



ES

445210

AI

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES: 61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
75.04796	17 de febrero de 1975	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10M/07D	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS COMPOSICIONES LUBRICANTES
A BASE DE DERIVADOS DE DITIOIOL-1,2 TIONAS-3 U ONAS-3.

71 SOLICITANTE (S)

Société OROGIL

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

25, quai Paul Doumer, 92408 - COURBEVOIE, Francia.

72 INVENTOR (ES)

Francois GIOLITO, Ing. y Georges RIVIER, Ingeniero.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ ACEBO Y MODET

POOR
QUALITY

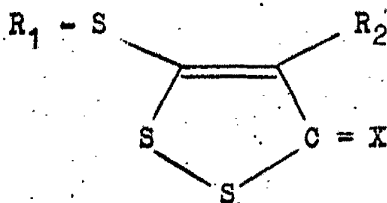
La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de nuevas composiciones lubricantes.

5 Se ha propuesto (patentes americanas 2,653.910, 2,995.569 y 3,673.090) mejorar las propiedades de extrema presión, anti-oxidantes, anti-desgaste de los aceites lubricantes con ayuda de aditivos a base de alquil- o aril-ditiole-
10 nas obtenidas por sulfuración de poliisobuteno.

Si entre tales productos algunos de ellos poseen buenos rendimientos, estos presentan sin embargo el inconveniente de ser de solubilidad limitada en los aceites minerales, presentar un olor desagradable y dar al aceite y a la piel un color intenso; estos productos deben ser manipulados con precaución en particular cuando se utilizan en aceites que sirven para el tratamiento de los metales.

15 La solicitante ha encontrado que los derivados de las ditiol-1,2 tionas-3 ó ditiol-1,2 onas-3 que son portadoras de un sustituyente alquiltio o alquilariltio no presentan estos inconvenientes, y poseen con todo propiedades de extrema presión al menos iguales a las de las alquil- ó aril-
20 -ditiole-
tionas, así como una buena estabilidad térmica; son sobre todo agentes de protección eficaces de los cojinetes; tales derivados son utilizables en particular como aditivos en aceites para motores, caja de velocidades, transmisión hidráulica y para aceites de las industrias mecánicas.

25 Las nuevas composiciones lubricantes, productos del procedimiento del invento comprenden al menos un aceite lubricante y al menos un aditivo derivado de las ditiol-1, 2 tionas- 3 u onas-3, y se caracterizan por el hecho de que dicho derivado tiene por fórmula:



5

10

15

fórmula en la cual R₁ es un radical alquilo eventualmente sustituido o un radical alquilaromático eventualmente sustituido, R₂ es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo eventualmente sustituido, un átomo de halógeno, un radical carboxialquil - COOR en el cual R es un resto alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, R₁ y R₂ poseen entre los dos de 3 a 24 átomos de carbono en total cuando R₂ es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo o carboxialquilo, teniendo R₁ de 2 a 22 átomos de carbono cuando R₂ es un átomo de halógeno, X es un átomo de azufre sean cuales fueren los radicales R₁ y R₂ o un átomo de oxígeno cuando R₂ es un átomo de halógeno.

20

Las composiciones preferentes, productos de la invención son aquellas en las cuales R₁ y R₂ poseen entre sí de 5 a 24 átomos de carbono en total cuando R₂ es un radical alquilo, o carboxialquilo, aquellas en las cuales R₁ contiene de 5 a 19 átomos de carbono cuando R₂ es un átomo de hidrógeno, y aquellas en las cuales R₁ posee de 3 a 13 átomos de carbono cuando R₂ es un átomo de cloro.

25

Los aceites lubricantes que entran en dichas composiciones pueden ser aceites naturales de viscosidad comprendida entre { 100 y 2500 SUS a 100° F } ó bases sintéticas o semi-sintéticas { 20,6 y 541 cst. a 37,8°C } (hidrocarburos sintéticos, ésteres, poliésteres) de viscosidad comparable.

30

Entre los aditivos que pueden entrar en dichas composiciones pueden citarse a título de ejemplo: n-butiltio-5

metil-4 ditiol-1,2 tiona-3; heptiltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3; dodeciltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3; dodecilbencil tio-5 neopentil-4 ditiol-1,2 tiona-3; n-pentiltio-5 H-4 ditiol-1,2 tiona-3; paradodécilbenciltio-5 H-4 ditiol-1,2 tiona-3; t-butiltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3; dodeciltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3; p-metilbenciltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3; n-hexiltio-5 carbohexoxi-4 ditiol-1,2 tiona-3; hexilbenciltio-5 carbohexoxi-4 ditiol-1,2 tiona-3; t-butiltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3; isopropiltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3; y hexilbenciltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3.

Las alquil- o alcaril-tio-5 H-4 ditiol-1,2 tiona-3 pueden prepararse por su furación del ditiol-1,2 tiona-3 por el azufre y H_2S en presencia de dimetilformamida, seguido de una alquilación de la sal de dimetilamonio formada por un halogenuro de alquilo o de alcarilo.

Los alquil- o alcaril-tio-5 alquil-4 ditiol-1,2 tiona-3 pueden prepararse por sulfuración de H-5 alquil-4 ditiol-1,2 tiona-3 por azufre y H_2S en presencia de dimetilformamida, seguido de una alquilación de la sal de dimetilamonio formada por un halogenuro de alquilo o de alcarilo.

Las alquil- o alcaril-tio-5 carbalcoxi-4 ditiol-1,2 tiona-3 pueden prepararse por sulfuración de H-5 carbalcoxi-4 ditiol-1,2 tiona-3 por azufre en presencia de dimetilformamida, seguido de una alquilación de la sal de dimetilamonio formada por un halogenuro de alquilo o de alcarilo.

Las alcoxi- o alcaril-tio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3 pueden prepararse por acción de un alquil- o alcaril-mercaptano sobre dicloro-4,5 ditiol-1,2 tiona-3 en medio bencénico y en presencia de piridina. La acción de P_4S_{10} sobre estos productos conduce a la formación de alquil- o de alcaril-tio-

Se elimina a continuación la dimetilformamida con ayuda de un evaporador rotativo; se recupera el producto sólido obtenido por 2 litros de tolueno.

5 Tras precipitación durante 24 horas a aproximadamente -15°C , se prepara 200 g de dimetilamonio tio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3, lo que representa un rendimiento de 53 %.

Se disuelve a continuación 180 g del producto obtenido en 2 litros de etanol, y después se cuela lentamente 120 g de bromuro de butilo.

10 Se mantiene la temperatura durante $3/4$ de hora a $60-70^{\circ}\text{C}$.

Tras enfriamiento se filtra el precipitado obtenido, y después se solubiliza en 1 litro de benceno; se concentra este filtrado a fin de eliminar el etanol.

15 El residuo obtenido por concentración es recuperado por benceno y después filtrado.

Las dos soluciones bencénicas son reagrupadas y después concentradas.

20 Se recupera así 160 g de N-butiltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3 bruta, lo que representa un rendimiento de 85 %.

Se purifica el producto por re cristalización en 1,5 litros de etanol; se obtiene así 142 g de producto amarillo oscuro de punto de fusión comprendido entre 60 y 61°C .

25 Ejemplo 2

Se prepara según la forma operatoria descrita en el ejemplo 1, heptiltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3 por sulfuración de la metil-4 ditiol-1,2 tiona-3, y después por alquilación de dimetilamonio tio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3 por bromuro de heptilo.

30

-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3.

Las cantidades de aditivos que pueden introducirse en las composiciones objeto de la invención, se hallan comprendidas entre 0,2 y 10 % con preferencia entre 0,2 y 5 % en peso de dicha composición. Estas cantidades de aditivos son en función de la utilización futura de las composiciones, a saber, como aceites para motor, caja de velocidades o transmisión automática, fluido hidráulico o aceite de corte para la industria mecánica.

Las composiciones objeto de la invención pueden también contener coadyuvantes, antioxidantes, anticorrosión, antimocho, detergentes-dispersantes... sin que se plantee ningún problema relacionado con la compatibilidad o una pérdida de nivel de los rendimientos.

El producto del presente procedimiento puede prepararse alternativamente por disolución del aditivo en el aceite de base, ya sea cuando deban hallarse presentes otros coadyuvantes, por disolución del aditivo en el aceite de base adicionada con dichos coadyuvantes o por disolución del aditivo en dichos coadyuvantes y adición del aceite de base.

Los ejemplos siguientes se facilitan a título indicativo y no pueden considerarse como un límite del ámbito y del espíritu del invento.

Ejemplo 1

Preparación de n-butiltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3

Se disuelve en 2,5 litros de dimetilformamida, 250 g de metil-4 ditiol-1,2 tiona-3 y 84 g de azufre.

Se opera durante 14 horas bajo reflujo de dimetilformamida manteniendo un burbujeo constante de H_2S .

La heptiltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3 es un producto cristalizado anaranjado.

Ejemplo 3

Se prepara según la forma operatoria descrita en el ejemplo 1, dodeciltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3 por sulfuración de metil-4 ditiol-1,2 tiona-3, y después por alquilación de dimetilamonio tio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3 por bromuro de dodecilo.

La dodeciltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3 es un producto cristalizado amarillo, de punto de fusión de 57°C.

Ejemplo 4

Preparación de dodecibenciltio-5 neopentil-4 ditiol-1,2 tiona-3

Se ponen en solución 20,5 g (1/10 de mol) de H-5 neopentil-4 ditiol-1,2 tiona-3 en 300 cc de dimetilformamida. Se introduce 3,2 g de azufre y se lleva a reflujo durante 14 h con burbujeo de H₂S.

Se elimina la dimetilformamida; se recoge el residuo con una mezcla benceno-éter de petróleo.

Se coloca la solución en frío durante 48 horas. La sal de dimetilamonio precipitada (10 g o sea un rendimiento de 33 %) es aislada y luego puesta en solución en 100 ml de alcohol etílico.

Se lleva la solución a reflujo y se cuele lentamente 10 g de cloruro de dodecibencilo; se deja reaccionar durante 1/2 hora. La solución es concentrada, y el residuo recuperado con benceno. Se elimina el precipitado del clorhidrato de amonio y después se concentra el filtrado.

Se obtiene 15 g de un aceite rojo que se purifica por cromatografía. Se recupera así 13 g de dodecibenciltio-

-5 neopentil-4 ditiol-1,2 tiona-3 (o sea un rendimiento de 27%)

Ejemplo 5

Preparación de n-pentiltio-5 H-4 ditiol-1,2 tiona-3

5 Se pone en solución 33,5 g de ditiol-1,2 tiona-3 (1/4 de mol) en 350 cc de dimetilformamida.

Se introduce 8 g de azufre (1/4 de mol), y después se lleva a reflujo durante 14 h, asegurando un burbujeo permanente de H₂S.

10 Se elimina la dimetilformamida por destilación al vacío. Se recoge el residuo con una mezcla tolueno-éter de petróleo, y después se coloca en frío durante 24 h.

27 g de sal de dimetilamonio precipitan (rendimiento 50 %) y son puestos en solución en alcohol etílico.

15 Se lleva a reflujo y se adiciona gota a gota 20 g de bromuro de n-pentilo. Se concentra la solución alcohólica y se recoge el residuo con benceno.

El bromohidrato de dimetilamonio precipita, se elimina por filtración, y después se concentra el filtrado.

20 Se obtiene 18 g (rendimiento 60 %) de n-pentiltio-5 H-4 ditiol-1,2 tiona-3 bruta; tras recristalización en etanol, se obtiene 17 g (rendimiento 55 %) de producto puro.

Ejemplo 6

Preparación de paradodecibenciltio-5 H-4 ditiol-1,2 tiona-3

25 6,3 g de dimetilamonio-5 H-4 ditiol-1,2 tiona-3 (3/100 de mol) preparado según el método descrito en el ejemplo 5, se disuelven en 50 ml de etanol, y después se cuele 3/100 de mol de cloruro de p-dodecibencilo.

30 Se deja reaccionar 1 hora a temperatura de ebullición; a continuación se concentra la solución y se recoge el

residuo con benceno.

El clorhidrato de dimetilamonio precipita; tras filtración, se concentra el filtrado. Tras la recristalización, se obtiene 4 g de paradodecibenciltio-5 H-4 ditiol-1,2 tio-
na-3 pura (rendimiento 31 %).

Ejemplo 7

Preparación de t-butil tio-5 cloro-4 ditiol-1,2

ona-3

Se disuelve en 3 litros de benceno 374 g (2 moles) de dicloro-4,5 ditiol-1,2 ona-3, se introduce en 160 g (2 moles) de piridina y después se cuele en 1 hora 180 g (2 moles) de t-butil mercaptano manteniendo la temperatura constante a 20°C.

Desde la introducción de las primeras gotas de t-butil mercaptano aparece un precipitado de clorhidrato de piridinio, y se mantiene la temperatura 1 hora a 20°C.

Se filtra el precipitado de clorhidrato de piridinio y se concentra el filtrado con ayuda de un evaporador rotativo.

El residuo es recristalizado en 3 litros de etanol.

Se obtiene así 360 g de t-butil tio-5 cloro-4 ditiol-1,2 ona-3 (o sea un rendimiento de 75 %) que se presenta en forma de un producto amarillo oscuro; cuyo punto de fusión es de 49°C.

Ejemplo 8

Preparación de isopropil tio-5 cloro-4 ditiol-1,2

ona-3

Se prepara según la forma operatoria descrita en el ejemplo 7 isopropil tio-5 cloro-4 ditiol-1,2 ona-3, por acción del isopropil mercaptano sobre el dicloro-4,5 ditiol-1,2

ona-3.

El isopropil tio-5 cloro-4 ditiol-1,2 ona-3 es un producto cristalizado amarillo claro de punto de fusión de 60°C.

5

Ejemplo 9

Preparación de hexilbencil tio-5 cloro-4 ditiol-1,2 ona-3

10

En una solución que contiene 5,61 g de dicloro-5,4 ditiol-1,2 ona-3 (3/100 de mol), 2,4 g de piridina y 50 ml de benceno, se cuele lentamente 5,8 g de hexilbencilmercapta no, manteniendo la temperatura a 10-15°C.

Se filtra el clorhidrato de piridinio formado después de 1/4 de hora de reacción; el filtrado es concentrado.

15

Se trata el residuo sobre negro animal durante 1 hora en alcohol etílico.

Tras filtración y eliminación del alcohol, se recupera 7 g (rendimiento de 70 %) de hexilbenciltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 ona-3 en forma de un producto cristalizado amarillo.

20

Ejemplo 10

Preparación de t-butiltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3

25

11 g de cristales de t-butiltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 ona-3 preparados en el ejemplo 7 son puestos en solución en xileno, con un exceso de P_4S_{10} ; se deja reaccionar 3 - 4 horas a temperatura de ebullición.

Tras lavados y eliminación del disolvente, se recoge un aceite rojo que se cromatografía.

30

Tras evaporación del diluyente, se obtiene 4 g de t-butiltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3, cuyo punto de fu-

sión es de 45°C.

Ejemplo 11

Preparación de dodeciltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3

5 Se introducen lentamente 3,74 g (2/100 de mol) de dicloro-4,5 ditiol-1,2 ona-3 en una mezcla constituida por 50 cc de benceno, 1,60 g (2/100 de mol) de piridina y 4,04 g (2/100 de mol) de dodecilmercaptano; se mantiene la temperatura a 10-150C durante el tiempo que dura la introducción.

10 Se filtra el clorhidrato de piridinio formado tras 1/4 hora de reacción; se concentra el filtrado; se obtiene un aceite rojo que cristaliza en frío. Tras recristalización en etanol, se recupera 5,2 g de cristales blancos de dodeciltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 ona-3.

15 Estos cristales son puestos en solución en 50 ml de xileno con un exceso de P₄S₁₀; se deja reaccionar 1 hora a temperatura de ebullición.

20 Tras lavados con una solución de Na H CO₃ hasta la obtención de un valor pH neutro, se seca la fase orgánica sobre CaCl₂, y después se concentra.

Este residuo es cromatografiado sobre alúmina con ayuda de una mezcla diluyente benceno-éter de petróleo.

25 Se recupera, tras eliminación de los disolventes 2,6 g de dodeciltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3 pura (rendimiento de 33 %).

Ejemplo 12

Preparación de p-netilbenciltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3

30 En una solución bencénica que contiene 7,5 g (4/100 de mol) de dicloro-4 ditiol-1,2 ona-3, 3,6 g de piridina y 50

ml de benceno, se cuela lentamente 5,5 g de metilbencilmercap-
tano manteniendo la temperatura a 10°.

Tras eliminación del clorhidrato de piridina, se
concentra el filtrado.

5 Se recoge el residuo con 70 ml de xileno, y des-
pués se agrega 14 g de P₄S₁₀. Se lleva a reflujo durante 1
hora.

Tras lavados hasta la obtención de un valor pH neu-
tro, se seca la fase orgánica y se concentra. Se obtiene un
10 aceite rojo que se cromatografía.

Tras evaporación del diluyente, se obtienen 4 g
(rendimiento de 35 %) de p-metilbenciltio-5 cloro-4 ditiol-1,2
tiona-3 en forma de un producto cristalizado rojo.

Ejemplo 13

15 Preparación de n-hexiltio-5 carbohexoxi-4 ditiol-1,2
tiona-3

10,50 g (4/100 de mol) de H-5 carbohexoxi-4 ditiol-
-1,2 tiona-3 (preparada por sulfuración del metacrilato de he-
xilo según el procedimiento descrito en la patente americana
20 3.394.146) se disuelven en 50 ml de dimetilformamida.

Se introduce 2 g de azufre y se lleva a reflujo du-
rante 14 horas.

Se elimina la dimetilformamida. Se obtiene 5 g
(rendimiento de 40 %) de aceite, que se disuelve en 100 cc de
25 etanol.

Se cuela a continuación 3,3 g de bromuro de hexilo
y se lleva a reflujo durante 1-2 horas.

Se elimina el alcohol y el bromhidrato de dimetil-
amonio; el residuo es cromatografiado sobre alúmina con una
30 mezcla diluyente benceno-éter de petróleo.

Tras evaporación de los disolventes, se recupera 4,7 g (rendimiento de 30 %) de n-hexiltio-5 carbohexoxi-4 ditiol-1,2 tiona-3 en forma de un producto cristalizado rojo.

Ejemplo 14

5

Preparación de hexilbenciltio-5 carbohexoxi-4 ditiol-1,2 tiona-3

10

Se prepara, según el método descrito en el ejemplo 13, 10 g (1/30 de mol) de una sal de dimetilamonio por sulfuración en dimetilformamida de la H-5 carbohexoxi ditiol-1,2 tiona-3.

Esta sal se disuelve en 200 ml de etanol; se lleva a reflujo y se cuele lentamente 10 g de cloruro de hexilbencilo.

15

Se deja reaccionar 1/2 hora, se elimina el alcohol y después se recoge el residuo con benceno.

El clorhidrato de dimetilamonio precipita, se elimina por filtración y después se concentra el filtrado.

20

El residuo es cromatografiado; tras evaporación de los diluyentes se obtiene 6,2 g (rendimiento de 40 %) de hexilbenciltio-5 carbohexoxi-4 ditiol-1,2 tiona-3.

Ejemplo 15

25

Se prepara una composición lubricante por adición de 1 % del producto obtenido en el ejemplo 1, a una mezcla lubricante constituida por un aceite mineral de base SAE 30, que contiene 5 % de su peso de un paquete de aditivos constituido por:

30

- 35 % de un dispersante a base de una alcenilsuccinimida obtenida haciendo reaccionar un anhídrido succínico sustituido por un poliisobuteno (número de átomos de carbono comprendido entre 50 y 60) con la trietilenotetramina.

- 15 % de un detergente a base de una sal de calcio neutro de un ácido sulfónico.

- 50 % de un detergente a base de alquilfenato de calcio, cuyo radical alquilo contiene 12 átomos de carbono, y cuyo TBN (total número básico) es superior a 200 mg de potasa por gramo.

Las propiedades mecánicas de esta composición son probadas en Máquina de 4 bolas, según la norma ASTM D 2783-69 T; esta prueba da el diámetro en mm del perfil bajo una carga de gripage de 70, 100 y 120 kg, así como la carga de soldadura en kg.

La estabilidad a la oxidación de esta composición es evaluada por la prueba de oxidación Mobil consistente en oxidar 33 g de aceite que contiene los aditivos calentándolo a 160°C durante 40 horas, en presencia de catalizadores de oxidación (Pb-Al-Cu-Fe), bajo una capacidad de aire de 13,9 litros/hora y en medir el aumento de viscosidad a 100°F del aceite oxidado con relación al aceite nuevo.

Se realizan pruebas comparables sobre composiciones en las cuales el producto del ejemplo 1 es reemplazado por la misma cantidad de uno de los aditivos siguientes:

- aditivo a base de una mezcla de alquilditiofosfatos de zinc cuyos radicales alquilo contienen de 4 a 6 átomos de carbono,

- aditivo B a base de 2,5-bis (octilditio) tiadiazol,

- aditivo C a base de dodecilfenol sulfurizado,

- aditivo D constituido por t-butilmetilditio-tina.

El resultado del conjunto de estas pruebas figura

en la tabla I.

Se observa según esta tabla que la composición a base de n-butiltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3 posee un nivel general de rendimiento muy bueno en lo que respecta a sus propiedades mecánicas, y presenta una buena estabilidad a estos rendimientos pese a la oxidación.

Las propiedades antioxidantes son igualmente interesantes.

Ejemplo 16

Se preparan composiciones lubricantes por adición de 1 % de n-butiltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3 a los diferentes aceites lubricantes siguientes:

- aceite SAE 30,

- aceite 100 N

- base sintética a base de un éster del ácido dodecanodioico con los alcoholes OXO en C₉, cuya viscosidad es de 3 cst a 98,9°C, e índice de viscosidad de 150.

Estas composiciones son probadas según los métodos señalados en el ejemplo anterior.

El resultado de estas pruebas figura en la tabla II.

Se constata que estas composiciones poseen un nivel general de rendimiento muy bueno, y que las propiedades antioxidantes son particularmente interesantes en el éster.

Ejemplo 17

Se preparan composiciones lubricantes por adición de 0,2 a 5 % de n-butiltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3 a un aceite 100 N.

Se preparan igualmente composiciones comparativas por adición de 1 % del aditivo A o del aditivo C (definidos en el ejemplo 15) al mismo aceite 100 N.

Estas composiciones son probadas según los métodos señalados en el ejemplo 15.

El resultado de estas pruebas figura en la tabla III.

5

Se observa que:

- las composiciones objeto de la invención poseen un nivel general de rendimiento muy bueno en lo que concierne a sus propiedades mecánicas, incluso a muy baja concentración en aditivo.

10

- las composiciones objeto de la invención conservan sus propiedades incluso después de la oxidación.

- el n-butiltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3 es un antioxidante próximo a los dialquilditiofosfatos de zinc.

Ejemplo 18

15

Se preparan composiciones lubricantes por adición de 1 % de uno de los productos obtenidos en los ejemplos 2 a 14 a un aceite 100 N.

Estas composiciones son probadas según los métodos señalados en el ejemplo 15.

20

Se realizan pruebas comparables sobre las composiciones siguientes:

- aceite 100 N + 1 % del aditivo A definido en el ejemplo 15;

25

- aceite 100 N + 1 % de dodeciltiofosfato de zinc (adit. E).

El resultado del conjunto de estas pruebas figura en la tabla IV.

30

Esta tabla muestra que el conjunto de las composiciones objeto de la invención que contiene derivados de las ditiol-1,2 tiona-3 u -ona-3 que llevan un sustituyente alquiltio-5 o

alcariltio-5, posee un nivel general de rendimiento muy bueno en lo que concierne a las propiedades mecánicas y que estas propiedades son conservadas pese a la oxidación.

Ejemplo 19

5

Se prepara una composición lubricante (I) que contiene 93 % de un aceite de refinado de característica de viscosidad 20 W 40 y 7 % de un paquete de aditivos constituido por:

10

- 30 % de un detergente a base de alquilfenato de calcio, cuyo radical alquilo contiene 12 átomos de carbono, y cuyo TBN es superior a 200 mg,

- 20 % de un detergente a base de un sulfonato de magnesio de TBN superior a 200 mg,

15

- 35 % de un dispersante a base de una alcenilsuccinimida obtenida haciendo reaccionar un anhídrido succínico sustituido por un polisisobuteno (número de átomos de carbono comprendido entre 50 y 60) con la trietileno tetramina,

- 15 % de una mezcla de alquilditiofosfatos de zinc cuyos radicales alquilo contienen de 4 a 6 átomos de carbono.

20

Se preparan igualmente composiciones II y III por adición a la composición I respectivamente de 0,2 % en peso de t-butiltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 ona-3 (composición II) y de 0,2 % en peso de n-butiltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3 (composición III).

25

Se hace sufrir a las composiciones I, II y III el ensayo motor CLR - L 38 durante 40 horas.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla V.

T A B L A I

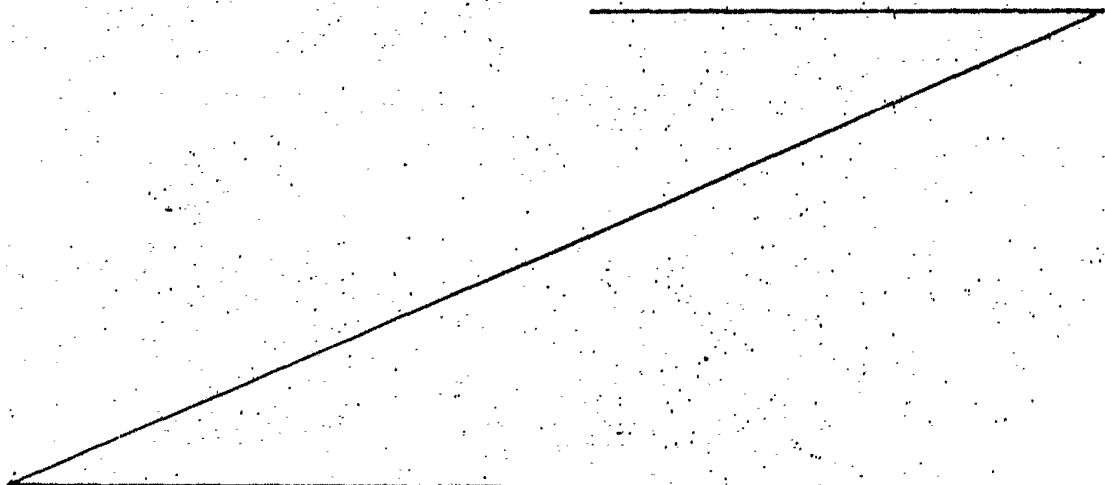
Aditivo probado	Propiedades mecánicas					Oxidación
	Antes oxidación				Después oxidación	Aumento de viscosidad 40 h -160°C
	Perfil en mm Gripage			Carga de soldadura en kg	Gripage 100 kg	
	70 kg	100 kg	120 kg			
Producto del Ejemplo 1		0,50	0,80	400	2,0	15 %
A		0,45	0,70	250	2,0	5 %
B		0,50	0,7	400	2,3	11 %
C	0,43	1,80		250	2,2	46 %
D		0,48	1,20	400	2,4	12 %

T A B L A II

Composición	Propiedades mecánicas					Oxidación
	Antes oxidación				Después oxidación	Aumento viscosidad 40h-160°C
	Perfil en mm Gripage			Carga de soldadura en kg	Gripage 100 kg	
	70 kg	100 kg	120 kg			
SAE 30 puro	2,1			250	2,6	20 %
SAE 30 + 1% add.	0,41	0,50	1,10	400	1,8	11 %
100 N + 1% add.	0,45	0,50	1,20	300	2,0	4 %
Ester puro	1,90	2,6		>250	2,2	200 %
Ester + 1% add.		0,60	0,75	300	2,2	100 %

T A B L A III

Composición	Propiedades mecánicas					Oxidación
	Antes oxidación				Después oxidación	Aumento de viscosidad 40h-160°C
	Perfil en mm Gripage			Carga de soldadura en kg	Gripage 100 kg	
	70 kg	100 kg	120 kg			
100 N + 0,2% del add. del invento	0,50	1,3		250	2,6	6 %
100 N + 0,5% del add. del invento	0,45	1,0		250	2,4	4 %
100 N + 1% del add. del invento	0,45	0,50	1,20	300	2,0	4 %
100 N + 3% del add. del invento	0,45	0,50	0,70	300	0,8	4 %
100 N + 5% del add. del invento	0,45	0,50	0,70	300	0,7	4 %
100 N + 1% A		0,5	2,00	250	2,2	2 %
100 N + 1% C	2,00	2,8		250	<2,9	25 %



T A B L A IV

Aditivo probado	Propiedades mecánicas					Oxidación
	Antes oxidación				Después oxidación	Aumento de viscosidad /0h-160°C
	Perfil en mm Gripage			Carga de soldadura en Kg	Gripage 100 kg	
	70 kg	100 kg	120 kg			
Producto del ejemplo 2		0,50	1,30	250	1,90	6 %
Producto del ejemplo 3	0,40	0,60	1,10	250	2,20	10 %
Producto del ejemplo 4	0,60	1,30		250	2,50	16 %
Producto del ejemplo 5		0,50	1,20	300	1,80	8 %
Producto del ejemplo 6	0,60	1,40		250	2,00	16 %
Producto del ejemplo 7		0,40	0,70	350	1,70	9 %
Producto del ejemplo 8	0,40	0,60	2,50	300	1,90	11 %
Producto del ejemplo 9	0,50	1,20		300	2,10	13 %
Producto del ejemplo 10	0,40	0,60	2,00	250	2,00	7 %
Producto del ejemplo 11	0,60	1,40		250	2,10	15 %
Producto del ejemplo 12		0,40	0,70	350	1,70	13 %
Producto del ejemplo 13		0,40	0,70	400	1,90	13 %
Producto del ejemplo 14	0,40	0,70	1,80	300	2,10	19 %
Producto A		0,5	2,00	250	2,2	2 %
Producto B	0,60	0,80	2,50	250	2,8	24 %
Producto C	1,80	2,40		200	2,5	3 %

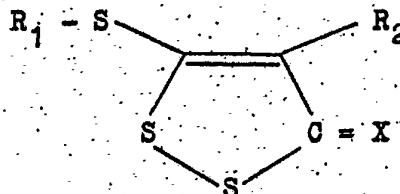
T A B L A V

	COMPOSICION I	COMPOSICION II	COMPOSICION III
5 Cotización barniz	59,0	59,1	59,0
Cotización sedi- mento	59,1	59,2	59,1
Pérdida de peso de los cojinetes en mg	60	30	29
10 Variación de vis- cosidad del acei- te después de 40 horas	- 4 %	- 12 %	- 9 %

15 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-
cerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no al-
teren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

20 1ª.- Procedimiento de preparación de nuevas composi-
ciones lubricantes a base de derivados de ditiol-1,2 tionas-3
u onas-3, al menos un aceite lubricante y al menos un aditivo
derivado de las ditiol-1,2 tionas-3 u onas-3, caracterizado
porque comprende mezclar de 0,2 a 10 % en peso de derivado de
ditiol-1,2 tionas-3 u onas-3, de fórmula



30 fórmula en la cual R₁ es un radical alquilo eventualmente sug-
tituido o un radical alquilaromático eventualmente sustituido,

R₂ es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo eventualmen-
te sustituido, un átomo de halógeno, un radical carboxial-
quil-COOR en el cual R es un resto alquilo que contiene de 1
a 12 átomos de carbono, teniendo R₁ y R₂ entre los dos de 3
a 24 átomos de carbono en total cuando R₂ es un átomo de hi-
drógeno, un radical alquilo o carboxialquilo, teniendo R₁ de
2 a 22 átomos de carbono cuando R₂ es un átomo de halógeno,
X es un átomo de azufre sean cuales fueren los radicales R₁
y R₂ o un átomo de oxígeno cuando R₂ es un átomo de halógeno
y uno de los aceites lubricantes constituidos por aceites de
base naturales, de bases sintéticas o semi-sintéticas de vis-
cosidad comprendidas entre 20,6 y 541 cst a 37,8°C.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque R₁ y R₂ poseen entre los dos preferente-
mente de 5 a 24 átomos de carbono en total cuando R₂ es un
radical alquilo o carboxialquilo, en que R₁ contiene prefe-
rentemente de 5 a 19 átomos de carbono cuando R₂ es un átomo
de hidrógeno y en que R₁ contiene preferentemente de 3 a 13
átomos de carbono cuando R₂ es un átomo de cloro.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el derivado de las ditiol-1,2 tiona-3 u
ona-3 se seleccionan entre el grupo comprendido por: la n-
butiltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3; el heptiltio-5 metil-
4 ditiol-1,2 tiona-3; la dodeciltio-5 metil-4 ditiol-1,2 tiona-3;
la dodecibenciltio-5 neopentil-4 ditiol-1,2 tiona-3;
la N-pentiltio-5 H-4 ditiol-1,2 tiona-3; la paradodecibencil-
tio-5 H-4 ditiol-1,2 tiona-3; la t-butiltio-5 cloro-4 ditiol-
1,2 tiona-3; la dodeciltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3; la
p-metilbenciltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 tiona-3; la n-hexiltio-
5 carbohexoxi-4 ditiol-1,2 tiona-3; la hexibenciltio-5 car-

bohexoxi-4 ditiol-1,2 tiona-3; la t-butiltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 ona-3; la isopropiltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 ona-3; y la hexilbenciltio-5 cloro-4 ditiol-1,2 ona-3.

5

4^a.- Procedimiento de preparación de nuevas composiciones lubricantes a base de derivados de ditiol-1,2 tiona-3 u onas-3, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid

16 FEB. 1976

Société OROGIL.

GOMEZ ACEVO Y MOYET

n.º Firmador L. Gasta Fernández

