

31720



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCIÓN

por VEINTE años en España, por "UN PROCEDI-

MIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSI-

CION CONTENIENDO FOSFORO, SOLUBLE EN ACEL-

TE"

a favor de

THE LUBRIZOL CORPORATION

domiciliado en 29400 Lakeland Blvd., CLEVELAND

Ohio 44117 - ESTADOS UNIDOS.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente esta-
dounidense No. 498.141 del 19 Oc-
tubre 1.965.

IG.



1 Este invento se refiere a un nuevo proceso químico y
a los productos solubles en aceites obtenidos mediante dicho
proceso. Más particularmente, se refiere a un nuevo procedi-
5 miento para la preparación de polímeros fosfosulfurados neu-
tralizados y parcialmente neutralizados y a composiciones
lubricantes que contienen tales polímeros.

10 En la lubricación de motores de combustión interna y
otra maquinaria, uno de los problemas periódicos es la con-
taminación del lubricante con materias extrañas. Tales mate-
rias extrañas incluyen partículas sólidas, hollín, agua y
15 subproductos gaseosos de los combustibles que llegan al cár-
ter (productos ácidos, productos halogenados, etc). Esta ma-
teria extraña, generalmente, es insoluble en aceites y su
presencia hace que el lubricante forme depósitos de lodo que
20 a su vez, obturan los filtros y se depositan en las partes en
funcionamiento de la maquinaria, contribuyendo al desgaste
y corrosión de las piezas. Con frecuencia, la contaminación
puede reducirse al mínimo incorporando un dispersante al lu-
bricante. El dispersante mantiene las materias extrañas en
25 un estado de suspensión en forma de partículas finamente di-
vididas y así impide el depósito de las mismas.

30 Otro problema periódico en el funcionamiento de la
maquinaria, especialmente de los motores de combustión in-
terna, es la oxidación y corrosión de las partes en funcio-
namiento de la maquinaria producidas por las sustancias con-
taminantes. Los contaminantes responsables de este tipo de
condiciones adversas son generalmente productos ácidos obte-
nidos a partir de los productos gaseosos de los combustibles
que llegan al cárter y productos oxidados del lubricante.
La formación de estos productos ácidos es acelerada por las



1 operaciones de puesta en marcha y parada que provocan la
acumulación de humedad dentro de la maquinaria durante el pe-
riodo de enfriamiento. Para reducir al mínimo el problema de
la oxidación y la corrosión, se añaden al lubricante inhibi-
5 dores que contribuyen a retardar la formación de estos pro-
ductos ácidos y forman una película protectora sobre las
partes en funcionamiento de la maquinaria, por ejemplo, su-
perficie de contacto sensibles.

Se ha encontrado que, mediante el procedimiento de es-
10 ta invención, puede prepararse un aditivo de doble propósi-
to, es decir, un aditivo que actúa como dispersante y como
inhibidor de la oxidación y la corrosión.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención propor-
cionar un procedimiento nuevo para la preparación de composi-
15 ciones de materia.

También es un objeto de esta invención proporcionar
nuevas composiciones de materia preparadas por este procedi-
miento.

Otro objeto de esta invención es proporcionar composi-
20 ciones que son útiles como dispersantes y como inhibidores
de la oxidación y la corrosión.

Todavía otro objeto más de esta invención es propor-
cionar composiciones lubricantes mejoradas que contienen los
productos del procedimiento de esta invención.

Otro objeto más es proporcionar nuevas composiciones
25 de materia que son útiles como dispersantes y emulsionantes
en emulsión, particularmente en emulsiones de aceite en agua.

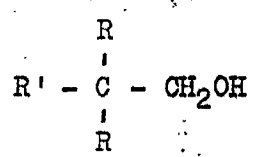
Estos y otros objetos de esta invención se logran me-
diante la provisión de un procedimiento de preparación de
30 una composición fosforada soluble en aceites que consiste en



28

1 (A) preparar un polímero fosfosulfurado calentando, a
 una temperatura comprendida entre 100° y 300°C
 aproximadamente, una mezcla de un polímero olefi-
 nico con un peso molecular entre 300 y 100.000
 5 aproximadamente y del 1,5 % al 25 % en peso apro-
 ximadamente de un sulfuro de fósfora, y

(B) neutralizar, a una temperatura comprendida entre
 50° y 300°C aproximadamente, el polímero fosfo-
 sulfurado con un compuesto hidroxilado de fórmu-
 10 la estructural



15 donde R está seleccionado entre el grupo formado
 por alquilo e hidroxialquilo y R' está seleccio-
 nado entre el grupo formado por radicales hidro-
 xilo, alquilo e hidroxialquilo.

Un procedimiento particularmente preferido para la
 preparación de las composiciones fosforadas de esta inven-
 20 ción implica la hidrólisis, a una temperatura comprendida en-
 tre 100 y 300°C aproximadamente, del polímero fosfosulfurado
 antes de su neutralización con el compuesto hidroxilado.

Los productos obtenidos mediante el procedimiento de
 esta invención son útiles como aditivos en aceites lubrican-
 25 tes para dispersar los subproductos insolubles en aceites
 y para inhibir la oxidación de los aceites lubricantes y
 la corrosión de las superficies metálicas dentro del motor.
 Estos productos son también útiles como aditivos en aceites
 combustibles (fuel-oil), aceites lubricantes de maquinaria
 30 automática y en otras aplicaciones donde es necesario sus-



1 pender materiales insolubles o evitar la oxidación y corro-
sión de un material. Estos productos también funcionan como
emulsionantes en emulsiones de aceite y agua.

5 Los polímeros olefínicos de los polímeros fosfosulfu-
rados comprenden los obtenidos a partir de mono-olefinas y
olefinas "centradas". Las olefinas consideradas incluyen las
que poseen de 2 a unos 30 átomos de carbono. Los polímeros
especialmente útiles son los polímeros de 1-mono-olefinas,
por ejemplo, etileno, propeno, 1-buteno, isobuteno, 1-hexeno
10 1-octeno, 2-metil-1-hepteno, 3-ciclohexil-1-buteno y 2-me-
til-5-propil-1-hexeno. Los polímeros especialmente útiles
de olefinas "centradas", es decir, olefinas en las cuales el
enlace olefínico no se encuentra en una posición terminal,
incluyen los obtenidos a partir de 2-buteno, 3-penteno y
15 4-octeno. Son particularmente preferidos los polímeros deri-
vados de las mono-olefinas inferiores, es decir, olefinas
de menos de unos 5 átomos de carbono.

También son útiles los interpolímeros de las olefinas
anteriormente citadas con otras sustancias olefínicas inter-
20 polimerizables, tales como olefinas aromáticas, olefinas cí-
clicas y poliolefinas. Tales interpolímeros incluyen los ob-
tenidos por polimerización de isobuteno con estireno, isobu-
teno con butadieno, propeno con isopreno, etileno con piperi-
leno, isobuteno con cloropreno, isobuteno con p-metilestire-
25 no, 1-hexeno con 1,3-hexadieno, 1-octeno con 1-hexeno, 1-hep-
teno con 1-penteno, 3-metil-1-buteno con 1-octeno, 3,3-dime-
til-1-penteno con 1-hexeno e isobuteno con una mezcla de es-
tireno y piperileno.

Entre los ejemplos específicos de interpolímeros úti-
30 les se encuentran los siguientes (porcentajes en peso): co-



28

1 -polímero del 95 % de isobuteno y el 5 % de estireno, terpo-
límico del 98 % de isobuteno con el 1 % de piperileno y el
1 % de cloropreno, terpolímico del 95 % de isobuteno con el
2 % de 1-buteno y el 3 % de 1-hexeno, terpolímico del 60 %
5 de isobuteno con el 20 % de 1-penteno y el 20 % de 1-octeno,
copolímero del 80 % de 1-hexeno y el 20 % de 1-hepteno, ter-
polímico del 90 % de isobuteno con el 2 % de ciclohexeno y
el 8 % de propeno y copolímero del 80 % de etileno y el 20
% de propeno.

10 Las proporciones relativas entre las mono-olefinas y
las otras olefinas en los interpolímeros influyen sobre la
solubilidad en aceite y la estabilidad de los productos de
esta invención. Así, por razones de solubilidad en aceites
y estabilidad, los polímeros e interpolímeros considerados
15 para uso en esta invención deben ser esencialmente alifáti-
cos y esencialmente saturados, es decir, deben contener por
lo menos alrededor del 80 %, y preferiblemente alrededor del
95 %, en peso, de unidades derivadas de las mono-olefinas
alifáticas y no más de alrededor del 5 % de enlaces olefíni-
cos sobre el número total de enlaces covalentes carbono-car-
20 bono. En la mayor parte de los casos, el porcentaje de enla-
ces olefínicos debe ser inferior al 2% aproximadamente del
número total de enlaces covalentes carbono-carbono.

25 Los métodos de preparación de los polímeros e inter-
polímeros indicados más arriba son bien conocidos. Un método
particularmente útil consiste en tratar una olefina (por
ejemplo isobuteno), a una temperatura comprendida entre 60°
y 20°C aproximadamente, en presencia de un catalizador Frie-
del-Crafts, por ejemplo trifluoruro de boro. Es conveniente
30 el uso de un disolvente para facilitar la mezcla y la trans-



1. -ferencia del calor de reacción. Tales disolventes son n-butano, isobutano, n-hexano, nafta y tetracloruro de carbono.

5. Al parecer, el tamaño del polímero determina la eficacia de las composiciones del procedimiento de esta invención como dispersantes en aceites lubricantes. Son útiles los polímeros olefínicos con pesos moleculares superiores a 300 aproximadamente. El peso molecular del polímero debe estar comprendido entre 300 y 100.000 aproximadamente. Para esta invención se prefieren los polímeros olefínicos con un peso molecular de 300 a 5000 aproximadamente. No obstante, los polímeros de peso molecular mayor, comprendido entre 10.000 y 70.000 aproximadamente también son útiles y se ha hallado que comunican un índice de viscosidad que mejora las propiedades de las composiciones de la invención. En muchos casos, es aconsejable el uso de polímeros olefínicos de peso molecular mayor.

15. Las fuentes más comunes de los polímeros son las poliolefinas tal como polietileno, polipropileno, poli-isobuteno y polibuteno. Una poliolefina particularmente preferida es el poli-isobuteno con un peso molecular alrededor de 1000.

20. Los sulfuros de fósforo útiles en esta invención son el trisulfuro de fósforo, sesquisulfuro de fósforo, pentasulfuro de fósforo y heptasulfuro de fósforo. Otros agentes fosfosulfurizantes útiles son el tiocloruro de fósforo, tiobromuro de fósforo, monocloruro de fósforo y azufre, fósforo y azufre y dicloruro de fósforo y azufre. Por razones de economía, así como por su eficacia como reactivo, se prefiere en esta invención el pentasulfuro de fósforo.

30. La preparación del polímero fosfosulfurado se realiza



1 mezclando, generalmente a una temperatura superior a unos
80°C y preferentemente entre 100 y 300°C, el polímero ole-
fínico con del 1,5 % al 25 % en peso, aproximadamente, de
5 un sulfuro de fósforo. La cantidad de sulfuro de fósforo a
utilizar en el tratamiento depende del peso molecular del po-
límero olefínico y de la naturaleza del producto deseado.
Para la mayor parte de las aplicaciones son convenientes los
productos con un contenido en fósforo comprendido entre el
0,05 % y el 10 % aproximadamente, más frecuentemente entre
10 el 0,1 % y el 5 % aproximadamente. Así pues, cuanto mayor
sea el peso molecular del polímero, mayor cantidad de sul-
furo de fósforo debe emplearse.

De preferencia, la preparación del polímero fosfosul-
furado debe realizarse a una temperatura comprendida entre
15 225 y 300°C aproximadamente y durante un periodo de tiempo
comprendido entre unas 4 y unas 7 horas. Pueden emplearse
temperaturas inferiores a 100°C. Sin embargo, a estas tempe-
raturas, el tiempo de reacción será más largo, por ejemplo
hasta de 10 horas o más.

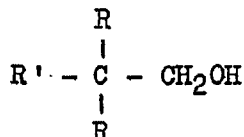
20 Los productos conteniendo fósforo y azufre, obtenidos
haciendo reaccionar el polímero con un sulfuro de fósforo,
son composiciones ácidas susceptibles de neutralización. No
obstante, es conveniente hidrolizar estos productos antes
de ser neutralizados con los compuestos hidroxilados de es-
25 ta invención. La operación de hidrólisis elimina la porción
de fósforo y azufre que está unida con poca fuerza y da un
producto de color claro y gran estabilidad.

La hidrólisis del polímero fosfosulfurado se realiza
introduciendo agua o vapor en el polímero a temperaturas com-
30 prendidas entre 100 y 300°C aproximadamente, preferiblemen-



1 te entre unos 125 y 200°C, hasta que el índice de neutrali-
zación del polímero sea constante, generalmente al cabo de
unas 5 horas. El índice de neutralización en el sentido uti-
lizado en esta memoria indica la fuerza relativa del ácido
5 del polímero fosfosulfurado y se define como el número de mi-
ligramos de solución acuosa 0,12 N de hidróxido potásico ne-
cesaria para neutralizar una muestra de 1 gramo de polímero,
utilizando fenolftaleína como indicador. Se cree que en este
proceso se sustituyen algunos de los átomos de azufre den-
10 tro del polímero por átomos de oxígeno. Los polímeros fosfo-
sulfurados hidrolizados se caracterizan generalmente por la
presencia de un átomo de azufre por cada átomo de fósforo
aproximadamente y son los preferidos.

15 La neutralización del polímero fosfosulfurado se lle-
va a cabo con un compuesto hidroxilado de fórmula estructu-
ral



20 donde R está seleccionado entre el grupo formado por radica-
les alquilo e hidroxialquilo y R' está seleccionado entre el
grupo formado por radicales hidroxilo, alquilo e hidroxial-
quilo. Los radicales alquilo e hidroxialquilo incluyen los
que contienen de 1 a 15 átomos de carbono aproximadamente.
25 En esta invención se prefieren los compuestos polihidroxi-
lados. Son ejemplos de compuestos hidroxilados útiles en esta
invención el 2,2-dimetiletenglicol, trimetiloletano, pen-
taeritritol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2,2-dimetil-1-
butanol, 2-metil-2-etil-1-hexanol, 2-metilol-2-etil-1-penta-
30 nol y 2,2,4,7-tetrametil-3,6-dihidroxi-1-octanol.



1 La cantidad de compuesto hidroxilado requerida para
neutralizar el polímero fosfosulfurado depende del índice de
neutralización del polímero. No es necesario que la neutra-
lización del polímero fosfosulfurado sea completa, ya que
5 se consideran dentro de los límites de esta invención los
polímeros fosfosulfurados que han sido parcialmente neutra-
lizados, es decir, aquéllos en los que el índice de neutra-
lización se ha reducido en un 25 % por lo menos. De aquí que
10 los productos de la invención puedan tener índices de neu-
tralización entre 1 (ácido) y 25 (ácido) aproximadamente,
estando determinado el índice en la forma definida anterior-
mente. Generalmente se emplean de unos 0,2 a unos 5 equiva-
lentes del compuesto hidroxilado por cada equivalente de
ácido. Los ácidos fosfosulfurados contienen dos equivalentes
15 por mol. El número de equivalentes del compuesto hidroxilado
está determinado por el número de radicales hidroxilo en la
molécula. Por ejemplo, un mol de 2,2-dimetiletilenglicol
tiene dos equivalentes por mol mientras que el pentaeritri-
tol tiene cuatro equivalentes por mol.

20 La estructura del compuesto hidroxilado es un factor
crítico para los fines de esta invención. Por ejemplo, los
compuestos tales como metanol, etilenglicol, isopropanol,
1-butanol, 2-etilhexanol y 1-decanol no neutralizan prácti-
camente al polímero fosfosulfurado hidrolizado. Por lo tan-
25 to, tiene una importancia crítica que el compuesto hidrox-
ilado se ajuste a la estructura indicada más arriba y no con-
tenga ningún átomo de hidrógeno en el átomo de carbono que
se encuentra en posición alfa con respecto al átomo de car-
bono que contiene el radical hidroxilo. Cuando se emplean
30 compuestos polihidroxilados en la neutralización, no debe



1 -haber átomos de hidrógeno en el átomo de carbono en posi-
ción alfa con respecto a uno de los átomos de carbono que
tiene un radical hidroxilo.

5 La neutralización del polímero fosfosulfurado puede
realizarse introduciendo el compuesto hidroxilado a tempe-
raturas comprendidas entre unos 50 y unos 300°C y mezclando
la masa reaccionante durante un periodo de tiempo suficiente
para reducir sustancialmente el índice de neutralización de
dicho polímero fosfosulfurado. El intervalo de temperatura
10 preferido es de 125 a 175°C aproximadamente. El tiempo re-
querido para neutralizar sustancialmente el polímero inclu-
ye periodos comprendidos entre unas 4 y unas 22 horas.

15 Algunas veces es conveniente secar el polímero fosfo-
sulfurado neutralizado, aunque en algunos casos puede em-
plearse el polímero sin secar como tal. El secado del polí-
mero neutralizado puede llevarse a cabo calentándolo a tem-
peraturas comprendidas entre unos 125°C y la temperatura de
descomposición del mismo. El polímero neutralizado "seco
puede refinarse más por filtración. Para la mayor parte de
20 los fines de esta invención, se prefieren las operaciones
de secado y filtración.

25 Los productos obtenidos por el procedimiento de esta
invención no pueden ser definidos por ninguna terminología
química específica. No es conocido el carácter exacto de la
estructura del producto, aparte del hecho de que es un hi-
drocarburo que contiene fósforo y azufre y que es un buen
agente dispersante y un buen inhibidor de la oxidación y la
corrosión.

30 Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de
esta invención, estando dadas todas las partes en peso.



1

Ejemplo 1

5

10

15

A 2220 partes de un poli-isobuteno con un peso molecular de 850 se añaden, a 90°C, 200 partes de pentasulfuro de fósforo. La mezcla se mantiene a 255-265°C durante 5,5 horas. A continuación, la mezcla se enfría a 150-160°C y a esta temperatura se hace burbujear a través de la misma una corriente de vapor a una velocidad de 80 partes por hora durante 5 horas. La mezcla resultante tiene un índice de neutralización de 40 (ácido). Sobre 1448 partes (0,5 moles) del material tratado a vapor y 600 partes de xileno, se añaden 70 partes (0,5 moles) de pentaeritritol. La mezcla se mantiene a 150-155°C durante 6,35 horas. A continuación se diluye la mezcla con 526 partes de aceite mineral y se filtra. El filtrado tiene un índice de neutralización de 11 (ácido), un contenido en azufre del 1,5 % y un contenido en fósforo del 1,3 %.

Ejemplo 2.

20

25

30

Sobre 3330 partes de un poli-isobuteno con un peso molecular de 1000 se añaden, a 95°C, 300 partes de pentasulfuro de fósforo. La mezcla se mantiene a 257-263°C durante 5 horas. A continuación se enfría la mezcla a 149-160°C y a esta temperatura se hace burbujear a través de la misma una corriente de vapor a una velocidad de 200 partes por hora durante 5 horas. El polímero fosfosulfurado hidrolizado tiene un índice de neutralización de 39,1 (ácido). Sobre 2915 partes (2,04 equivalentes) de la masa hidrolizada y 1200 partes de xileno, se añaden 138,7 partes (4,0 equivalentes) de pentaeritritol. La mezcla se mantiene a 150-156°C durante 21 horas. Se añade un coadyuvante de la filtración y se filtra la mezcla. El filtrado se seca a continuación a 150°C/18 mm, se di



1 - luye con 2038 partes de aceite mineral y se filtra. El fil-
trado tiene un índice de neutralización de 7,9 (ácido), un
5 contenido en azufre del 1,3 % y un contenido en fósforo del
1,3 %.

Ejemplo 3

5 Sobre 3275 partes (2,3 equivalentes) del polímero
fosfosulfurado hidrolizado preparado en el Ejemplo 2 y
1200 partes de xileno, se añaden 155,5 partes (4,6 equiva-
lentes) de pentaeritritol. La mezcla se mantiene a 156-158°C
10 durante 22,25 horas y después se filtra. El filtrado se se-
ca a continuación a 145°C/19 mm, se diluye con 2241 partes
de aceite mineral y se filtra. El filtrado tiene un índice
de neutralización de 8 (ácido), un contenido en azufre del
1,3 % y un contenido en fósforo del 1,3 %.

Ejemplo 4

15 Sobre 1000 partes de un poli-isobuteno con un peso
molecular medio de 60.000 se añaden, a 160°C, 50 partes de
pentasulfuro de fósforo. La mezcla se mantiene a 260-295°C
20 durante 9 horas. A continuación se enfría la mezcla a 200°C
y a esta temperatura se hace burbujear a través de la misma
una corriente de vapor hasta índice de neutralización cons-
tante. Sobre 1000 partes (0,2 equivalentes) de la mezcla
tratada a vapor y 1000 partes de tolueno, se añaden 7 par-
tes (0,2 equivalentes) de pentaeritritol. La mezcla se man-
25 tiene a 145-150°C durante 10 horas y después se filtra. El
filtrado se seca a 150°C/10 mm, se diluye con 1000 partes
de aceite mineral y se filtra dando el producto deseado.

Ejemplo 5

30 Sobre 6000 partes de un poli-isobuteno con un peso
molecular de 980 se añaden, a 105°C, 888 partes de pentasul



28

1 furo de fósforo. La mezcla se amantiene a 250-260°C y se ha-
ce burbujear nitrógeno a través de la misma durante 4,75 ho-
ras. A continuación la mezcla se pone en contacto con vapor
5 a 150-160°C durante 4 horas. El polímero fosfosulfurado hi-
drolizado tiene un índice de neutralización de 56,4 (ácido).
Sobre 2836 partes (4 equivalentes) de este polímero y 2500
partes de tolueno, se añaden 272 partes (8 equivalentes) de
pentaeritritol. La mezcla se mantiene a 145-160°C durante
10 24 horas, después de lo cual se seca a 150°C/20 mm, se dilu-
ye con 2070 partes de aceite mineral y se filtra. El filtra-
do tiene un índice de neutralización de 15 (ácido), un conte-
nido en azufre de 1,02 % y un contenido en fósforo de 2,1 %.

Ejemplo 6

15 Sobre 353 partes (0,25 equivalentes) de un polímero
fosfosulfurado hidrolizado preparado como en el Ejemplo 2
pero con un índice de neutralización de 39,7 (ácido), se añ-
den 125 partes (1,25 equivalentes) de 2,2-dimetil-1-butanol.
La mezcla se mantiene a 145-150°C durante 8 horas y a 210°C
20 durante 12 horas. A continuación se seca la mezcla a 160°C/
10 mm y se filtra para dar el producto deseado.

Ejemplo 7

25 Sobre 2000 partes de un polibuteno con un peso mole-
cular de 2000 se añaden, a 200°C, 400 partes de pentasulfuro
de fósforo. La mezcla se mantiene a 220-250°C durante 4 ho-
ras y después se trata con vapor a esta temperatura durante
5 horas. A continuación se añaden a la mezcla 500 partes de
aceite mineral y 480 partes (12 equivalentes) de trimetilol-
etano. La mezcla se mantiene a 130-145°C durante 12 horas y
30 después se seca. La mezcla seca se filtra para dar el pro-
ducto deseado.



1

Ejemplo 8

5

Sobre 3000 partes de un poli-isobuteno con un peso molecular de 338 se añaden, a 125°C, 740 partes de pentasulfuro de fósforo. La mezcla se mantiene a 140-175°C durante 12 horas y después se pone en contacto con vapor a 200-225°C durante 4 horas. A continuación se añaden a la mezcla 1000 partes de aceite mineral y 438 partes (6 equivalentes) de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol. La mezcla se mantiene a 160-175°C durante 15 horas y después se seca. El residuo se filtra para dar el producto deseado.

10

Ejemplo 9

15

Se obtiene un producto por el procedimiento del Ejemplo 6 con la diferencia de que se emplean 110 partes de alcohol neopentílico (1,25 equivalentes) en lugar de 2,2-dimetil-1-butanol.

Ejemplo 10

20

Sobre 3580 partes (2,5 equivalentes) del polímero fosfosulfurado hidrolizado descrito en el Ejemplo 2 se añaden, a 50°C, 326 partes (2,5 equivalentes) de 2,2-dimetil-1-hexanol. La mezcla se mantiene a 150-165°C durante 13 horas. A continuación se diluye la mezcla con 2574 partes de aceite mineral y se filtra para dar el producto deseado.

Ejemplo 11

25

Sobre 1000 partes de un poli-isobuteno con un peso molecular de 70.000, se añaden, a 100°C, 24 partes de pentasulfuro de fósforo. La mezcla se mantiene a 250-270°C durante 6 horas y después se enfría a 160-170°C, a cuya temperatura se trata con vapor hasta que se obtiene un índice de neutralización constante (11,5 ácido). Sobre 1000 partes (0,21 equivalentes) del material anterior y 1000 partes de

30



1 -tolueno, se añaden 7 partes (0,2 equivalentes) de pentaeritritol. La mezcla se mantiene a 145-150°C durante 10 horas. A continuación se seca la mezcla a 150°C/10 mm y se filtra. El filtrado tiene un índice de neutralización de 5 (ácido),
5 un contenido en azufre de 0,5 % y un contenido en fósforo de 0,55 %.

Ejemplo 12

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con la diferencia de que se emplea una cantidad equivalente de un polipropileno con un peso molecular de 10.000 en lugar del poliisobuteno.

Ejemplo 13

15 Sobre 2109 partes de un poli-isobuteno con un peso molecular medio de 1000 se añaden, a 75-80°C, 190 partes de pentasulfuro de fósforo. La mezcla se calienta a 250°C y se mantiene a una temperatura comprendida entre 250 y 261°C durante 5,5 horas, en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se enfría y se filtra. El filtrado tiene 2,3 % de fósforo y un índice de neutralización de 12 (ácido).

20 Sobre 1749 partes (1,34 moles) de este filtrado se añaden 744 partes de aceite mineral y 182 partes (1,34 moles) de pentaeritritol. La mezcla se calienta a 198-203°C durante 8 horas; en atmósfera de nitrógeno. Se añaden 520 partes de aceite mineral y se filtra la solución a 150°C. El
25 filtrado es el producto deseado con un índice de neutralización de 8,2 (ácido), un contenido en fósforo de 1,20 y un contenido en azufre de 1,37.

Ejemplo 14

30 Se repite el procedimiento del Ejemplo 13 con la diferencia de que se emplea 2,2-dimetil-1-butanol en lugar de



1 pentaeritritol.

5 Los productos obtenidos por el procedimiento de esta invención son útiles como dispersantes e inhibidores de la oxidación y de la corrosión en aceites lubricantes, aceites combustibles (fuel-oils), aceites lubricantes para maquinaria de corte, etc. Estos productos también son útiles como emulsionantes en emulsiones de aceite en agua y como aditivos resistentes a la inflamación para fluidos hidráulicos. Cuando se emplean en aceites lubricantes y emulsiones, los productos de la invención se encuentran habitualmente presentes en cantidades comprendidas entre el 0,3 % y el 18 % en peso, aproximadamente. La cantidad óptima de producto depende del tipo de servicio a que van a ser sometidos los aceites lubricantes. Por ejemplo, los aceites lubricantes para motores de combustión interna de gasolina pueden contener aproximadamente desde el 0,3 al 5 % en peso de los productos de la invención, mientras que los aceites lubricantes para las cajas de diferencial y motores Diesel pueden contener hasta el 15 % o incluso más del aditivo.

20 Este invento considera también el uso de otros aditivos en las composiciones lubricantes. Ejemplos de estos aditivos son los detergentes del tipo con cenizas, detergentes sin cenizas, agentes inhibidores de la oxidación, agentes inhibidores de la corrosión, agentes para mejorar el índice de viscosidad, depresores del punto de vertido, agentes para presiones extremas, estabilizadores del color y agentes anti-espuma.

25 Los detergentes con cenizas y dispersantes comprenden sales neutras y básicas, solubles en aceites, de metales alcalinos, metales alcalino-térreos, magnesio, cinc y níquel

30



28

1 -con ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos y ácidos del fós-
foro. Las sales básicas pueden prepararse mezclando el áci-
do con un exceso de un agente neutralizante metálico bási-
co, un promotor adecuado, tal como un derivado fenólico, y
5 una pequeña cantidad de agua y carbonatando la mezcla a una
temperatura comprendida entre unos 50°C y unos 200°C hasta
que su reacción es esencialmente neutra.

Ejemplos de detergentes sin cenizas son los productos
solubles en aceites obtenidos mediante la reacción de un
10 anhídrido succínico sustituido con un radical hidrocarbonado
y una alquilenpoliamina. Puede hacerse reaccionar ácido bó-
rico con un producto básico de la reacción anterior para dar
un producto mejor. El sustituyente hidrocarbonado puede ser
de tipo polimérico, con un peso molecular comprendido entre
15 300 y 100.000 aproximadamente.

Los agentes para presiones extremas y los agentes
inhibidores de la oxidación y de la corrosión útiles con los
productos de esta invención son los hidrocarburos alifáticos
clorados, sulfuros y polisulfuros orgánicos, hidrocarburos
20 fosfosulfurados, ésteres fosforados incluidos los fosfitos
dihidrocarbonados y trihidrocarbonados, tiocarbamatos metá-
licos, fosfinoditioatos metálicos y fosforoditioatos metá-
licos.

Entre los ejemplos de agentes depresores del punto de
25 vertido se encuentran los polímeros de etileno, propileno,
isobuteno y poli(metacrilatos de alquilo). Entre los ejemplos
de agentes anti-espuma se encuentran los alquilsiloxanos po-
liméricos, poli(metacrilatos de alquilo) y productos de con-
densación de alquilfenoles con formaldehído y poliaminas.

30 Los siguientes ejemplos ilustran las composiciones



1	Lubricantes que contienen los productos de esta invención (los porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario):	
	<u>Lubricante A</u>	
5	Aceite lubricante mineral SAE 20	95,88
	Producto del Ejemplo 2	3,3
10	Sal de cinc de un ácido fosforoditioico preparado mediante la reacción de pentasulfuro de fósforo con una mezcla del 65 % en moles de alcohol isobutílico y el 35 % en moles de alcoholes amílicos primarios mixtos	0,79
	Agente antiespuma de poli(alquilsiloxano)	0,003
	<u>Lubricante B</u>	
15	Aceite lubricante mineral SAE 20	97,45
	Producto del Ejemplo 3	1,35
	Sal de bario obtenida neutralizando, en presencia de heptilfenol, un ácido fosfosulfurado sustituido con polipropileno, hidrolizado, con óxido bórico	1,20
20	Agente anti-espuma de poli(alquilsiloxano)	0,003
	<u>Lubricante C</u>	
	Aceite lubricante mineral SAE 30	96,04
	Producto del Ejemplo 3	2,08
	Sal de cinc del Ejemplo A	0,79
25	Producto conteniendo boro obtenido por reacción de un anhídrido succínico sustituido con poli-isobutileno con una polietilenpoliamina (con una composición media correspondiente a la de penta etilhexamina) y posterior reacción con ác.bórico	1,09
30	Agente anti-espuma de poli(alquilsiloxano)	0,003



1	<u>Lubricante D</u>	
	Aceite lubricante mineral SAE 30	84,6
	Producto del Ejemplo 6	15,4
	<u>Lubricante E</u>	
5	Aceite lubricante mineral SAE 20	94,2
	Producto del Ejemplo 13	5,8
	<u>Lubricante F</u>	
	Aceite lubricante mineral SAE 20	83,29
	Producto del Ejemplo 10	15,00
10	Sal de cinc de un ácido fosforoditioico preparado por reacción de pentasulfuro de fósforo con alcohol iso-octílico	1,71
	Agente anti-espuma de poli(alquilsiloxano)	0,003
	<u>Lubricante G</u>	
15	Aceite lubricante mineral SAE 30	91,21
	Producto del Ejemplo 11	8,00
	Sal de cinc del Ejemplo A	0,79
	Agente anti-espuma de poli(alquilsiloxano)	0,003
20	La eficacia de las composiciones fosforadas de esta invención como aditivos inhibidores de la oxidación y detergentes en los lubricantes es ilustrada por los resultados obtenidos en el siguiente ensayo de Oxidación-Detergencia. En este ensayo, se coloca en un tubo de borosilicato de 2 x 15 pulgadas (50,8 x 381,0 mm) una muestra de 350 cc de	
25	lubricante consistente en un aceite lubricante Mid-Continent, refinado en la forma habitual, con una viscosidad SUS/100°F(37,8°C), conteniendo 0,001 % en peso de naftenato de hierro como promotor de la degradación del aceite, y una pequeña cantidad del aditivo a ensayar. Se sumergen en el	
30	aceite un panel de acero SAE 1020 de 1 3/8 x 5 7/8 pulgadas	



1 -(34,9 x 149,2 mm) y un cojinete de cobre-plomo limpio. La
muestra se calienta entonces a 300°F (149°C) durante 96 ho-
ras, mientras se hace burbujear aire a través del aceite a
una velocidad de 10 litros por hora. La muestra oxidada se
5 deja enfriar a 120°F (49°C) después de lo cual se añade el
0,5 % (en volumen) de agua y se dispersa en la muestra. Esta
se deja en reposo durante 15 horas a la temperatura ambien-
te y después se filtra a través del papel Whatman nº 1 seco
(doble espesor) bajo presión ligeramente reducida. El preci-
10 pitado se lava con nafta y se seca. El peso del precipitado,
ajustado a miligramos por 100 cc de aceite empleado, se to-
ma como una medida de la eficacia del aditivo detergente, es
decir, cuanto mayor sea el peso del precipitado, menos efi-
caz es el aditivo. Los resultados del ensayo, resumidos en
15 la Tabla I, demuestran la utilidad de las composiciones de
esta invención como detergentes en los aceites lubricantes.

TABLA I
Ensayo de Oxidación-Detergencia

<u>Aditivo</u>	<u>% en peso (exento de diluyente)</u>	<u>Lodos (mg/100 ml de lubricante)</u>
Ninguno	---	1312
Producto del Ejemplo 5	1,5	232
Producto del Ejemplo 11	4	73

25 La utilidad de las composiciones de la invención co-
mo dispersantes también es demostrada por los resultados de
una versión modificada del ensayo de motores CRC-EX-3. Or-
dinariamente, este ensayo de motores dura 96 horas; sin em-
bargo, la versión modificada dura 144 horas. Este ensayo es-
tá considerado en el campo de los lubricantes como un ensa-
30 yo importante mediante el cual pueden evaluarse los lubrican



1 -tes para uso en condiciones de servicio muy ligeras. En este
ensayo se usa un lubricante en el cárter de un motor de 6
cilindros Chevrolet Powerglide 1954, durante 144 horas, en
condiciones que se repiten cíclicamente. Cada ciclo consis-
5 te en: (A) 2 horas a una velocidad del motor de 500 ± 25
rpm, bajo una carga 0, a una temperatura del aceite en el
cárter de $100-125^{\circ}\text{F}$ ($38-52^{\circ}\text{C}$) y una relación aire/combusti-
ble de 10:1; (B) 2 horas a una velocidad del motor de 2500
 ± 25 rpm, bajo una carga de 40 caballos al freno, a una tem-
10 peratura del aceite en el cárter de $160-170^{\circ}\text{F}$ ($71-77^{\circ}\text{C}$) y
una relación aire/combustible de 16:1; (C) 2 horas a una ve-
locidad del motor de 2500 ± 25 rpm, bajo una carga de 40 ca-
ballos al freno, a una temperatura del aceite en el cárter
de $240-250^{\circ}\text{F}$ ($115-121^{\circ}\text{C}$) y una relación aire/combustible de
15 16:1.

Una vez terminado el ensayo se desmonta el motor y
se inspeccionan los lodos y el barniz siguiendo el sistema
de clasificación de depósitos CRC. La clasificación está
basada en (1) el grado de recubrimiento de los segmentos,
20 (2) la cantidad de lodos formada en el motor (en una escala
de 80-0, indicando 80 la ausencia de lodos y 0 un lodo ex-
tremadamente denso) y (3) la cantidad total de depósitos en
el motor, es decir, lodos y barniz, formados en aquél (en
una escala de 100-0, indicando 100 la ausencia de depósitos
25 y 0 un depósito extremadamente denso). La utilidad de las
composiciones de esta invención como dispersantes queda de-
mostrada por los siguientes resultados (Tabla II):

30 -----



TABLA II

Ensayo de motores CRC-EX-3

<u>Lubricante</u>	<u>Recubrimiento del segmento, %</u>	<u>Clasificación de lodos</u>	<u>Clasificación de depósito total</u>
A	1	78,1	97,1
B	1	75,5	91,9

La utilidad de las composiciones de esta invención como inhibidores de la oxidación y de la corrosión es demostrada por los resultados de un ensayo de oxidación y corrosión de cojinetes (Tentative Standard Method 3405-T del Federal Test Method Standard nº 791). Este ensayo implica el funcionamiento continuo de un motor de un solo cilindro para ensayo de aceite CLR, con un diámetro interno de 3,8 pulgadas (96,5 mm), una embolada de 3,75 pulgadas (95,25 mm) y un desplazamiento de 45,5 pulgadas cúbicas (745,6 cm³). El motor funciona en condiciones constantes de velocidad, relación aire/combustible y gasto de combustible durante un total de 40 horas. Antes del ensayo, se limpia perfectamente el motor, se toman las medidas pertinentes de las piezas del mismo y se instala un juego completo de segmentos nuevos y de nuevos cojinetes para ensayo en la biela de cobre-plomo. El lubricante se usa en el cárter del motor. Después de haber funcionado el motor durante 40 horas se evalúa la estabilidad o resistencia a la oxidación del lubricante, la corrosión del cojinete de cobre-plomo y el depósito de barniz y/o lodos en las partes del motor. En este ensayo no se valoran las características dispersantes y detergentes del lubricante. Las condiciones de operación del ensayo son las siguientes:

Velocidad 3150 ± 25 rpm



285

1	Relación aire/ combustible	14,0 ± 0,5 a 1
	Temperatura del aceite en el cárter	290°F ± 2°F (143°C ± 1°C)
5	Gasto de combustible	4,75 ± 0,25 lb/hora (2,154 ± 0,113 kg/hora)
	Carga	Ajustada para proporcionar el adecuado gasto de combustible a la relación aire/combustible especificada

Después de terminado el ensayo, se clasifica el pistón según el barniz depositado en el mismo (en una escala de 10-0, indicando 10 un depósito de barniz nulo y 0 una cantidad máxima de barniz) y se determina la pérdida de peso en el cojinete de cobre-plomo (una pérdida de menos de 50 mg indica un lubricante superior). En la Tabla III está indicada la utilidad de la invención como inhibidor de la corrosión y oxidación.

TABLA III

<u>Lubricante</u>	<u>Barniz en el pistón Clasificación</u>	<u>Pérdida de peso del cojinete de cobre-plomo</u>
C	10	14,7 mg

Como se ha mencionado previamente, las composiciones obtenidas por el procedimiento de esta invención son útiles como emulsionantes en emulsiones de aceite en agua. Esta utilidad queda demostrada por el siguiente ensayo de estabilidad. En este ensayo, se prepara una solución al 3 % del aditivo a ensayar en un aceite blanco muy refinado. A 30 partes en peso de agua se agregan 40 partes en peso de esta solución oleosa, se mezcla bien y después se deja en reposo a la temperatura ambiente durante varias horas. Se anota la cantidad de aceite que se separa de la emulsión a lo largo



28

1 de este periodo. Los resultados de este ensayo, dados en la
Tabla IV, demuestran claramente la utilidad de los produc-
tos de la invención como emulsionantes.

TABLA IV

Estabilidad de una emulsión de aceite en agua

Separación de aceite (%) al cabo de:

<u>Aditivo</u>	<u>1,2 horas</u>	<u>11,5 horas</u>	<u>1 semana</u>	<u>1 mes</u>
Ninguno	100 ^{##}	1 --	--	-
Producto del Ejemplo 5	1	1	19,8	20

10

#

en cinco minutos

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

15

20

25

30



28

1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una composición conteniendo fósforo, soluble en aceite, que consiste en

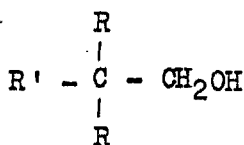
5

(A) preparar un polímero fosfosulfurado calentando, a una temperatura comprendida entre unos 100 y 300°C, una mezcla de un polímero olefínico con un peso molecular comprendido entre 300 y 100.000 aproximadamente y un sulfuro de fósforo en una proporción comprendida entre el 1,5 % y el 25 % en peso aproximadamente, y

10

(B) neutralizar, a una temperatura comprendida entre unos 50 y 300°C, el polímero fosfosulfurado con un compuesto hidroxilado de fórmula estructural

15



donde R está seleccionado entre el grupo formado por alquilo e hidroxialquilo y R' está seleccionado entre el grupo formado por radicales hidroxilo, alquilo e hidroxialquilo.

20

2. El procedimiento de la Reivindicación 1 en el cual el polímero olefínico de (A) es poli-isobuteno.

25

3. El procedimiento de la Reivindicación 2 en el cual el poli-isobuteno tiene un peso molecular comprendido entre unos 700 y 1500.

30

4. El procedimiento de la Reivindicación 1 en el cual R y R' del compuesto hidroxilado de (C) son radicales hidroxialquilo.

5. Un procedimiento para la preparación de una compo-

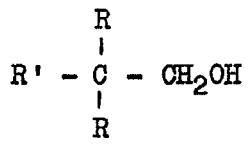


1 -sición conteniendo fósforo, soluble en aceites, que consis-
te en

5 (A) preparar un polímero fosfosulfurado calentando, a una temperatura comprendida entre 100 y 300°C aproximadamente, una mezcla de un polímero olefínico, con un peso molecular comprendido entre 300 y 100.000 aproximadamente, y un sulfuro de fósforo en una proporción comprendida entre el 1,5 % y el 25 % en peso aproximadamente,

10 (B) hidrolizar dicho polímero fosfosulfurado a una temperatura comprendida entre 100 y 300°C aproximadamente, y

15 (C) neutralizar, a una temperatura comprendida entre unos 50 y 300°C, el polímero fosfosulfurado hidrolizado con un compuesto hidroxilado de fórmula estructural

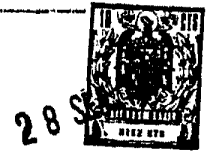


20 donde R está seleccionado entre el grupo formado por alquilo e hidroxialquilo y R' está seleccionado entre el grupo formado por radicales hidroxilo, alquilo e hidroxialquilo.

25 6. El procedimiento de la Reivindicación 5 en el cual el polímero olefínico de (A) es un poli-isobuteno.

7. El procedimiento de la Reivindicación 6 en el cual el poli-isobuteno tiene un peso molecular comprendido entre 700 y 1500 aproximadamente.

30 8. El procedimiento de la Reivindicación 5 en el cual el sulfuro de fósforo de (A) es pentasulfuro de fósforo.



1 9. El procedimiento de la Reivindicación 5 en el
cual R y R' del compuesto hidroxilado de (C) son radicales
hidroxialquilo.

5 10. El procedimiento de la Reivindicación 5 en el
cual el compuesto hidroxilado de (C) es pentaeritritol.

11. El procedimiento de preparación de una composi-
ción conteniendo fósforo, soluble en aceites, que consiste
en

10 (A) preparar un poli-isobuteno fosfosulfurado calen-
tando, a una temperatura comprendida entre 100
y 300°C aproximadamente, una mezcla de un poli-
isobuteno, con un peso molecular comprendido en-
tre unos 700 y 1500, y alrededor del 1,5 % al
15 % en peso de pentasulfuro de fósforo,

15 (B) hidrolizar dicho poli-isobuteno fosfosulfurado
a una temperatura comprendida entre 100 y 300°C
aproximadamente, y

20 (C) neutralizar el poli-isobuteno fosfosulfurado hi-
drolizado, a una temperatura comprendida entre
unos 50 y 300°C, con un compuesto hidroxilado
de fórmula estructural



30 donde R está seleccionado entre el grupo formado
por radicales hidrógeno, hidroxilo, alquilo e
hidroxialquilo y R' está seleccionado entre el
grupo formado por radicales hidroxilo, alquilo



e hidroxialquilo.

12. El procedimiento de la Reivindicación 7 en el cual el poli-isobuteno de (A) tiene un peso molecular alrededor de 1000.

5 13. El procedimiento de la Reivindicación 7 en el cual el compuesto hidroxilado de (C) es pentaeritritol.

14. El procedimiento de la Reivindicación 7 en el cual el compuesto hidroxilado de (C) es 2,2-dimetilmetil-1-butanol.

10 15. 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 COMPOSICION CON TENIENDO FOSFORO, SOLUBLE EN ACEITE".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintinueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 28 Septiembre 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20