



Int. Cl.:

F.C-10-2-76

421151

Int. Cl.: C 07 F // A 01 N

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE LUBRIZOL CORPORATION

RESIDENCIA: P.O. Box 3057 Euclid Station, CLEVELAND,
Ohio, 44117, U.S.A.

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL PROCEDIMIENTO
DE PREPARACION DE ACIDOS FOSFORODITIOICOS

Prioridad: Patente n.º del

421151



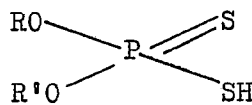
RESUMEN DE LA INVENCION

1 Un procedimiento mejorado para la preparación de
 5 ácidos fosforoditioicos donde los compuestos hidroxilados se
 hacen reaccionar con pentasulfuro de fósforo, consistiendo la
 mejora en efectuar la reacción en presencia de una cantidad
 catalíticamente efectiva de un compuesto nitrogenado caracte-
 10 rizado por la presencia dentro de su estructura de un agrupa-
 miento por lo menos de fórmula $\begin{matrix} -C-N= \\ || \\ X \end{matrix}$. Estos compuestos nitro-
 genados permiten efectuar el procedimiento a unas temperaturas
 de reacción más bajas y/o durante periodos de reacción más cor-
 15 tos, mejoran la utilización de las sustancias reaccionantes,
 aumentan los rendimientos y dan lugar a la preparación de áci-
 dos fosforoditioicos caracterizados por unos colores más pá-
 lidos.

COMPENDIO DE LA INVENCION

20 Esta invención se refiere a un procedimiento mejo-
 rado para la preparación de ácidos fosforoditioicos. Más es-
 pecialmente, esta invención se refiere a un procedimiento me-
 jorado para la preparación de ácidos fosforoditioicos por reac-
 ción de compuestos hidroxilados con pentasulfuro de fósforo,
 consistiendo la mejora en efectuar esta reacción en presencia
 de una cantidad catalíticamente efectiva de por lo menos un
 25 compuesto nitrogenado caracterizado por la presencia dentro de
 su estructura del grupo $\begin{matrix} -C-N= \\ || \\ X \end{matrix}$, donde X es oxígeno o azufre
 divalente.

Los ácidos fosforoditioicos de fórmula



421151



1 donde R y R' están cada uno de ellos seleccionados indepen-
dientemente entre grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo susti-
tuido, son muy conocidos en este campo así como los métodos
5 para su preparación. En general, los ácidos fosforoditioicos
se preparan por reacción de compuestos hidroxilados de fór-
mula ROH, R'OH o sus mezclas, con pentasulfuro de fósforo
(P_2S_5) en una relación de alrededor de 4 equivalentes de com-
puesto hidroxilado por mol de pentasulfuro de fósforo. No es
10 raro utilizar un exceso estequiométrico del compuesto hidro-
xilado en el proceso. Unos excesos estequiométricos de hasta
el 10 % aproximadamente no son desusados pero pueden emplear-
se excesos mayores o menores.

Las referencias bibliográficas con frecuencia ha-
blan del P_4S_{10} como fórmula químicamente correcta del penta-
15 sulfuro de fósforo. Si se considera que el pentasulfuro de
fósforo tiene esta última composición, entonces la relación
estequiométrica de equivalentes de compuesto hidrolizado a
pentasulfuro de fósforo en la preparación de los ácidos fosfo-
roditioicos es alrededor de 8 equivalentes por mol de penta-
20 sulfuro de fósforo. Las patentes estadounidenses habitualmen-
te se refieren al pentasulfuro de fósforo como presentando la
fórmula P_2S_5 y describen la preparación de los ácidos fosforo-
ditioicos implicando la reacción de 4 equivalentes del compues-
to hidroxilado con un mol de P_2S_5 . Esta forma de describir la
25 reacción es la utilizada en lo que sigue, entendiéndose que
se considera como equivalente a la reacción de 8 equivalentes
del compuesto hidroxilado con un mol de P_4S_{10} .

30 Para establecer que la reacción básica es muy co-
nocida por los expertos en esta técnica y que los parámetros
generales de la misma, tales como temperatura de reacción,

421151

- 4 -

- 4



1 relaciones de reacción, diluyentes, compuestos hidroxilados
adecuados, procedimientos de recuperación y similares, son
también conocidos en este campo, citaremos e incorporamos
aquí por referencia las siguientes patentes estadounidenses:
5 2.480.673, 2.552.570, 2.618.597, 2.734.864, 2.734.865,
2.977.382, 3.000.822, 3.058.910, 3.070.546, 3.073.781,
3.029.268, 3.081.261, 3.151.075, 3.361.668, 3.185.728,
3.197.496, 3.210.275, 3.293.181 y 3.442.804. La patente esta-
dounidense 3.361.668 describe el uso de ciertas aminas en la
10 preparación de ácidos fosforoditioicos para obtener productos
de colores más pálidos.

Como se discute en estas patentes, los compuestos
hidroxilados de los que derivan los ácidos fosforoditioicos
pueden ser representados genéricamente por las fórmulas ROH
o R'OH, donde R y R' son grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo
15 sustituido. Además, pueden utilizarse mezclas de estos compues-
tos hidroxilados, es decir, mezclas que comprenden uno o más
compuestos de fórmula ROH o uno o más compuestos de fórmula
R'OH o mezclas de ROH y R'OH. Como es sabido, no es necesario
20 que estos compuestos hidroxilados sean monohidroxilados. Es
decir, pueden prepararse los ácidos fosforoditioicos a partir
de compuestos mono, di, tri, tetra y otros poli-hidroxilados.
Por consiguiente, se sobreentiende que, aunque para ma-
yor sencillez, hemos utilizado las fórmulas estructurales pa-
25 ra representar compuestos hidroxilados que son monohidroxila-
dos y los ácidos fosforoditioicos preparados a partir de es-
tos compuestos monohidroxilados, esta invención es completa-
mente aplicable a la preparación de ácidos fosforoditioicos
a partir de compuestos polihidroxilados así como de compues-
30 tos monohidroxilados o mezclas de estos. Análogamente, la me-

421151

- 4 DIC. 1951



1 jora descrita en las reivindicaciones del apéndice abarca
las mejoras en los procedimientos de preparación de ácidos
fosforoditioicos derivados de compuestos polihidroxi-
5 mezclas de compuestos polihidroxi-
lados o mezclas de compues-
tos polihidroxi-
lados con compuestos monohidroxi-
lados.

Como ejemplos de las clases generales de compues-
tos correspondientes a las fórmulas ROH y R'OH, citaremos
aquellos donde R y R' son alquilo, cicloalquilo, alquil-ciclo
alquilo, arilo, alcarilo, arilalquiló, alcoxialquilo, alco-
10 xiarilo, haloalquilo, haloarilo, nitroarilo y similares. Son
ejemplos específicos de estos compuestos hidroxilados el fe-
nol, resorcinol, hidroquinona, catecol, cresol, xilenol, hi-
droxidifenilo, bencilfenol, feniletilfenol, metilhidroxidi-
fenilo, guayacol, α - y β -naftol, α - y β -metilnaftol, toli-
15 naftol, bencilnaftol, antranol, fenilmetilnaftol, fenantrol,
éter monometílico de catecol, anisol, clorofenol, alcohol
octílico, ciclohexanol, 2-etilhexanol, isopropanol, metil-
ciclohexanol, cicloheptanol, ciclopentanol, 2,4-diamilfeno-
xifenol, butanol, alcohol isoamílico, alcohol oleílico,
20 dodecanol, alcohol laurílico, alcohol cetílico, etilenglicol,
propilenglicol, octilfenoxietanol, metanol, alcohol etílico,
alcohol neopentílico, alcohol isohexílico, 2,3-dimetil-buta-
nol-1, n-heptanol, di-isopropilcarbipol, glicerol, dietilen-
glicol, alcohol caprílico, nonilfenol, decilfenol, fenol sus-
25 tituído con poli-isobutilo (peso molecular 1000) y similares.
Estos compuestos hidroxilados son muy conocidos y otros com-
puestos hidroxilados adecuados, útiles en la preparación de
los ácidos fosforoditioicos, resultarán evidentes para los
expertos en este campo.

30 En términos generales, el número de átomos de car

421151



1 bono en los grupos R y R' estará comprendido aproximadamente
entre 1 y 150 y habitualmente entre alrededor de 2 y 40. Un
grupo preferido de compuestos hidroxilados a partir de los
cuales se preparan los ácidos fosforoditioicos son aquellos
5 donde R y R' son alquilo de 2 a 40 átomos de carbono. Un gru-
po especialmente preferido de compuestos hidroxilados son
aquellos donde R y R' son arilo o arilo sustituido de hasta
150 átomos de carbono, especialmente fenilo y fenilo alquila-
do, donde el grupo fenilo puede contener de 1 a 3 sustituyen-
10 tes alquílicos de 1 a 40 átomos de carbono. El procedimiento
mejorado de esta invención es especialmente útil en la prepa-
ración de ácidos fosforoditioicos donde por lo menos uno de
los grupos R y R' deriva de un compuesto hidroxilado donde
R y R' es uno de estos grupos arilo o arilo sustituido.

15 Como una de las aplicaciones fundamentales de los
ácidos fosforoditioicos es la preparación de sales metálicas
neutras y básicas que pueden ser utilizadas como aditivos en
lubricantes y combustibles, con frecuencia es ventajoso se-
leccionar compuestos hidroxilados de tal manera que el núme-
20 ro total de átomos de carbono en R y R' del ácido fosforodi-
tioico sea por lo menos alrededor de 6 y generalmente por lo
menos alrededor de 8, con objeto de conseguir la solubilidad
en los aceites y combustibles en los cuales han de ser utili-
zados. Sin embargo, los ácidos fosforoditioicos tienen otras
25 aplicaciones como, por ejemplo, intermediarios en la prepara-
ción de pesticidas, fungicidas, insecticidas, bactericidas,
herbicidas y similares, donde la solubilidad en aceites y com-
bustibles no es una característica necesaria. Por consiguien-
te, se sobreentiende que la mejora aquí citada es aplicable
30 a la preparación de ácidos fosforoditioicos que no son solu-

421151

- 7 -



4 DIC. 1978

1

bles en aceites o en combustibles.

5

10

15

20

25

30

Como ya se ha mencionado, un aspecto preferido de esta invención implica la aplicación de la mejora a la preparación de ácidos fosforoditioicos donde por lo menos uno de los compuestos hidroxilados que ha de reaccionar con el sulfuro de fósforo es un compuesto hidroxiaromático como fenol, naftol, fenoles sustituidos, v.g. fenoles alquilados, y similares. Se ha encontrado que el procedimiento mejorado de esta invención es especialmente útil en la preparación de ácidos fosforoditioicos derivados de estos compuestos hidroxiaromáticos, ya que permite unas temperaturas de reacción más bajas y/o unos periodos de reacción reducidos y da lugar a la preparación de ácidos fosforoditioicos de colores más pálidos, siendo conveniente esta última ventaja en la preparación de derivados de sales metálicas de colores más pálidos para ser utilizados en lubricantes y combustibles.

La mejora de esta invención reside en el uso de ciertos compuestos nitrogenados como catalizadores en la preparación de los ácidos fosforoditioicos. Estos compuestos nitrogenados se caracterizan por la presencia dentro de su estructura de por lo menos un grupo de fórmula $\begin{array}{c} -C-N= \\ || \\ X \end{array}$, donde

X es oxígeno o azufre divalente. El término "cantidad catalíticamente efectiva" utilizado con respecto a estos compuestos nitrogenados describe la cantidad que proporciona los resultados deseados en una reacción dada de preparación de un ácido fosforoditioico. Ya que, como ya se ha mencionado, aparecen diversas ventajas asociadas con el uso de estos catalizadores, la cantidad de catalizador que proporciona una de estas ventajas puede no ser suficiente para proporcionar otra. Sin

421151

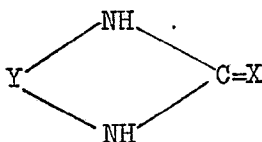
- 8 -



- 4

1 embargo, se ha encontrado que habitualmente debe utilizarse
 por lo menos alrededor de 0,05 % y hasta alrededor de 10 %
 en peso del compuesto nitrogenado, calculado sobre el peso
 total de P_2S_5 empleado en la reacción. Habitualmente, la can-
 5 tidad catalítica estará comprendida dentro de los límites de
 0,1 % a 7 % en peso aproximadamente, sobre el peso total de
 P_2S_5 empleado y una proporción alrededor de 0,25 a 5 % en pe-
 so parece ser la cantidad óptima de compuesto nitrogenado pa-
 ra conseguir las ventajas deseadas en la mayor parte de los
 10 casos.

Los compuestos nitrogenados están seleccionados gene-
 ralmente entre el grupo formado por:



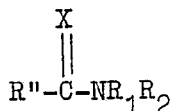
Fórmula A

15

donde X es oxígeno o azufre divalente, Y es un radical orgá-
 nico divalente de hasta 10 átomos de carbono que, con el gru-
 po -NH-C-NH- , forma un anillo de 5, 6 o 7 miembros y



20



Fórmula B

25

donde X es oxígeno o azufre divalente, R'' es H, NH_2 -, alquilo
 de hasta 20 átomos de carbono, arilo hidrocarbonado de hasta
 20 átomos de carbono y cada grupo R_1 y R_2 es independiente-
 mente hidrógeno, alquilo inferior o alqueno inferior, con
 la condición de que uno de los grupos R_1 y R_2 junto con R'' y
 el grupo -C-N puede formar un anillo de lactama de 5, 6 o 7

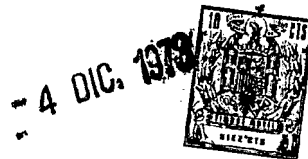


30

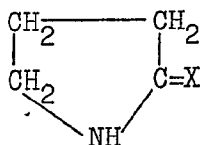
miembros, es decir, una estructura cíclica caracterizada por
 la presencia del grupo -C-N= como parte del anillo, v.g.:



421151



1



5

10

15

20

25

30

Habitualmente, la variable Y de la Fórmula A será un grupo alquileo de 2 a 7 átomos de carbono, donde el número de átomos de carbono en el grupo alquileo que forma parte de la estructura cíclica será de 2 o 3. Son ejemplos típicos de estos compuestos la etilentiourea, la etilenurea y similares. Como compuestos ilustrativos correspondientes a la fórmula $\text{R}''-\underset{\text{X}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NR}_1\text{R}_2$, donde R'', X, R₁ y R₂ son los definidos

anteriormente, citaremos la N-vinilpirrolidona, pirrolidona, caprolactama, urea, tiourea, acetamida, benzamida, N,N-dimetilformamida, oleamida, linoleamida o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las lactamas de 5, 6 y 7 miembros son catalizadores preferidos, especialmente la caprolactama.

Los siguientes ejemplos describen realizaciones preferidas de esta invención y además ilustran el procedimiento mejorado descrito y reivindicado aquí. Salvo indicación en contrario, todas las partes y porcentajes empleadas en los ejemplos y en otras partes de la memoria y reivindicaciones se dan en porcentaje en peso y en partes en peso.

EJEMPLO 1

(A) En un matraz de fondo redondo de tres bocas, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo, se introducen 94 partes de fenol y se calienta a 50°C. A continuación se añaden 56 partes de P₂S₅ y la mezcla resultante se mantiene a una temperatura de 60-65°C durante 4,5 horas. Durante la primera hora de calefacción no se desprende H₂S pero posteriormente se produce un lento desprendimiento de H₂S.

421151

- A ulu



1 A continuación se filtra la mezcla de reacción. El P_2S_5 que
no ha reaccionado se lava con benceno y después con éter de
petróleo y posteriormente se seca. Se recupera un total de
45 partes de P_2S_5 que no ha reaccionado, indicando que el gra
5 do de formación del ácido difenilfosforoditioico deseado es
bajo. Se encuentra que el producto de reacción contiene 2,48 %
de fósforo en comparación con un contenido teórico de fósfo-
ro de 10,99 y 4,15 % de azufre en comparación con un conteni
do teórico de azufre de 22,69.

10 (B) Se repite el procedimiento de la Parte (A) a ex-
cepción de que se añaden 9 partes de agua a la mezcla antes
de calentar el fenol y el P_2S_5 a una temperatura comprendida
entre 50 y 65°C durante 5 horas. De nuevo se recuperan 45 par
tes de P_2S_5 que no ha reaccionado, indicando un bajo grado de
15 formación del ácido fosforoditioico deseado. El producto de
reacción se caracteriza por un contenido en fósforo de 3,04 %
frente a un contenido teórico de fósforo de 10,99 y un con-
tenido de azufre de 2,34 % frente a un contenido teórico de
azufre de 22,69.

20 (C) Se repite el procedimiento de (A) anterior, a ex-
cepción de que, después de la adición del P_2S_5 , se añaden 3
partes en peso de N-vinil-2-pirrolidona. Se produce una reac
ción exotérmica en la que la temperatura de la masa de reac
ción asciende a 56°C. Después el material se mantiene duran
25 te 4,5 horas a 60-65°C, después de las cuales cesa el despren
dimiento de H_2S . En este momento la mezcla de reacción se ca-
racteriza por un índice de neutralización (fenolftaleína) de
202 (ácido) comparado con un índice de neutralización teóri-
co de 199 (ácido). Después la mezcla de reacción se calienta
30 a 100°C, permaneciendo la mezcla durante este periodo de un

421151

- 11 -



- 4 DIC

1 color claro y después se filtra. El producto se caracteriza por un contenido de fósforo del 10,6 % frente a un contenido de fósforo teórico de 10,99 % y un contenido de azufre del 20,90 % frente a un contenido teórico de 22,69 %.

5 (D) Se repite el procedimiento general de (C) a excepción de que la cantidad de N-vinil-2-pirrolidona se reduce desde 3 partes a 1 parte. La mezcla de reacción se mantiene a 55-60°C durante 5,5 horas, al cabo de las cuales todo el P₂S₅ ha reaccionado y la mezcla de reacción se filtra. El pro
10 ducto se caracteriza por un contenido de fósforo del 11 % frente a un contenido teórico de fósforo de 10,99 % y un contenido de azufre de 21,07 % frente a un contenido teórico de azufre de 22,69 %.

15 Siguiendo el procedimiento general indicado en el Ejemplo 1, se preparan unos ácidos fosforoditioicos utilizando las relaciones ponderales de compuestos hidroxilados, P₂S₅ y catalizador nitrogenado indicados en la siguiente tabla.

EJEMPLO 13

20 En una vasija de reacción provista de agitador, termómetro y condensador de reflujo, se introducen 520 partes de alcohol isooctílico. Al alcohol isooctílico se añaden poco a poco, durante un periodo de 4 horas, 222 partes de P₂S₅, du
25 rante cuyo tiempo la temperatura asciende desde 25 a 55°C. Después la mezcla de reacción se mantiene a 55-60°C durante 1,75 horas aproximadamente y se filtra a 50°C. El ácido isooctilfosforoditioico así producido es de color más claro que los ácidos isooctilfosforoditioicos producidos en ausencia del catalizador nitrogenado y a una temperatura 10°C mayor que la empleada en presencia del catalizador. El producto se caracteriza por un contenido de fósforo del 8,24 % (teórico: 8,75) y un contenido de azufre de 16,98 % (teórico: 18 %).

30

421151



421151

1

TABLA

| Ej. n.º | Compuesto hidroxilado (partes en peso) | Partes en peso P ₂ S ₅ | Catalizador (partes en peso) | Tiempo de reacción (horas) | Temperatu- ra de reac- ción (°C) | P. % en peso Encontrado | S. % en peso Encontrado | Teórico |
|---------|---|---|----------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------|----------------------------|---------|
| 2 | Fenol (94) | 56 | Caprolactama (3) | 2 | 55-65° | 10,8 | 10,99 | 21,40 |
| 3 | Fenol (94) | 56 | Urea (3) | 3,5 1 | 55-65° 75° | 10,9 | 10,99 | 20,85 |
| 4 | Fenol (94) | 56 | Acetamida (3) | 4 | 55-65° | 10,8 | 10,99 | 21,61 |
| 5 | Fenol (94) | 56 | 2-Pirrolidona (3) | 4 | 55-65° | 10,7 | 10,99 | 22,42 |
| 6 | Fenol (94) | 56 | N,N-dimetil- formamida (3) | 4,5 | 55-65° | 10,9 | 10,99 | 19,35 |
| 7 | Fenol (94) | 56 | Amid O* (3) | 4,5 1 | 55-65° 70° | 10,9 | 10,99 | 21,29 |
| 8 | Fenol (94) | 56 | Etilentiourea (3) | 2,5 | 60-65° | 10,7 | 10,99 | 21,91 |
| 9 | Fenol (94) | 56 | Benzamida (3) | 3 | 60-65° | 10,1 | 10,99 | 18,61 |
| 10 | Fenol (94) | 56 | Tiourea (3) | 3 | 60-65° | 10,9 | 10,99 | 21,64 |
| 11 | Fenol (94) | 56 | Caprolactama (1,4) | 4 | 55-65° | 10,8 | 10,99 | 22,95 |
| 12 | Fenol (94) | 56 | Caprolactama (0,7) | 5 | 55-65° | 11,0 | 10,99 | 22,88 |

* Acido comercial que comprende una mezcla de oleamida y linoleamida.

5

10

15

20

25

30

TABLA

| Ej. n ^o | Compuesto hidroxilado (partes en peso) | Partes en peso P ₂ S ₅ | Catalizador (partes en peso) | Tiempo de reacción (horas) |
|--------------------|---|---|----------------------------------|----------------------------------|
| 5 | Fenol (94) | 56 | Caprolactama (3) | 2 |
| | 3 | 56 | Urea (3) | 3,5 1 |
| | 4 | 56 | Acetamida (3) | 4 |
| 10 | 5 | 56 | 2-Pirrolidona (3) | 4 |
| | 6 | 56 | N,N-dimetil- formamida (3) | 4,5 |
| | 7 | 56 | Armid 0 [*] (3) | 4,5 1 |
| 15 | 8 | 56 | Etilentiourea (3) | 2,5 |
| | 9 | 56 | Benzamida (3) | 3 |
| | 10 | 56 | Tiourea (3) | 3 |
| | 11 | 56 | Caprolactama (1,4) | 4 |
| 20 | 12 | 56 | Caprolactama (0,7) | 5 |

* Acido comercial que comprende una mezcla de oleamida y linoleamid

25

30



1421151

TABLA

| Partes en de P_2S_5 | Catalizador (partes en peso) | Tiempo de reacción (horas) | Temperatu ra de reac ción ($^{\circ}C$) | P, % en peso | | S, % en peso | |
|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|--------------|---------|--------------|---------|
| | | | | Encontrado | Teórico | Encontrado | Teórico |
| 56 | Caprolactama (3) | 2 | 55-65 $^{\circ}$ | 10,8 | 10,99 | 21,40 | 22,69 |
| 56 | Urea (3) | 3,5 1 | 55-65 $^{\circ}$ 75 $^{\circ}$ | 10,9 | 10,99 | 20,85 | 22,69 |
| 56 | Acetamida (3) | 4 | 55-65 $^{\circ}$ | 10,8 | 10,99 | 21,61 | 22,69 |
| 56 | 2-Pirrolidona (3) | 4 | 55-65 $^{\circ}$ | 10,7 | 10,99 | 22,42 | 22,69 |
| 56 | N,N-dimetil- formamida (3) | 4,5 | 55-65 $^{\circ}$ | 10,9 | 10,99 | 19,35 | 22,69 |
| 56 | Armid 0 * (3) | 4,5 1 | 55-65 $^{\circ}$ 70 $^{\circ}$ | 10,9 | 10,99 | 21,29 | 22,69 |
| 56 | Etilentiourea (3) | 2,5 | 60-65 $^{\circ}$ | 10,7 | 10,99 | 21,91 | 22,69 |
| 56 | Benzamida (3) | 3 | 60-65 $^{\circ}$ | 10,1 | 10,99 | 18,61 | 22,69 |
| 56 | Tiourea (3) | 3 | 60-65 $^{\circ}$ | 10,9 | 10,99 | 21,64 | 22,69 |
| 56 | Caprolactama (1,4) | 4 | 55-65 $^{\circ}$ | 10,8 | 10,99 | 22,95 | 22,69 |
| 56 | Caprolactama (0,7) | 5 | 55-65 $^{\circ}$ | 11,0 | 10,99 | 22,88 | 22,69 |

a mezcla de oleamida y linoleamida.



421151

1

EJEMPLO 14

5

10

15

(A) En este ejemplo se prepara un ácido di(dodecifenil)fosforoditioico empleando N-vinil-2-pirrolidona como catalizador. El catalizador permite la producción del ácido con altos rendimientos, calentando el fenol sustituido y el P_2S_5 durante 4,5 horas, dentro de un intervalo de temperatura de 28 a 110°C mientras que, normalmente, para obtener rendimientos similares, son necesarias unas temperaturas de reacción de 140 a 155°C. En un matraz de reacción se mezclan 528 partes de isodecifenol, 111 partes de P_2S_5 y 12,4 partes de N-vinil-2-pirrolidona. Después la mezcla de reacción se calienta desde 28 a 110°C durante un periodo de 4,5 horas y se filtra. El producto deseado es el filtrado y se caracteriza por un contenido de fósforo de 4,73 % (teórico: 4,98) y un contenido de azufre de 9,61 % (teórico: 10,29).

20

(B) Se repite el procedimiento anterior sin la caprolactama. El dodecifenol y el P_2S_5 se calientan a una temperatura de 20 a 95°C, durante un periodo de 2,25 horas. Se recuperan 106 g de P_2S_5 que no ha reaccionado, indicando que casi no se ha producido reacción dentro de este intervalo de temperatura en ausencia del catalizador nitrogenado.

EJEMPLO 15

25

30

Una mezcla de reacción constituida por 528 partes de isodecifenol, 111 partes de P_2S_5 y 12,4 partes de caprolactama se calienta entre unos 22 y 100°C durante un periodo de 2 horas y después se filtra. El filtrado es el ácido fosforoditioico deseado y se caracteriza por un contenido de fósforo de 4,69 % (teórico: 4,98) y un contenido de azufre de 9,8 % (teórico: 10,29). Es evidente que la lactama permite unas temperaturas incluso más bajas y unos periodos de reac-

1421151

- 14 -



1 ción más cortos que la N-vinil-2-pirrolidona utilizada en el Ejemplo 14.

EJEMPLO 16

5 Una mezcla de reacción constituida por 408 partes de alcohol metilamílico, 222 partes de P_2S_5 y 3 partes de caprolactama se calienta a una temperatura de 40-90°C durante unas 3 horas. El P_2S_5 se añade poco a poco durante este periodo de tiempo. Después la mezcla de reacción se filtra a 10 55°C produciendo 568 partes de filtrado que es el ácido fosforoditioico deseado. Se caracteriza por un contenido de fósforo de 10,4 % en peso (teórico: 10,4) y un contenido de azufre de 21,54 (teórico: 21,4).

EJEMPLO 17

15 (A) Se prepara un ácido fosforoditioico a partir de una mezcla de 65 partes de isobutanol y 35 partes de alcohol amílico primario de la siguiente forma. Se calientan entre 23 y 50°C, durante un periodo de 2,5 horas, 348 partes de la mezcla de alcoholes citada, 222 partes de P_2S_5 y 2,7 partes de caprolactama; durante una hora a 55-65°C, durante 20 media hora a 65-70°C, se enfría durante un periodo de una hora a 40°C y se filtra. El filtrado es el ácido fosforoditioico deseado que se caracteriza por un contenido de fósforo de 11,77 % (teórico: 12,30) y un contenido de azufre de 23,05 % (teórico: 25,38). Es de un color más pálido que los ácidos 25 fosforoditioicos comparables preparados en ausencia de la lactama.

30 (B) Se calientan 348 partes de la mezcla de alcoholes de (A), 222 partes de P_2S_5 y 10,7 partes de caprolactama a una temperatura de unos 24 a 48°C durante 1,8 horas aproximadamente y después a 48-57°C durante unas 0,3 horas, a 55-

421151



1 65°C durante una hora, a 65-70°C durante media hora y des-
pués se filtra. El filtrado es el ácido fosforoditioico de-
seado. Es de un color incluso más pálido que el preparado en
la Parte (A) anterior. Se caracteriza por un contenido de fós-
5 foro de 11,68 % (teórico: 12,3 %) y un contenido de azufre
de 22,67 % (teórico: 25,38). El uso de caprolactama permite
efectuar la reacción a una temperatura inferior en 15 o 20°
a la normalmente empleada en la preparación de ácidos fosforo-
ditioicos similares en ausencia del catalizador. Esta ventaja
10 se suma al color más pálido del producto así obtenido.

Los ejemplos anteriores son simplemente ilus-
trativos del procedimiento mejorado de esta invención. Eviden-
tamente, los expertos en la técnica podrán aplicar el procedi-
miento mejorado aquí descrito a la preparación de otros ácidos
15 fosforoditioicos empleando el catalizador nitrogenado en las
cantidades antes establecidas.

Como se ha explicado anteriormente, los ácidos fos-
foroditioicos son intermediarios muy conocidos en la prepara-
ción de muchos compuestos útiles. Por ejemplo, pueden reaccio-
20 nar con diversos compuestos metálicos de reacción básica para
producir sales metálicas neutras y básicas que son útiles como
aditivos en combustibles y lubricantes. En general, el metal
será un metal del Grupo II pero también son útiles otros me-
tales. Como ejemplos específicos de sales metálicas adecuadas
25 citaremos las de níquel, aluminio, cadmio, estaño, plomo,
cinc, magnesio, calcio, estroncio, bario y cobre. Estas sales
son especialmente útiles cuando se agregan a las composiciones
de aceites lubricantes donde funcionan como inhibidores de la
oxidación y de la corrosión y como agentes contra el desgaste.
30 Sin embargo, los expertos en este campo conocen las aplicacio-

421151



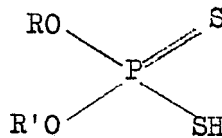
1 nes de los ácidos fosforoditioicos producidos por el procedi-
miento mejorado de esta invención y no es necesario descri-
birlas con más detalle aquí. Las patentes estadounidenses
antes incorporadas describen con detalle especial la forma
5 de aplicación de estos ácidos.

Cuando aquí se hace referencia a equivalentes de
compuesto hidroxilado, se sobreentiende que un compuesto hi-
droxilado tiene un número de equivalentes por mol igual al
número de grupos hidroxilo presentes en el compuesto. Así,
10 el fenol contiene un equivalente por mol y el dietilenglicol
o el p-hidroxietilfenol contiene dos equivalentes por mol.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Mejoras introducidas en el procedimiento de
preparación de ácidos fosforoditioicos de fórmula



20 donde R y R' están seleccionados cada uno de ellos indepen-
dientemente entre hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido,
hacer reaccionar (A) por lo menos un compuesto hidroxilado
de fórmula ROH o R'OH, donde R y R' son los definidos ante-
riormente, con (B) pentasulfuro de fósforo, la mejora que
25 consiste en hacer reaccionar (A) y (B) en presencia de una
cantidad catalíticamente efectiva de por lo menos un compues-
to nitrogenada caracterizándose además las mejoras por la
presencia dentro de su estructura de un grupo como mínimo de
fórmula



30



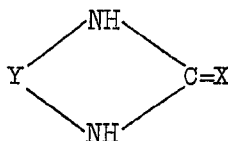
421151

- 17 -



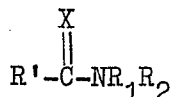
1 donde X es oxígeno o azufre divalente.

2. La mejora de la Reivindicación 1, donde el compuesto nitrogenado está seleccionado entre el grupo formado por



5 donde X es oxígeno o azufre divalente e Y es un radical orgánico divalente que, junto con el grupo $-\text{NH}-\underset{\text{X}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-$, forma un

10 anillo de 5, 6 ó 7 miembros y



15 donde X es oxígeno o azufre divalente, R' es hidrógeno, NH_2 , alquilo de hasta 20 átomos de carbono, arilo hidrocarbonado de hasta 20 átomos de carbono y cada uno de los grupos R_1 y R_2 representa independientemente hidrógeno, alquilo inferior o alqueno inferior, con la condición de que uno de los grupos R_1 y R_2 junto con R' y el grupo $-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{N}=\text{}$, pueden formar una

20 lactama de 5, 6 ó 7 miembros.

25 3. La mejora de la Reivindicación 2, donde el compuesto nitrogenado está seleccionado entre el grupo formado por N-vinilpirrolidona, pirrolidona, caprolactama, urea, tiourea, etilentiourea, acetamida, benzamida, N,N-dimetilformamida, oleamida, linoleamida o mezclas de dos o más de estos compuestos.

4. La mejora de la Reivindicación 2, donde el compuesto nitrogenado se encuentra presente en una proporción de 0,05 a 10 % en peso, aproximadamente, calculado sobre el

30



1 peso total de P_2S_5 empleado en el procedimiento.

5. La mejora de la Reivindicación 4, donde por lo menos uno de los grupos R o R' es un grupo arilo o arilo sustituido.

5 6. La mejora de la Reivindicación 2, donde el compuesto nitrogenado se encuentra presente en una proporción comprendida aproximadamente entre 0,1 % y 7 % en peso, calculado sobre el peso total del P_2S_5 empleado en la reacción.

10 7. La mejora de la Reivindicación 6, donde por lo menos uno de los grupos R y R' es fenilo o fenilo sustituido con un hidrocarbilo alifático.

15 8. La mejora de la Reivindicación 1, donde el compuesto nitrogenado se encuentra presente en una proporción comprendida aproximadamente entre 0,25 % y 5 % en peso, calculado sobre el peso total de P_2S_5 empleado en el procedimiento.

9. La mejora de la Reivindicación 7, donde el compuesto nitrogenado es una lactama de 5, 6 ó 7 miembros.

20 10. La mejora de la Reivindicación 9, donde la lactama es caprolactama.

25 11. Se reivindica por último como objeto que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ACIDOS FOSFORODITIOICOS.

25

30



421151



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memorias descriptiva que consta de diecinueve páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 4 de Diciembre 1.973

BERNARDO UNGRIA

p.p.

Handwritten signature of Bernardo Ungria.

10

15

20

25

30

