo con 4 moles de fenol substi-
tuído con tetrámero de propileno. El ácido fosforoditioico
tiene un número de ácido de 93. A una mezcla de 722 gramos
(1,2 moles) del ácido fosforoditioico y 650 gramos (0,8 mo-
les) del ácido di(clorofenil) fosfinoditioico se añaden, a
60-75°C., 45 gramos (0,55 moles) de óxido de zinc y enton-
20 ces se añaden, a 75-85°C., otra porción de 45 gramos de
óxido de zinc. La mezcla resultante se calienta a 80-85°C,
durante una hora, se mezcla con 1.060 gramos de aceite mi-
neral, se calienta a 120°C./10 mm., se mezcla con un fil-
tro ayuda y se filtra. El filtrado es una solución en acei-
25 te a 50% de la composición de la sal metálica y se encuen-
tra que tiene un contenido de zinc de 2,9%, un contenido -
de cloro de 2,4%, un contenido de azufre de 5,1%, y un con-
tenido de fósforo de 2,5%.

Ejemplo 17

30 A una mezcla de ácido di(isopropilfenil) fosfino--

10 615
3 OCT 1966

1 ditioico (1 mol), ácido diisooctil fosforoditioico (1,5 moles), y agua (1,5 moles), se adiciona a 50-80°C carbonato de manganeso ($MnCO_3$) (1,49 moles). La mezcla se calienta a 80°C. durante dos horas, entonces a 95°C/25 mm., y se filtra. El filtrado es la sal de manganeso que tiene un contenido de manganeso de 4,25%, un contenido de azufre de 15,8 %, y un contenido de fósforo de 7,92%.

Ejemplo 18

10 A una mezcla de 2 moles de ácido di(4-metil-2-pentil)fosforoditioico y 1,1 moles de ácido di(clorofenil)fosfinoditioico, a 50-70°C., se adicionan 10 gramos de agua y 202 gramos de carbonato de cobalto ($CoCO_3$) en un periodo de 30 minutos. La mezcla resultante se calienta a 70°C. durante una hora, se mezcla con 10 gramos de carbonato de cobalto, se calienta otra vez a 90°C. durante una hora y entonces a 95°C./10 mm. El residuo se mezcla con 600 gramos de aceite mineral y se filtra. El filtrado es una solución en aceite, de una composición de la sal metálica que tiene un contenido de cobalto de 4,2%, un contenido de cloro de 3,5%, un contenido de azufre de 12,8%, y un contenido de fósforo de 5,7%.

Ejemplo 19

25 A una mezcla de 1,5 moles del ácido di-isooctil fosforoditioico y una mol del ácido di(clorofenil)fosfinoditioico se adicionan, a 60-70°C., 1,4 moles de hierro. La mezcla resultante, se calienta a 80°C. durante 10 horas y entonces a 120°C./20 mm. El residuo se filtra. El filtrado es la composición de la sal metálica que tiene una composición de hierro que tiene un contenido de hierro de 6,4%, un contenido de cloro de 7,4%, un contenido de azufre de -



1 15,1%, y un contenido de fósforo de 8,3%.

Ejemplo 20

5 A una mezcla de 0,4 moles del ácido di-ciclohexil fosfinomonotioico y 1,6 moles del ácido didodecil fosforoditioico, se adicionan, a 60-70°C., 1,0 moles de hidróxido de calcio. La mezcla se calienta a 80°C. durante 10 horas, entonces se calienta a 120°C./20 mm., y se filtra. El filtrado es la sal de calcio deseada.

Ejemplo 21

10 A una mezcla equimolar de ácido ditolil fosfinoditioico y ácido di(fenol substituído con poliisobuteno (peso molecular de 1.000)) fosforoditioico se adiciona una cantidad estequiométrica de bario en pequeñas porciones a 25-80°C. La mezcla se calienta a 100°C. durante 5 horas y se filtra. El filtrado es la sal metálica.

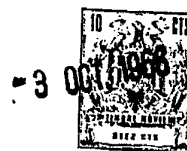
Ejemplo 22

15 Se forma metóxido de magnesio adicionando rebaba de magnesio (2 moles) a 20 moles de alcohol metílico a temperatura de reflujo. A esta mezcla se adicionan 1,6 moles del ácido di(propilfenil) fosfinoditioico y 2,4 moles del ácido dibehenil fosforomonotioico a 50-70°C. La mezcla se mantiene a esta temperatura durante 10 horas y entonces se calienta bajo presión reducida para destilar el metanol. El residuo es la sal metálica.

Ejemplo 23

20 Una mezcla de 0,4 moles del ácido dixilil fosfinoditioico y 0,6 moles del ácido dioctadecil fosforoditioico se disuelve en 5 veces su volumen de xileno. La mezcla se neutraliza entonces con 0,6 moles de carbonato de níquel (NiCO₃) a 100-120°C. El residuo se calienta entonces bajo

30



1 presión reducida para destilar el xileno y se filtra. El -
filtrado es la sal metálica.

Ejemplo 24

5 Se mezcla el ácido di(2,4,6-trimetilfenil)fosfino-
ditioico (0,8 moles) con óxido crómico (0,7 moles) en pre-
sencia de dioxano y agua a 80-90°C. A esta mezcla se adi-
cionan 1,2 moles del ácido didodecil fosforoditioico. La -
mezcla resultante se calienta a 80-90°C. durante 6 horas,
y entonces se calienta bajo presión reducida para eliminar
10 el agua y el dioxano. El residuo se filtra. El filtrado es
la sal de cromo.

Ejemplo 25

15 Una mezcla de 0,4 moles del ácido di(2-metil-6-bu-
tilfenil) fosfinoditioico y 0,6 moles del ácido (didodecil
fenil) fosfinoditioico se disuelve en tolueno y se trata -
entonces con una mol de molibdato de sodio a 60-120°C. La
mezcla se calienta a esta temperatura durante 8 horas y se
calienta entonces bajo presión reducida para eliminar el -
tolueno. El residuo se filtra y el filtrado es la sal de -
20 molibdeno.

Ejemplo 26

25 Se adiciona óxido de zinc (1 mol) a 0,4 moles de -
ácido di(bromofenil) fosfinoditioico y 1,6 moles de ácido
di(fenilo substituído con poliisobuteno de peso molecular
de 50.000) fosforoditioico a 50-80°C. La mezcla se diluye
con aceite mineral y se calienta a 120°C durante 6 horas y
se filtra. El filtrado se diluye además hasta un contenido
de aceite de 60% (en peso)

Ejemplo 27

30 Una mezcla de 0,6 moles del ácido di(2,4,6-triclo-



3

1 rofenil) fosfinoditioico y 1,4 moles del ácido dicitclohe-
xil fosforoditioico, en benceno, se neutraliza con 1,2 mo-
les de óxido de zinc a 80°C. El residuo se calienta bajo -
presión reducida para destilar el benceno y se filtra. El
5 filtrado es la sal metálica.

Ejemplo 28

Una mezcla de 0,2 moles de ácido difenil fosfinodi-
tioico y 1,8 moles de ácido di(octilfenil) fosforoditioico
en un volumen igual de aceite mineral, se neutraliza con
10 1,2 moles de óxido de zinc. El producto neutralizado se -
filtra entonces.

Ejemplo 29

Se obtiene un ácido fosforoditioico por la reacción
de una mol de pentasulfuro de fósforo con una mezcla de al-
15 coholes que consiste de 20 moles por ciento de alcohol iso-
butílico y 80 moles por ciento de alcohol decílico a 100°C.
A una mezcla de 1,6 moles del ácido fosforoditioico y 0,4
moles del ácido di(neopentilfenil) fosfinoditioico en un -
volumen igual de aceite mineral se añaden 1,2 moles de óxi-
20 do de zinc. La mezcla se calienta entonces a 80-120°C. du-
rante 4 horas, y se filtra. El filtrado es la sal de zinc
deseada.

Las sales metálicas de esta invención como se indi-
có previamente, son útiles principalmente como aditivos . -
25 para usarse en aceites hidrocarburos, especialmente acei-
tes lubricantes. En tal uso son efectivas para mejorar la
resistencia a la oxidación y la estabilidad térmica de los
aceites lubricantes. Para la mayoría de las aplicaciones -
es suficiente la presencia de una cantidad pequeña, es de-
30 cir, de aproximadamente 0,01% a 1% en peso como fósforo, -



1 de la sal metálica, para impartir las propiedades desea- -
bles a un aceite lubricante. Por ejemplo, los lubricantes
a ser usados en las máquinas de combustión interna de gaso-
lina y en las transmisiones de los vehículos automotores -
5 pueden contener de aproximadamente 0,01% a aproximadamente
0,2% en peso de fósforo de la sal metálica, en tanto que -
los lubricantes a ser usados en los engranes y las máqui-
nas diesel pueden contener tanto como 1% o aún más de fós-
foro como la sal metálica. Otras composiciones de hidrocar-
10 buros tales como gasolinas y aceites combustibles pueden -
contener, de igual manera, la sal metálica como un aditivo
usualmente en una concentración de aproximadamente 0,001%
a aproximadamente 0,1%.

15 Los aceites lubricantes en los que las sales metá-
licas de esta invención son útiles como aditivos pueden -
ser de origen mineral o vegetal, animal, sintético. Se pre-
fieren ordinariamente los aceites lubricantes minerales -
por razones de su accesibilidad, excelencia general y bajo
costo. Para ciertas aplicaciones se pueden preferir los -
20 aceites que pertenecen a uno de los otros grupos. Por ejem-
plo, los aceites poli (alquilenol glicol) y los aceites po-
liésteres sintéticos, tales como el adipato de didodecilo
y el sebasato de diostilo, son preferidos a menudo como lu-
bricantes de las máquinas a chorro. Normalmente, los acei-
tes lubricantes preferidos serán aceites fluidos cuya vis-
25 cosidad fluctúa de aproximadamente 40 segundos Saybolt Uni-
versal a 43,4°C. a aproximadamente 200 segundos Saybolt -
Universal a 98,9°C.

30 La invención considera también la presencia de -
otros aditivos en las composiciones lubricantes. Tales adi-



1 tivos incluyen, por ejemplo, detergentes suplementarios del
tipo que contiene cenizas, agentes mejoradores del índice -
de viscosidad, agentes depresores del punto de fluidez, agen
tes antiespumantes, agentes de presión extrema (por ejemplo
5 ésteres de ácidos grasos sulfurados, polisulfuros, ésteres
de ácidos grasos fosfosulfurados), agentes inhibidores del
herrumbre, y suplementarios de oxidación (por ejemplo, fe-
noles obstruidos, fosfitos, o fenatos de metales).

10 Los detergentes que contienen cenizas se ejemplifi
can por las sales básicas y neutrales solubles en aceite -
de los metales alcalinos o alcalinos térreos con ácidos sul
fónicos, ácidos carboxílicos, o ácidos orgánicos fosforo--
sos, caracterizados por al menos un enlace directo carbono
a fósforo, tal como aquellos preparados por el tratamiento
15 de un polímero de olefina (por ejemplo, poliisobuteno que
tiene un peso molecular de 1000) con un agente fosforante
tal como tricloruro de fósforo, heptasulfuro de fósforo, -
pentasulfuro de fósforo, tricloruro de fósforo y azufre, -
fósforo blanco y un haluro de azufre, o cloruro fosforotioi
20 co. Las sales usadas más comúnmente, de tales ácidos, son
las de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, estroncio
y bario.

25 El término "sal básica" se usa para designar las -
sales metálicas en donde el metal está presente en cantida
des estequiométricamente mayores que el radical ácido orgá
nico. Los métodos comúnmente empleados para preparar las -
sales básicas involucran el calentamiento de una solución
en aceite mineral de un ácido con un exceso estequiometri-
co de un agente neutralizante metálico tal como el óxido del
30 metal, el hidróxido, el carbonato, el bicarbonato o el sul



1 furo del metal a una temperatura de aproximadamente 50°C.
y filtrando la masa resultante. El uso de un "promotor" en
el paso de neutralización, para ayudar a la incorporación
de un gran exceso del metal, es de igual manera conocido. -
5 Los ejemplos de los compuestos útiles como el promotor in-
cluyen sustancias fenólicas tal como fenol, naftol, al- -
quil-fenol, tiofenol, alquil fenoles sulfurados, y los pro-
ductos de condensación de formaldehído con una sustancia
fenólica; alcoholes tales como metanol, 2-propanol, alco-
10 hol octílico, celosolve, carbitol, etileno glicol, alcohol
estearílico, y alcohol ciclohexílico; aminas tales como -
anilina, fenilendiamina, fenotiazina, fenil-beta-naftila-
mina y dodecil amina. Un método particularmente efectivo -
para preparar las sales básicas comprende el mezclar un -
15 ácido con un exceso de un agente neutralizante básico de -
un metal alcalino térreo, un compuesto fenólico promotor,
y una pequeña cantidad de agua y el carbonatar la mezcla a
una temperatura elevada tal como 60-200°C.

20 La preparación de un detergente de sulfonato básic
co se ilustra como sigue: una mezcla de 490 partes (en pe-
so) de un aceite mineral, 110 partes de agua, 61 partes de
heptilfenol, 340 partes de sulfonato mahogánico de bario,
y 227 partes de óxido de bario se calienta a 100°C. duran-
te 0,5 horas y entonces a 150°C. Se burbujea entonces el -
25 bióxido de carbono en la mezcla hasta que la mezcla está -
neutral substancialmente. La mezcla se filtra y el filtra-
do se encuentra que tiene un contenido de cenizas de sulfa-
to de 25%.

30 La preparación de un sulfonato de calcio se ilus-
tra por el procedimiento siguiente: una mezcla de 520 par-



1 tes (en peso) de un aceite mineral, 480 partes de un sulfo
nato de petróleo y sodio (peso molecular de 480), y 84 par
tes de agua se calienta a 100°C. durante 4 horas. La mez--
5 acuosa al 76% de cloruro de calcio y 72 partes de cal (pu-
reza de 90%) a 100°C. durante 2 horas, se deshidrata por -
calentamiento hasta un contenido de agua de menos de 0,5%,
se enfría hasta 50°C., se mezcla con 130 partes de alcohol
10 metílico, y entonces se le sopla dióxido de carbono a 50°C
hasta que está substancialmente neutral. La mezcla se ca--
lienta entonces a 150°C. para destilar el alcohol metílico
y el agua y la solución en aceite resultante, del sulfonato
básico de calcio, se filtra. El filtrado se encuentra que
tiene un contenido de cenizas de sulfato de calcio de 16 %
15 y una relación de metal de 2,5. Se prepara una mezcla de
1305 gramos del sulfonato de calcio carbonatado anterior,
930 gramos de aceite mineral, 220 gramos de alcohol metíli-
co, 72 gramos de alcohol isobutílico, y 38 gramos de alco-
hol amílico calentando a 35°C., y sujetándola al ciclo de
20 operación siguiente 4 veces: se mezcla con 143 gramos de -
hidróxido de calcio al 90% y se trata la mezcla con dióxi-
do de carbono hasta que tiene un número de base de 32-39.
El producto resultante se calienta entonces a 155°C. duran-
te un período de 9 horas para eliminar los alcoholes y se
25 filtra entonces a través de un filtro ayuda silíceo a esta
temperatura. El filtrado tiene un contenido de cenizas de
sulfato de calcio de 39,5% por ciento y una relación de me-
tal de 12,2.

30 La preparación de una sal básica de bario de un -
ácido fosforoso se ilustra como sigue: Se mezcla un polii-



1 sobuteno que tenga un peso molecular de 50.000 con 10% en
peso de pentasulfuro de fósforo a 200°C. durante 6 horas.
El producto resultante se hidroliza por tratamiento con va
por a 160°C. para producir un intermedio ácido. El inter
5 medio ácido se convierte entonces en una sal básica por
mezclar con dos veces su volumen de aceite mineral, 2 mo--
les de hidróxido de bario y 0,7 moles de fenol y por la -
carbonatación de la mezcla a 150°C para producir un produc
to fluido.

10 Un detergente de metal, básico, especialmente útil
con la sal metálica de esta invención se deriva de un ácido
graso ó ester que tenga al menos aproximadamente 12, de pre
ferencia hasta aproximadamente 30 átomos de carbono alifáti
cos en el radical graso. Tal detergente de metal se puede -
15 obtener carbonatando un ácido graso ó ester en presencia de
0,1 a 10 equivalentes (por equivalente del ácido o éster) -
de un promotor fenólico y un exceso estequiométrico de una
base del metal tal como hidróxido de calcio, hidróxido de -
bario y óxido de estroncio. La preparación de tal detergen-
te de metal se describe en la Patente norteamericana número
20 2.971.014.

Un ejemplo de tal detergente del metal es un de--
tergente básico de bario derivado de un éster graso y prepa
rado por el procedimiento siguiente: una mezcla de 423 gra
25 mos (1 equivalente) de aceite de ballena, 123 gramos (0,602
equivalentes) de heptilfenol, 1214 gramos de aceite mineral
y 452 gramos de agua se trata a 70°C con 612 gramos (8 equi
valentes) de óxido de bario. La mezcla se agita a tempera-
tura de reflujo durante 1 hora y entonces a 150°C. mien- -
30 tras se barbotea en la mezcla y bajo su superficie dióxido



1 de carbono. El producto carbonatado se filtra y el filtrado
tiene un contenido de cenizas de sulfato de 35%.

5 Otros aditivos útiles en las composiciones lubri--
cantes que contienen la sal metálica de esta invención in--
cluyen fenoles obstruídos, ésteres de ácidos grasos sulfura
dos, ésteres de ácidos grasos fosfosulfurados, polisulfuros,
fosfitos, fenatos de metales, etc.

10 Los fenoles obstruídos son aquellos en los que los
átomos de carbono en ambas posiciones orto con respecto al
grupo fenólico contienen substituyentes substancialmente -
grandes como para ocasionar la obstrucción del grupo fenóli
co. Los substituyentes comunes son los radicales alquilo se
cundarios y terciarios tales como los radicales isopropilo,
15 butilo terciario, pentiloterciario, pentilo secundario, ci-
clohexilo y octilo terciario. Ellos pueden ser de igual ma-
nera radicales arilo o radicales polares grandes tales como
radicales bromo o nitro. Los ejemplos de los fenoles obs- -
truídos incluyen: 2,6-di-sec-butilfenol, 2,4-di-tert-butil
fenol, 2,6-di-tert-octil-4-sec-pentilfenol, 2-tert-pentil-
20 6-tert-hexilfenol, 2-tert-butil-4-ciclohexil-6-heptilfenol,
4,4'-bis-metileno-(2,6-di-tert-butilfenol); 4,4'-metileno-
bis(2-tert-butil-6-sec-butilfenol), 2,4-dimetil-6-tert-bu-
tilfenol, 2,6-di-tert-butil-6-metilfenol, y sulfuro de bis
-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzilo).

25 Los ésteres sulfurados de los ácidos grasos se ob-
tienen por el tratamiento de los ésteres con un agente sul-
furante tal como azufre o un haluro de azufre, por ejemplo
monocloruro de azufre, o dicloruro de azufre. Los ésteres
se ejemplifican por el oleato de metilo, estearato de meti
30 lo, estearato de alilo, miristato de isopropilo, éster ci-



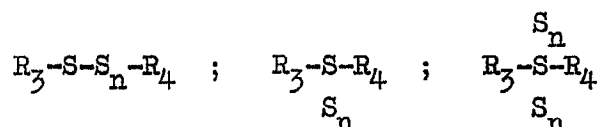
1 clohexilico del ácido resinoso, palmitato de etilo, laura-
to de isooctilo, diester de etileno glicol con ácido esteá-
rico, tetraester de pentaeritritol con ácido esteárico, -
etc. Son de igual manera útiles los ésteres de los alcoh-
5 les superiores o de las mezclas de alcoholes comerciales -
tal como el alcohol octadecílico y el alcohol del aceite -
de ballena, y fenoles tales como fenol, naftol, p-cresol,
y o, p-dihexilfenol. La sulfurización se efectúa más conve-
nientemente a temperaturas entre 100°C. y 250°C. Se puede
10 incorporar más de un átomo de azufre en el éster con el -
uso de un exceso del agente sulfurante. Para el propósito
de esta invención los ésteres sulfurados que tienen tanto
como 4 ó 5 átomos de azufre por molécula se han encontrado
útiles. Los ejemplos de esos casos incluyen el aceite de ba-
15 llena sulfurado que tiene un contenido de azufre de 5%, el
aceite resinoso sulfurado que tiene un contenido de azufre
de 9%, el oleato de metilo sulfurado que tiene un conteni-
do de azufre de 3%, y el estearato de estearilo sulfurado
que tiene un contenido de azufre de 15%.

20 Todavía otra clase de los compuestos grasos con-
siste del éster del ácido graso fosfosulfurado mencionado
antes. Ellos se obtienen por el tratamiento de los ésteres
con un sulfuro de fósforo, tal como pentasulfuro de fósfo-
ro, sesquisulfuro de fósforo o heptasulfuro de fósforo. El
25 tratamiento se ilustra por la mezcla de un éster con de -
aproximadamente 0,5% a 25% de un sulfuro de fósforo a una
temperatura dentro de los límites de aproximadamente 100°C
a 250°C. El producto contiene tanto fósforo como azufre pe-
ro la constitución química precisa de tal producto no está
30 entendida claramente. Se conocen en el arte estos y otros

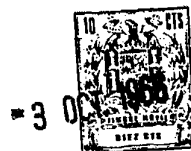


1 métodos para preparar los ésteres sulfurados y los ésteres
fosfosulfurados.

Los polisulfuros incluyen principalmente disulfu-
ros, trisulfuros, tetrasulfuros, pentasulfuros o polisulfu-
5 ros superiores cicloalifáticos y alifáticos. El término -
"polisulfuro" designa un compuesto en el que están unidos
dos radicales substancialmente hidrocarburos a un grupo -
que consiste al menos 2 átomos de azufre. Este se represen-
ta para la mayor parte por cualquiera de las fórmulas es-
10 tructurales siguientes:



15 en donde R_3 y R_4 son radicales alquilo o cicloalquilo y n
es un entero usualmente menor de 6. La naturaleza del enla-
ce entre los átomos de azufre no está entendida claramen-
te. Se cree, sin embargo, que tal enlace se puede describir
como un enlace covalente sencillo, un doble enlace, o un
enlace covalente coordinado. Los polisulfuros que contie-
20 nen al menos aproximadamente 6 átomos de carbono por molé-
cula tienen una mayor solubilidad en aceite y generalmente
son los preferidos. Son ejemplos específicos de tales poli-
sulfuros el trisulfuro de diisobutilo, el trisulfuro de -
diisopentilo, el tetrasulfuro de di-n-butilo, el disulfuro
25 de dicitlopentilo, el tetrasulfuro de di-metilciclohexilo,
el disulfuro de di-2-etilhexil-pentilo, el trisulfuro de -
dipentilo, el pentasulfuro de di-beta-pinilo, el trisulfu-
ro de ciclohexilo y ciclopentilo, el trisulfuro de dipara-
fina y cera, el disulfuro de di-terfenilo, trisulfuro de -
30 didodécilo, trisulfuro de dibehenilo y el hexasulfuro de -



1 diisobutilo. Otros polisulfuros, incluyendo los sulfuros -
constituídos con polares, se ejemplifican por el trisulfu-
ro de di(omega-bromopentilo).

5 La preparación del polisulfuro se puede verificar
con cualquiera de los diferentes procedimientos que se co-
nocen y están descubiertos en el arte, incluyendo por ejem-
plo la reacción de un clorohidrocarburo con un polisulfuro
alcalinotérreo, la reacción de un mercaptano con azufre y/
o aluro de azufre, la reacción de hidrocarburos saturados
10 y no saturados con azufre y/o aluros de azufre, la reacción
de un monosulfuro de hidrocarburo con azufre, etc.

Los fosfitos útiles aquí son los ésteres di- y tri-
hidrocarburos del ácido fosforoso. Son ejemplos de los fos-
fitos: fosfito de dibutilo, fosfito de diheptilo, fosfito
de dicitclohexilo, fosfito de tri-(pentilfenilo), fosfito -
15 de tri-(dipentilfenilo), fosfito de didecilo, fosfito de -
diestearilo, fosfito de tris-(fenilo substituído con hexa-
propileno), fosfito de tri-hexilo, fosfito de di-heptilo y
fenilo, y fosfito de tri(m-cloro-p-heptilfenilo).

20 Las sales de los metales alcalinotérreos de los -
fenoles alquilados incluyen principalmente las sales de -
magnesio, bario, calcio y estroncio con sustancias fenóli-
cas que contienen un substituyente alquilo que tiene al me-
nos aproximadamente 7 átomos de carbono. Los fenoles se -
25 ejemplifican por los alquilfenoles, alquil naftoles, al- -
quil fenoles sulfurados, y los productos de la condensa- -
ción de alquil fenoles con un aldehído. Los ejemplos espe-
cíficos incluyen octilfenato de magnesio, fenato, substi-
tuído con polipropileno, de bario en el que el polipropile-
30 no substituyente tiene un peso molecular de 500, la sal de



1 calcio del alfa-dodecil-beta-naftilo, la sal de bario del
sulfuro de bis(heltilfenol), la sal de calcio del sulfuro
de bis(nonilfenol), la sal de calcio del producto de la -
condensación de dos moles de heptilfenol con formaldehído,
5 dodecilfenato de bario, y el fenato substituído con polii-
sobuteno de estroncio en el que el substituyente poliisobu-
teno tiene un peso molecular de 350.

La sal metálica de esta invención es estable, -
usualmente, a la degradación térmica. Debido a esta gran -
10 estabilidad térmica, la sal metálica es deseable especial-
mente como un aditivo de lubricante en los casos en donde
el aditivo, un concentrado en aceite que lo contiene, o un
lubricante que lo contiene es apto para ser sujetado a tem-
peraturas relativamente altas bajo condiciones de almacena-
15 miento o condiciones de servicio. La estabilidad térmica -
de la sal metálica de esta invención se muestra por los re-
sultados que aparecen a continuación en la Tabla I. La -
prueba consiste en mantener un concentrado en aceite, del
aditivo, a 202°C. durante un periodo especificado y medir la
20 cantidad de los productos gaseosos de la descomposición -
formados durante la prueba. Una cantidad pequeña de produc-
tos gaseosos de la descomposición indica una gran estabili-
dad térmica del aditivo y del concentrado.

25

30



1

TABLA I

Resultados de la Prueba

	<u>Concentrado de aditivo</u>	<u>Periodo de la prueba en minutos.</u>	<u>Mililitros de gas desprendido</u>
5	A. Sal de Zn de una mezcla de ácido di-isooctil fosforoditioico y ácido di(isopropilfenil) fosfinoditioico, relación molar 60:40 - (solución al 14,3% en aceite mineral)	40	0
10	B. Sal de Zn del ácido di-isooctil fosforoditioico (solución en aceite mineral al 10%)	25	30
	C. Sal de Zn del ácido di(isopropilfenil) fosfinoditioico		✕ Sin resultado

15 ✕ Compuesto cristalino. El concentrado en aceite no se puede preparar debido a la insolubilidad en aceite.

20 La sal metálica de esta invención es efectiva especialmente para impartir a los lubricantes resistencia a la oxidación. Su efectividad se demuestra por los resultados de una Prueba de Oxidación mostrada a continuación en la Tabla II. La prueba consiste en barbotear aire en una proporción de 35,4-36,8 litros por hora en 350 gramos de una muestra de lubricante que tiene sumergido en ella un catalizador de oxidación (que consiste de 120 gramos de hierro, 120 gramos de cobre, y 31 gramos de plomo) a 150°C

25 y determinar el cambio de viscosidad del lubricante en intervalos regulares hasta que se tenga un aumento claro en la viscosidad o que se desarrolle un sedimento. La aparición del sedimento indica la formación de una cantidad significativa de productos de la oxidación y el periodo de la prueba hasta la aparición de tal sedimento es una medida -

30



1 de la resistencia del lubricante, a la oxidación. El lubri
cante de transmisión de la prueba se obtiene incorporando
la sal metálica de esta invención en un lubricante que con
5 siste de un aceite lubricante mineral que tiene un valor -
de viscosidad de 38-40 Segundos Saybolt Universal a 98,8°C
y que contiene 4,25% (en peso) de un poliacrilato que es -
un aditivo mejorador de la viscosidad, 3% de un carboxila
to de bario detergente, y 1,33% de un sulfonato de bario -
detergente. Se notará que tal lubricante de transmisión no
10 se puede preparar a partir de una sal de zinc del ácido di
(isopropilfenil) fosfinoditioico (presente como un componen
te en la sal metálica del Lubricante B), ni a partir de -
una sal de zinc del ácido di(clorofenil) fosfinoditioico -
(presente como un componente en los Lubricantes C y E) de
15 bido a la insolubilidad en aceite de tales sales de zinc.

20

25

30



1

TABLA II

<u>Lubricante de Transmisión Conteniendo</u>	<u>Resultados de la prueba</u>
--	--------------------------------

<u>Aditivo de la sal metálica</u>	<u>Concentración como % en peso de fósforo</u>	<u>Periodo de prueba antes de la sedimentación</u>
-----------------------------------	--	--

5

x A. Sal de Zn del ácido di-isooctil fosforo ditioico	0,05	88 horas
	0,1	88 horas
	0,4	88 horas

10

B. Sal de Zn de una mezcla de ácido di-isooctil fosforoditioico y ácido di(isopropilfenil)fosfino ditioico, relación molar 60:40.	0,05	112 horas
	0,1	136 horas

15

C. Sal de Zn de una mezcla de ácido di-isooctil fosforoditioico y ácido di(clorofenil) fosfinoditioico, relación molar 60:40.	0,05	96 horas
	0,1	120 horas

20

x D. Sal de Zn del ácido di(fenilo substituído con tetrámero de propileno) fosforoditioico	0,05	88 horas
	0,1	112 horas

E. Sal de Zn de una mezcla del ácido di(fenilo substituído con tetrámero de propileno) fosforoditioico y ácido di(clorofenil) fosfinoditioico, relación molar 60:40.	0,1	120 horas
--	-----	-----------

x Lubricante de vaselina.

25

La efectividad de la sal metálica de esta invención, como un aditivo en los lubricantes de transmisión, se muestra por una prueba de lubricante de Transmisión de Fuerza deslizando (Power-glide Transmission Lubricant Test). Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla III. El lubricante usado en la prueba es un lubrican-

30

-3 OC



1 te de transmisión automático de base de aceite (que tiene
 una viscosidad dentro de los límites de 45 y 55 Segundos
 Saybolt Universal a 98,8°C y un índice de viscosidad den--
 tro de los límites de 130 a 140 y que se prepara a partir
 5 de un aceite lubricante mineral que tiene incorporado en -
 él una cantidad conveniente de un mejorador comercial del
 índice de viscosidad) que contiene 3% (en peso) de un car-
 boxilato de bario detergente, 0,5% de cenizas de sulfato -
 de bario como un sulfonato de bario detergente, 20 partes
 10 por millón de un agente silicón antiespumante y 0,1% de -
 fósforo como la sal metálica de esta invención. Esta prue-
 ba mide particularmente la efectividad de un lubricante pa-
 ra prevenir el desgaste y el deterioro de las placas del -
 embrague de las transmisiones de automóviles. Consiste en
 15 operar una transmisión Owerglide acoplada a una máquina -
 Chevrolet a 5.000 ciclos, consistiendo cada ciclo de 6 se-
 gundos de operación con el acelerador abierto seguidos por
 6 segundos de operación con el acelerador cerrado. Un ci--
 clo empieza con la transmisión en la escala baja. La máqui-
 20 na se acelera hasta 4.100 r.p.m. y un momento de torsión -
 de 51.171 kg.-metros; en este punto ocurre el cambio. El -
 acelerador se cierra entonces permitiendo que la máquina -
 se desacelera y que la transmisión regrese a la escala ba-
 ja. Las condiciones de reacción de la transmisión y la má-
 25 quina son como sigue:

30	Temperatura de la descarga del agua de la máquina:	76,5	2,7°C
	Temperatura del aceite de la má- quina (máxima):	121,1°C	
	Temperatura del gobernador de la transmisión:	87,8	1,1°C

12 MAY



1	Velocidad de la máquina al cambio	4.200-4.150 r.p.m.
	Presión aplicada al embrague - en el cambio	6,18-6,32 Kg./cm ² .
	Momento de torsión dinámico al cambio:	50.480-51.862 kg/cm ²
5	Presión en la cavidad del gobernador (máxima):	0,84 0,07 kg/cm ² .
	Presión de la cavidad del gobernador (mínima):	0,105-0,175 kg/cm ² .

10 Al término de la prueba se desmantela la transmisión y se inspecciona con respecto a la condición y desgaste de la placa del embrague. Un lubricante de transmisión se considera que pasa la prueba si la placa del embrague no muestra más daño que un ligero escamado y el desgaste de la placa es menor de 0,2 cm.

15

TABLA III

		Resultados de la prueba	
<u>Aditivo de Sal Metálica</u>	<u>Duración de la prueba.</u>	<u>Uso de la placa</u>	<u>Resultado total</u>
20	Sal de Zn de una mezcla del ácido di-isooctil - fosforoditioico y del ácido di(isopropilfenil) fosfinoditioico (Ejemplo 3)	5.000 ciclos	Pasa Pasa
25	Sal de Zn del ácido di-isooctil fosforoditioico (vaselina)	1.112 ciclos	Falló al término de 1.112 ciclos debido a la pérdida de las características friccionales necesarias para permitir el ajuste apropiado de las placas del embrague.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

30

1. Un procedimiento para la preparación de una mez

12 MAY



1 cla de sales metálicas de ácidos fosforosos que comprende
neutralizar una mezcla de (A) un ácido dihidrocarburo fos-
forotioico que tiene al menos 3 átomos de carbono alifáti-
cos en cada radical hidrocarburo y (B) un ácido diarilo -
5 fosfinotioico en donde el grupo arilo se selecciona de la
clase que consiste en fenilo, halofenilo y alquilfenilo -
que tiene hasta aproximadamente 6 átomos de carbono en el
sustituyente alquilo; en donde la relación molar de (A) a
(B) está dentro de los límites de aproximadamente 1:2 a 1:
10 0,05 y la relación de los átomos de carbono alifáticos a -
los átomos de fósforo es al menos aproximadamente 6, con -
el propio metal elemental o el hidróxido, óxido, carbonato
bicarbonato, hidruro, mercaptido, o sulfido del metal.

15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en
donde el ácido dialquilo fosforotioico tiene de 3 a apro-
ximadamente 30 átomos de carbono en cada radical alquilo.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó
2, en donde (B) es un ácido di(halofenil)fosfinotioico.

20 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, en donde el metal es un metal del
Grupo II.

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, en donde el metal es zinc, bario,
plomo o calcio.

25 6. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, en donde la relación molar de (A)
a (B) está dentro de los límites de aproximadamente 1:1 a
1:0,2.

30 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, en donde el ácido de (A) es un áci



1 do dialquilo fosforoditioico.

8. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, en donde cada radical alquilo del
ácido dialquilo fosforoditioico de (A) tiene de aproximada-
5 mente 6 a 12 átomos de carbono.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, en donde el ácido de (A) es ácido -
dioctil fosforoditioico.

10. Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicaciones 1 a 6, en donde el ácido de (B) es un ácido
di-(alquilfenil) fosfinoditioico.

11. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita :
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA MEZCLA DE SA-
15 LES METALICAS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de treinta y cua-
tro páginas mecanografiadas.

20 Madrid, 6 de Septiembre 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30