

0.10287



PATENTE DE INVENCION

406882

Cl. C 10 M

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES LUBRI-
CANTES INHIBIDAS DE LA OXIDACION"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente N° 28711 A/71,
depositada en Italia en
16 de Septiembre de 1971

406882



La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de composiciones lubricantes inhibidas de la oxidación, mediante empleo de aditivos especiales que han demostrado ser particularmente ventajosos con respecto a los corrientemente utilizados en la técnica.

Es bien sabido que las elevadas temperaturas que se producen en los motores modernos favorecen la oxidación de los lubricantes, dando lugar a la formación de productos ácidos que causan la corrosión de las superficies metálicas con las que entran en contacto.

Además, estos productos de oxidación se depositan sobre dichas superficies metálicas ya sea en forma de productos o barnices bituminosos, o bien en forma de lacas, originando así una disminución de la eficacia de la propia máquina.

Con el fin de evitar hasta el máximo posible estos efectos indeseables se suelen añadir a los lubricantes los aditivos denominados antioxidantes, tales como los fenoles impedidos estéricamente, las aminas aromáticas, los sulfuros de alquil-fenol, los dialquilfosfatos de Ca, Ba, y Al y otros muchos.

Sin embargo, los inconvenientes de la oxidación no han podido eliminarse de manera satisfactoria.

La presente invención tiene por finalidad proporcionar un procedimiento para la preparación de composiciones lubricantes inhibidas de la oxidación, que es aplicable a una amplia gama de productos, tales como composiciones lubricantes que contengan aceites minerales, obtenidos de las más

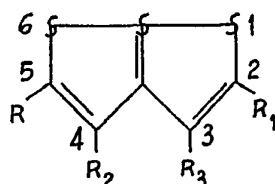
406882



diversas materias primas refinadas mediante ácidos o disol-
 ventos o procedentes del hidrocraqueo, así como composi-
 ciones lubricantes que contengan bases sintéticas, tales
 como hidrocarburos sintéticos, ésteres sintéticos, siliconas,
 5 poliolefinas hidrogenadas, óxidos polialquilenos, alqui-
 bencenos, ésteres del ácido fosfórico y similares.

Se ha descubierto ahora que la finalidad arriba expuesta,
 así como otras que se desprenderán de la presente descripción,
 se pueden lograr mediante empleo de derivados del tio-tiofteno,
 10 capaces de conferir a las composiciones lubricantes una re-
 sistencia a la oxidación muy superior a la obtenida con otros
 inhibidores de la oxidación ya conocidos.

Estos derivados del tio-tiofteno pueden representarse
 mediante la siguiente fórmula general



15 en la que R, R₁ pueden ser iguales o diferentes entre sí
 y representan cada una un átomo de hidrógeno o un grupo
 alquilo, cicloalquilo, arílico, alquilarilo o arilalquilo,
 R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes entre sí y represen-
 tan cada una un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico,
 20 cicloalquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, y pueden ser
 radicales bivalentes del tipo -CH₂-, pudiendo estar separa-
 dos o enlazados entre sí mediante un radical del tipo
 >CH-CH₃ ó -CH₂-.

406882



y N. Lozach (Bull. Soc. Chim. France, 1967, 2082).

El método de preparación consiste en hacer reaccionar las β, δ tricetonas, disueltas generalmente en disolventes aromáticos, con P_2S_5 .

5 La masa de reacción se trata luego con NaOH acuoso y de la fase orgánica se separa el producto deseado para su cristalización.

Aunque los antioxidantes que se emplean de acuerdo con la invención se denominen derivados del tio-tiofteno, estos
10 compuestos pueden también denominarse tritio-1,5,6S^{IV} pentalenos.

Para una mejor comprensión de la invención y para demostrar las ventajas de la misma, se indican a continuación algunos ejemplos a título ilustrativo y no limitativo de la
15 invención.

Ejemplo 1

En un recipiente de tres cuellos dotados de un agitador y de un dispositivo enfriador, se introdujeron 10 g de di-1-metil-5-p.metoxifenil-1,3,5-tricetona disuelta en
20 1000 ml de benceno y 20 g de P_2S_5 .

La ebullición se mantuvo durante aproximadamente 2 horas.

Después de enfriarse la mezcla, se añadió una solución concentrada de NaOH y se agitó durante aproximadamente 15 minutos.

25 Al final se separó la fase de benceno.

El residuo se sometió a dos extracciones adicionales con benceno.

406882

14 SEP 1972



Los extractos de benceno se reunieron, se lavaron con H_2O y se concentraron evaporando el benceno.

Se obtuvo un residuo marrón rojizo.

Mediante recristalización de etilacetato se obtuvieron
5 cristales con un punto de fusión de $219-220^{\circ}C$ (se observaron $221^{\circ}C$). El contenido de azufre calculado para el producto $C_{13}H_{12}OS_3$ era de 34,30 %; el contenido comprobado mediante análisis era de 33,9 %.

Ejemplo 2

10 Con el fin de evaluar las propiedades antioxidantes de los derivados del tio-tiofteno en composiciones lubricantes, se efectuaron algunos experimentos de absorción de oxígeno. Estos experimentos se efectuaron en un aparato del tipo descrito por G. Miliotis y cooperadores (Bull. Soc.
15 Chim. France, 1969; 847) y consistían en determinar el período de inducción de la oxidación de un producto mantenido bajo fuerte agitación en un reactor provisto de un termostato. El reactor lleno de oxígeno se conectó con una bureta graduada para gases, también llena de oxígeno.

20 Un indicador diferencial indicaba la absorción de oxígeno.

Los experimentos se efectuaron a $160 \pm 2^{\circ}C$ mediante muestras de 10 ml de aceite, utilizando como catalizador cobre en polvo en una cantidad de 50 mg.

25 Los productos se disolvieron de acuerdo con la invención en aceite mineral parafínico con un grado de viscosidad de 30 SAE.

406882



Los resultados se indican en la tabla 1.

TABLA 1

Número del experimento	Aditivo	Concentración moles/litro	Período de inducción minutos
5	1 ninguno	-	14
	2 2,6-di-t.butil-4-metil fenol	10^{-2}	270
10	3 2-metil-5-p.metoxifenil-tio-tiofteno	10^{-2}	638
	4 2,5-di-p.metoxifenil-3-fenil-tio-tiofteno	10^{-2}	662

Ejemplo 3

Utilizando el aparato y el método descritos en el ejemplo 2, se disolvieron los aditivos de acuerdo con la invención en trimetil adipato de octilo, obteniéndose los resultados que se indican en la tabla 2.

TABLA 2

Número del experimento	Aditivo	Concentración moles/litro	Período de inducción minutos
20	1 ninguno	-	4
	2 fenil- α -naftilamina	$3,5 \cdot 10^{-3}$	124
	3 2-metil-5-p.metoxifenil-tio-tiofteno	$3,5 \cdot 10^{-3}$	148
	4 2,5-di-p.metoxifenil-3-fenil-tio-tiofteno	$3,5 \cdot 10^{-3}$	256
25	5 2,5-difenil-tio-tiofteno	$3,5 \cdot 10^{-3}$	220
	6 2,5-di-p.metoxifenil-3,4-di-fenil-tio-tiofteno	$3,5 \cdot 10^{-3}$	197
	7 2,5-di-fenil-3,4-trimetilen-tio-tiofteno	$3,5 \cdot 10^{-3}$	345

406882



Los derivados del tio-tiofteno pueden utilizarse ventajosamente en aceites destinados a motores y engranajes, en varios fluidos hidráulicos y en general en fluidos de transmisión, en aceites industriales y marinos.

5 De las tablas 1 y 2 se desprende que los compuestos según la invención son considerablemente mejores que los antioxidantes bien conocidos en el mercado, tales como el 2,6-di-t.butil-4-metil-fenol y la fenil- α -naftilamina.

Mediante estos derivados del tio-tiofteno se puede
10 evitar particularmente, tal como ya se ha indicado, la oxidación de varios tipos de bases lubricantes a altas temperaturas y lograr la finalidad de la invención tanto desde el punto de vista de una mejor actividad como antioxidantes con respecto a los antioxidantes convencionales, como también
15 desde el punto de vista de la flexibilidad de poder ser utilizados como agentes antioxidantes en la gama antes mencionada de productos lubricantes.

N O T A

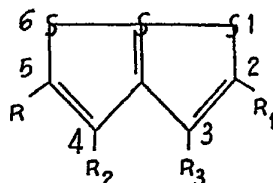
Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
20 así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 28711 A/71, depositada
25 en Italia en 16 de Septiembre de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente

406882



de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de composiciones lubricantes inhibidas de la oxidación, caracterizado porque a una temperatura no superior a 80° C se disuelven en aceites minerales y/o sintéticos los derivados del tio-tiofteno de la siguiente fórmula general:



en la que R y R₁ pueden ser iguales o diferentes entre sí y pueden ser cada una hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, y R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes entre sí y pueden ser cada una hidrógeno, o un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, alquil- arilo, arilalquilo, o un radical bivalente, separados o enlazados entre sí mediante un radical del tipo >CH-CH₃ ó -CH₂-.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los derivados del tio-tiofteno se añaden en cantidades que varían entre 0,001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 5 % en peso.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el derivado del tio-tiofteno, es 2-metil-5-p.metoxifenil-tio-tiofteno.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el derivado del tio-tiofteno es

406882



2,5-di-p.metoxifenil-3-fenil-tio-tiofteno.

5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a,
caracterizado porque el derivado tio-tiofteno es 2,5-difenil-
tio-tiofteno.

5 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a,
caracterizado porque el derivado del tio-tiofteno es
2,5-di-p.metoxifenil-3,4- difenil-tio-tiofteno.

10 7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a,
caracterizado porque el derivado del tio-tiofteno es
2,5-di-fenil-3,4-trimetilen-tio-tiofteno.

15 8^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES
LUBRICANTES INHIBIDAS DE LA OXIDACION,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memo-
ria que consta de diez hojas mecanografiadas por una sola
cara.

BARCELONA, 14 de Septiembre de 1972.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODEJ
P. P. firmador W. Stöhll Sigüer