

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido al Registrante de acuerdo con los datos que presenta descriptiva y adjunta el contenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	(10) A1
(21) 474.602	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
27-October-1.978	

- 5 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 846.308	28-10-77	E.U.A.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPLEJOS DE TIOBIS(ALCCHILFENOLATO) DE NIQUEL(II) CON TIOBISFENOLES O TIOBIS(ALCOHILFENOLES)".		
(71) SOLICITANTE (S) MOBIL OIL CORPORATION (File: F 9597)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva York 10017, Estados Unidos de América		
(72) INVENTOR (ES) Milton Braid		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-70.242)		

Esta invención se refiere a nuevos complejos de tiobis(alcoholifenolatos) de níquel (II) con tiobisfenoles o tiobis(alcoholifenoles) y a composiciones orgánicas que contienen una cantidad menor de tales complejos suficiente para impartir características antioxidantes, de estabilización a la luz UV y de extinción de la energía a dichas composiciones.

La presente invención proporciona un complejo que contiene azufre orgánico que comprende un tiobis(alcoholifenolato) de níquel (II) complejado con un tiobisfenol o un tiobis(alcoholifenol) y preparado por reacción de 1,1 a 2,5 moles de un tiobisfenol o un tiobis(alcoholifenol) con 1 mol de un tiobis(alcoholifenolato) de níquel en un disolvente parafínico a temperaturas comprendidas entre 40 y 200°C, conteniendo los grupos alcoholilo de 1 a 30 átomos de carbono.

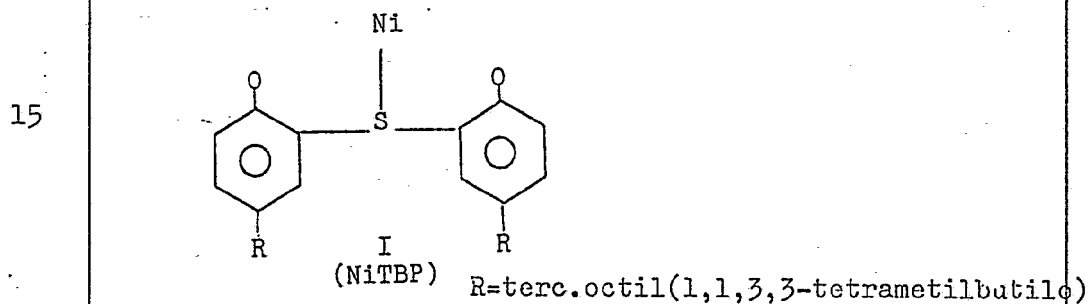
La presente invención proporciona además una composición que comprende una proporción mayor de un medio orgánico normalmente susceptible de experimentar degradación oxidante y una cantidad menor suficiente para impartir propiedades antioxidantes, de estabilización frente a la luz ultravioleta y/o características de extinción de energía a dicha composición, de un complejo que contiene azufre orgánico que comprende un tiobis(alcoholifenolato) de níquel (II) complejado con un tiobisfenol o un tiobis(alcoholifenol) y preparado por reacción de 1,1 a 2,5 moles de un tiobisfenol o un tiobis(alcoholifenol) con 1 mol de un tiobis(alcoholifenolato) de níquel en un disolvente parafínico a temperaturas de 40 a 200°C, conteniendo los grupos alcoholilo de 1 a 30 átomos de carbono.

La producción de aceites lubricantes por hidro-
craqueo proporciona un aceite de índice de viscosidad re-
lativamente alto y permite el uso de materias base que se
rían inadecuadas para otros fines. Por otra parte, sin em-
5 bargo, los aceites lubricantes obtenidos por hidrocraqueo
tienden hacia una estabilidad deficiente contra la degra-
dación por la luz ultravioleta, formando con rapidez mate-
riales insolubles suspendidos y/o precipitados por exposi-
ción a la luz ultravioleta, tal como la luz solar, u otras
10 fuentes de radiación actínica. Compuestos capaces de absor-
ber la luz ultravioleta, por ejemplo, hidroxibenzofenonas
e hidroxifenil-benzotriazoles, han proporcionado alguna me-
jora en la estabilidad a la luz de los aceites hidrocraquea-
dos. Adicionalmente, los aceites lubricantes pueden verse
15 sometidos a temperaturas altas que tienden a catalizar la
degradación oxidante.

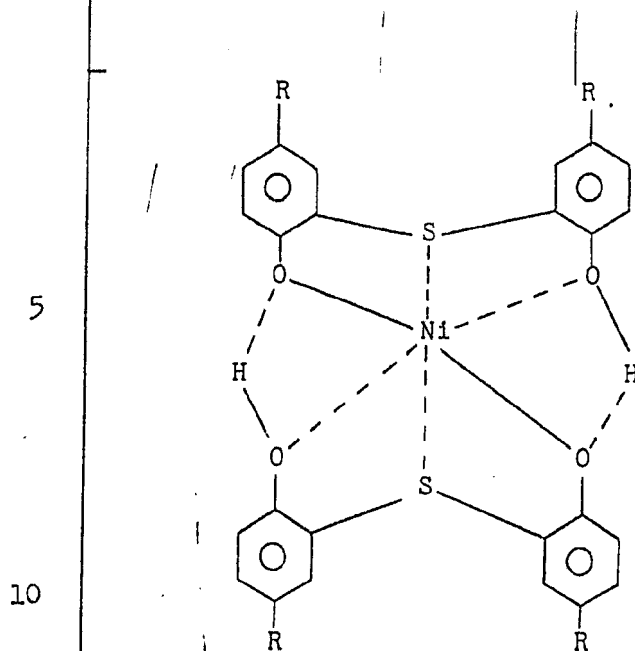
Los estabilizadores ultravioleta comercialmente
asequibles están enumerados por clase y función e identifi-
cados en cuanto a su estructura en la "Encyclopedia of Che-
20 mical Technology" de Kirk-Othmer, 2ª edición, vol. 21, págs.
115-122. La Memoria Descriptiva de la Patente Británica
1.263.910 (1972) describe el bis(estilbeno-ditiolato) de
níquel como un antioxidante para materiales plásticos. Di-
cha memoria descriptiva británica cita también la notable
25 capacidad de descomposición de los hidroperóxidos de este
aditivo. La Patente de los EE. UU. Nº 3.832.304 describe el
uso de compuestos aromáticos azoicos para la estabilización
de aceites hidrocraqueados. Las Patentes de EE. UU. Núms.
3.149.007, 3.448.662, 3.450.636 y 3.654.329 describen el
30 uso de sales de níquel complejadas con compuestos de ditio

fósforo como útiles en aceites lubricantes y fluidos funcionales. Además, las Patentes de EE. UU. Núms. 2.703.786, 2.716.090 y 3.210.277 describen el uso de sales de metales polivalentes, p.ej. de Ni de sulfuros de alcoholifenol como
5 inhibidores de oxidación y agentes plastificantes.

Ninguna de las descripciones que anteceden, sin embargo, está dirigida a composiciones orgánicas que contienen los complejos orgánicos de azufre y níquel (II) descritos de acuerdo con esta invención. Por ejemplo, la Pa-
10 tente de EE. UU. Nº 2.971.940 describía el 2,2'-tiobis(4-terc-octilfenolato) de níquel, de la estructura I:



20 y el 2,2'-tiobis(4-terc-octilfenol-fenolato) de níquel, de la estructura II:



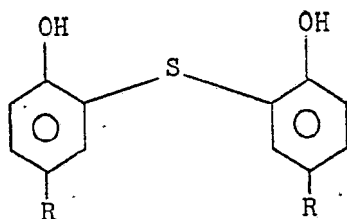
II
Ni(TBP)₂

R = terc.octil(1,1,3,3-tetrametilbutilo)

15 Los complejos de la presente invención poseen propiedades y estructuras diferentes de las de los compuestos I y II identificados arriba. Los nuevos complejos de la presente invención tienen características antioxidantes superiores a los tiobis(alcoholifenol-fenolatos) de níquel de la técnica anterior, p.eje. la Patente de EE. UU. Nº 2.971.940 y poseen también mejores características de estabilización UV y de extinción de energía.

20

25 El método preferido para la preparación de los complejos de níquel de acuerdo con la invención es hacer reaccionar un tiobisfenolato de níquel tal como la estructura I con un tiobisfenol o tiobis(alcoholifenol) tal como la estructura III, en un disolvente parafínico tal como n-pentano, n-hexano, éter de petróleo, ligroína o disolventes hidrocarbureados similares:



III
(TBP)

R = hidrógeno o alcoholo

5
10
15
en los cuales el tiobisfenol o tiobis(alcoholifenol) es muy poco soluble. Los disolventes preferidos son n-pentano y n-hexano. Una solución del tiobis(alcoholifenolato) de níquel II se añade a una suspensión del tiobisfenol o tiobis(alcoholifenol) (III). La mezcla de reacción se calienta usualmente durante 0,25 a 2 horas a una temperatura de 40-200°C. Sin embargo, es más preferido calentar la mezcla a 40-100°C durante 0,25 a 1 hora, y lo más preferido durante 0,5 a 0,75 horas a 50-80°C o a la temperatura de reflujo del disolvente.

20
La relación entre los reactivos puede estar comprendida entre 1,1 a 2,5:1 del tiobisfenol o tiobis(alcoholifenol) al tiobis(alcoholifenolato) de níquel. Se prefiere una relación de 1,25-2,25:1, y lo más preferido es una relación de 1,5-2,0:1 del tiobisfenol o tiobis(alcoholifenol) al tiobis(alcoholifenolato) de níquel.

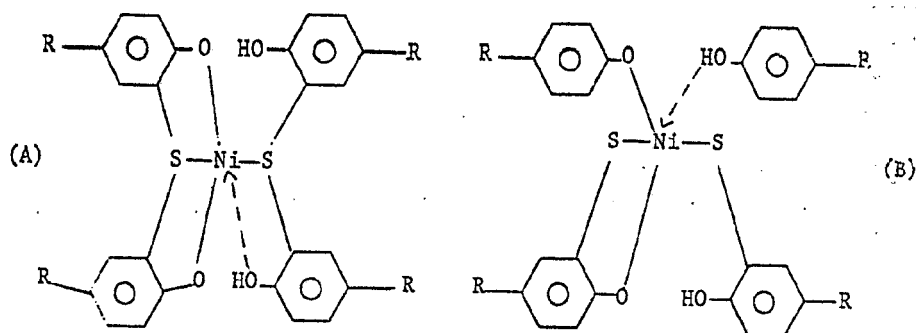
25
30
Los complejos de esta invención pueden utilizarse de diversas maneras, p.ej., por concentración, enfriamiento de la mezcla de reacción y recogida de los sólidos que contienen níquel precipitados de este modo o por simple calentamiento (en las condiciones preferidas) de una mezcla del tiobis(alcoholifenolato) de níquel (II) y un tiobisfenol o tiobis(alcoholifenol) en la relación molar deseada y

separación posterior del disolvente. Alternativamente, los complejos se pueden preparar in situ calentando juntamente una mezcla de los reactivos I y III en la relación deseada directamente en los medios orgánicos que hayan de estabilizarse. Un método alternativo adicional comprende la reacción de III o de la sal de sodio de III con un carboxilato o haluro de níquel como se expone en la Patente de EE. UU. Nº 2.971.940 en la relación requerida para producir el tiobisfenolato de níquel I, reemplazamiento del disolvente de la reacción con uno del tipo descrito arriba y reacción posterior con la relación deseada de III.

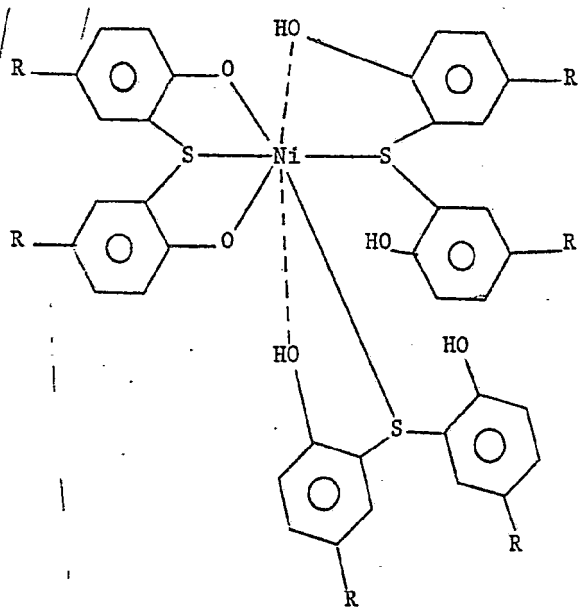
Las estructuras de los complejos de la presente invención pueden representarse por una o más de las fórmulas generales siguientes:

15

20

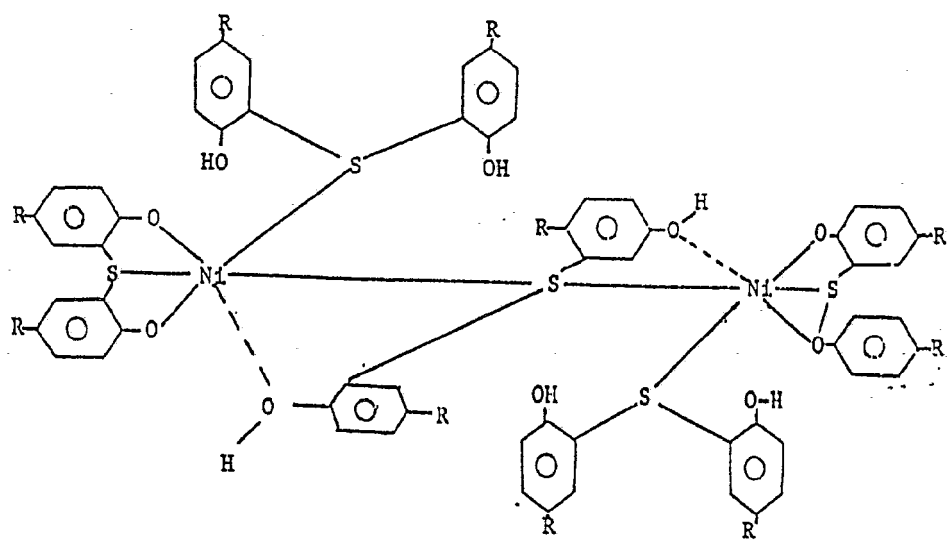


5
10
15



(C)

20
25



(D)

donde R es H o alcoholo de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a aproximadamente 16 átomos de carbono y más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono.

30

El compuesto I de tiobisfenolato de níquel y el compuesto II de tiobis(fenolfenolato) de níquel son individualmente solubles a la concentración en los disolventes parafínicos a la que precipitan los complejos de la presente invención. El compuesto de tiobisfenol III tiene una solubilidad muy baja en los disolventes parafínicos per se. Por esta razón, al enfriar, podría esperarse que el exceso de III precipitara de la solución exento de metal, mientras que en la presente invención el precipitado distinto de III contiene una cantidad importante de níquel.

El punto de fusión del tiobisfenolato de níquel I era 256-263°C y el punto de fusión del tiobisfenol III era 135-139°C, pero el punto de fusión del complejo NiTBP.(TBP)_{1,9}, de acuerdo con esta invención, que contiene aproximadamente 66% en moles de III era 153-158°C. Además, una mezcla íntima de I y III en una relación tal que daba aproximadamente un complejo NiTBP.(TBP)₂ se reblandecía a 128°C, y fundía a 133-139°C. Cuando esta misma mezcla se calentó en una pequeña cantidad de n-hexano y se evaporó el disolvente, el sólido permanecía fundido a 161-164°C, diferenciándose así claramente el complejo de la mezcla física.

Una importante distinción adicional entre estructuras tales como A, B, C, D y la estructura II $[\text{Ni}(\text{TBP})_2]$ es que la coordinación principal en A, B, C y D implica los átomos de azufre de los ligandos de tiobisfenol con el elemento de tiobisfenolato de níquel (estructura I) que es un elemento estructural integral en estas estructuras. Así, aunque la estructura II tal como se describe en la bibliografía de patentes tiene la misma estequiometría

global que uno de los complejos de la presente invención
obtenido a partir de 2,2'-tiobisfenol no sustituido, está
claro por el análisis elemental y las propiedades físicas
que este complejo de acuerdo con la presente invención es
5 un complejo de ligando mixto distinto de la estructura II.

Los complejos de níquel (II) que contienen azu-
fre orgánico de acuerdo con la invención pueden emplearse
eficazmente en cualquier cantidad que sea suficiente para
impartir al medio orgánico, p.ej., lubricante, el grado
10 deseado de protección contra la degradación oxidante. En
muchos casos, el complejo de níquel (II) se emplea eficaz-
mente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproxima-
damente 5% en peso y preferiblemente en una cantidad de
aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso del peso
15 total de la composición lubricante. La expresión "comple-
jo de níquel (II)", tal como se utiliza en esta memoria,
tiene por objeto incluir compuestos de níquel que tienen
una formación de anillo de tipo quelato.

Los complejos de níquel (II) que contienen azu-
20 fre orgánico de la presente invención pueden incorporarse
en cualesquiera medios lubricantes que pueden incluir acei-
tes de viscosidad apta para la lubricación, aceites lubri-
cantes hidrocraqueados, aceites hidráulicos, aceites mine-
rales o fracciones de los mismos, aceites para automoción,
25 aceites de engranajes, fluidos de transmisiones, ceras,
grasas y otras formas, naturales o sintéticas, de lubrican-
tes y fuel-oils destilados. Estos fluidos requieren normal-
mente la presencia de agentes estabilizadores para inhibir
la degradación oxidante que puede ser catalizada, entre
30 otras cosas, por la luz ultravioleta, por la presencia de

metales o que puede ocurrir como resultado de condiciones de temperatura alta. En general, los aceites sintéticos pueden protegerse también eficazmente contra la degradación oxidante y por las radiaciones UV. Dichos aceites pueden protegerse también en combinación con aceites minerales o como vehículos de grasas. Vehículos sintéticos típicos incluyen poliisobutileno, polibutenos, polidecenos hidrogenados, polipropilenglicol, polietilenglicol, ésteres de trimetilolpropano, ésteres neopentílicos y de pentaeritrita, sobacato de di(2-etilhexilo), adipato de di(2-etilhexilo), ftalato de dibutilo, hidrocarburos fluorados, ésteres de silicatos, silanos, ésteres de ácidos que contienen fósforo, ureas líquidas, derivados de ferroceno, aceites minerales hidrogenados, polifenoles de tipo de cadena, siloxanos y siliconas (polisiloxanos), éteres difenílicos sustituidos con alcoholo tipificados por un bis(p-fenoxifenil)éter sustituido con butilo, fenoxifeniléter, etc.

Además, los nuevos complejos de níquel (II) de la presente invención, cuando se mezclan con ciertas arilaminas y/o con fenoles con impedimento estérico, proporcionan propiedades antioxidantes adicionales para los medios orgánicos arriba descritos.

Las arilaminas utilizadas en esta memoria se seleccionan preferiblemente entre el grupo siguiente: N-fenil-2-naftilamina; N-(4'-terc-octilfenil)-1-naftilamina; N-fenil-2-naftilamina; 4,4'-tiobis(N-fenil-1-naftilamina); 1,1'-tiobis(N-fenil-2-naftilamina); difenilamina; 4,4'-di-terc-octildifenilamina; dinaftilamina; 4-decaoxidifenilamina; fenotiazina. Son especialmente preferidas las fenilnaftilaminas tales como N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-oc-

tilfenil)-1-naftilamina y N-fenil-2-naftilamina. Sin embargo, se entenderá que ésta es una lista no limitante y puede utilizarse cualquier arilamina apropiada teniendo en cuenta las arriba descritas. Para los fines de esta solicitud de patente, debe entenderse que el término arilaminas tiene por objeto incluir arilaminoquinonas, arilaminohidroquinonas y fenotiazinas.

En esta invención puede utilizarse cualquier compuesto fenólico con impedimento estérico adecuado. Se prefieren los seleccionados de la siguiente lista no exhaustiva: 2,6-di-terc-butyl-p-cresol; 4,4'-metilénbis(2,6-di-terc-butyl-m-cresol); 4,4'-butilidénbis(6-terc-butyl-m-cresol); 4,4'-metilénbis(2,6-di-terc-butylfenol); 2,6-di-terc-butylfenol y 4,4'-butilidénbis-(2,6-di-terc-butylfenol); 2,4,6-tri-terc-butylfenol. Es especialmente preferido el 4,4'-metilénbis-(2,6-di-terc-butylfenol).

Generalmente, la relación en peso de complejo de níquel (II) a arilamina y/o fenol con impedimento estérico es de aproximadamente 0,01 - 5,0 a 1.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención. Los ejemplos 1 y 2 son ejemplos de referencia.

Ejemplo 1

Aceite base: Hexadecano que simula un sustrato de aceite mineral típico.

Ejemplo 2

2,2'-tiobis-(4-terc-octylfenol-fenolato) de ní-

quel (II) obtenido en el comercio. Su método de preparación y su estructura se describen en la Patente de EE. UU. Nº 2.971.940.

5

Ejemplo 3

Una mezcla de 330 g de 2,2'-tiobis-(4-terc-butil)fenol (obtenido comercialmente como se indica en la Patente de EE. UU. Nº 2.971.940) y 247,6 g de acetato de níquel II tetrahidratado en 2000 ml de xileno se calienta a temperatura de reflujo con agitación hasta que ya no hay evidencia de destilación azeotrópica de agua o ácido acético. Se separa el xileno del extracto, y el sólido residual se calienta durante 2 horas a 180-185°C dejando el producto de 2,2'-tiobis-(4-terc-butilfenolato) de níquel como un sólido de color canela.

10
15Ejemplo 4

A una suspensión de 8,9 g de 2,2'-tiobis-(4-terc-octilfenol) en 600 ml de éter de petróleo se añadió una solución de 10 g de 2,2'-tiobis-(4-terc-octilfenolato) de níquel en 150 ml de éter de petróleo con agitación. A la temperatura ambiente, el 2,2'-tiobis-(4-terc-octilfenol) permanecía en suspensión. La mezcla de reacción se hirvió luego con agitación, y el tiobisfenol se disolvió a medida que se redujo el volumen de la solución. El enfriamiento después de concentrar a menos de 100 ml precipitó un complejo sólido verde, punto de fusión (P.F.) 153-158°C. El análisis elemental de este complejo correspondía a una com

20
25
30

posición en la que 1,9 moléculas del tiobisfenol están complejadas con una molécula del tiobisfenolato de níquel o, globalmente, 2,9 moléculas del tiobisfenol están complejadas con un átomo de níquel.

5 Análisis: Calculado para $\text{Ni}(\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{S})(\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S})_{1,9}$:
 C, 72,75; H, 9,01; S, 6,94; Ni, 4,38
 Encontrado: C, 72,76; H, 9,12; S, 6,53; Ni, 4,40

Ejemplo 5

10 Una mezcla de 40 g (0,08 moles) de 2,2'-tiobis-
 -(4-terc-octilfenolato) de níquel y 35,5 g (0,08 moles) de
 2,2'-tiobis-(4-terc-octilfenol) se calentó en 500 ml de
 n-hexano a reflujo durante 3,5 horas. El volumen de la mez-
 15 cla de reacción se concentró después a aproximadamente 250
 ml. Por enfriamiento, una fracción del complejo de dos mo-
 léculas del tiobisfenol con 1 molécula del tiobisfenolato
 de níquel precipitó como un sólido verde, P.F. 158-161°C.

 Análisis: Calculado para $\text{Ni}(\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{S})(\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S})$:
 C, 72,86; H, 9,03; S, 6,95; Ni, 4,24
 20 Encontrado: C, 73,45; H, 9,26; S, 6,72; Ni, 4,49

 Una concentración ulterior del filtrado proporcionó
 una fracción más pura de este complejo, un sólido verde, p.f.
 168-171°C, cuyo análisis de níquel arrojó un contenido de
 4,16%.

25 Ejemplo 6

 Una mezcla de 25,7 g (0,05 moles) de 2,2'-tiobis-
 -(4-terc-octilfenolato) de níquel y 10,9 g (0,05 moles) de
 2,2'-tiobisfenol se llevó a reflujo en n-hexano durante va-
 30 rias horas. El volumen de la mezcla de reacción se redujo

a 300 ml, y el sólido verde que precipitó, P.F. 297-301°C, se recogió; este precipitado correspondía a un complejo mixto 1:1 de 2,2'-tiobis-(4-terc-octilfenolato) de níquel y 2,2'-tiobisfenol.

5 Análisis: Calculado para $\text{Ni}(\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{S})(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S})$:
C, 66,94; H, 7,02; S, 8,94; Ni, 8,18
Encontrado: C, 65,58; H, 6,61; S, 9,62; Ni, 8,55

Ejemplos 7 y 8

10

Mezclas de 2,2'-tiobis-(4-terc-octilfenol) y 2,2'-tiobis-(4-terc-octil)-níquel (II) se combinaron con hexadecano en concentraciones muy diluidas (aproximadamente 6,5% en peso) para evitar la formación de complejo. Estas mezclas se evaluaron junto con los complejos de la presente invención por medio del ensayo de absorción de oxígeno.

15

Con objeto de evaluar la efectividad de los complejos de níquel (II) que contienen azufre orgánico de la presente invención, se empleó el ensayo siguiente:

20

Ensayo de absorción de oxígeno

25

Se condujeron oxidaciones en un aparato de circulación de oxígeno del tipo descrito por R.W. Dornte, Ind. Engr. Chem., 28, 26 (1936), modificado de tal modo que podía registrarse automáticamente el ritmo de absorción de oxígeno. La muestra de 30 g se puso en un tubo de 28 x 260 mm y se dejó que alcanzara el equilibrio térmico antes de comenzar el paso de la corriente de oxígeno. Se

30

5 introdujo oxígeno en la muestra a un caudal de 5 litros/hora a través de un disco de vidrio sinterizado de 3 mm desde el fondo del tubo. El período de inhibición, $t_{1,0}$, se consideró que era el tiempo requerido para la absorción de 1,0 moles de oxígeno por kg de muestra.

Los resultados del ensayo se presentan a continuación en la Tabla I.

Tabla 1

Inhibición de la auto-oxidación del hexadecano a 175°C (1)

Número	Aditivos	Concentración del complejo de Ni (II) producido en la reacción, moles/kg	Período de inhibición para la absorción de oxígeno, horas ($t_{1,0}$) (2)
1	Ninguno	-	1/2/1,1
2	2,2'-tiobis-(4-terc.octil)fenol-fenolato de níquel (II) (producto comercial)	0,005	19,1
3	2,2'-tiobis-(4-terc.octil)-fenolato de níquel (II)	0,005	3,7/5,3
4	Producto de la reacción de cantidades equimolares del N° 3 y 2,2'-tiobis(4-terc.octilfenol), p.f. 153-158g	0,0035	68
5	N° 4 recientemente preparado, p.f. 158-161g	0,0034	64,4
6	Fracción más pura del N° 5, p.f. 168-171g	0,0033	84,6
7	Producto de reacción de cantidades equimolares de N° 3 y 2,2'-tiobisfenol	0,005	20,7
8	Mezcla de N° 3 + 2,2'-tiobis-(4-terc.octilfenol)	0,0025 0,0025	8,9
9	Mezcla de N° 3 + 2,2'-tiobis-(4-terc.octilfenol)	0,005 0,005	22,3

(1) Ensayo de Dornte modificado

(2) Tiempo (en horas) requerido para absorber 1 mol de oxígeno/kg de aceite

5 Estos complejos se evaluaron adicionalmente conforme al ensayo de oxidación catalítica de acuerdo con el procedimiento que se reseña a continuación.

Ensayo de oxidación catalítica

10 Una muestra del lubricante base se pone en una estufa a una temperatura deseada. En la muestra están presentes los metales siguientes que, o bien son conocidos como catalizadores de las oxidaciones orgánicas, o bien son materiales de construcción utilizados corrientemente.

- 15
- a. 22,05 cm² de alambre de hierro chorreado con arena,
 - b. 5,03 cm² de alambre de cobre pulimentado,
 - c. 5,61 cm² de alambre de aluminio pulimentado,
 - d. 1,08 cm² de lámina de plomo pulimentada.

20 Se hace pasar aire seco a través de la muestra a un caudal de aproximadamente 5 litros por hora.

25 Se ensayó un grupo de aditivos (Tabla 2) en un aceite mineral refinado con disolvente. Se ensayó un segundo grupo (Tabla 3) en presencia de un lubricante sintético que comprendía un éster de pentacritrita preparado a partir de una mezcla de ácidos monocarboxílicos de C₅-C₉ ó de C₅ y C₉. El primer grupo (Tabla 2) se ensayó a 162,8°C con un tratamiento con aire de 40 horas, y el segundo grupo (Tabla 3) se ensayó a 232,2°C con un tratamiento con

30 aire de 24 horas. Las muestras se observaron en lo referen

te a aumento de acidez (NN) y de viscosidad cinemática (KV) después del tratamiento, pérdida de peso de la muestra de plomo, y cantidad relativa de lodo apreciable a simple vista.

Tabla 2

Ensayo de oxidación catalítica B-10A, 162,8°C, 40 horas, material base

<u>Aditivo</u>	<u>Concentración, % peso</u>	<u>Δ NN</u>	<u>Δ KV</u>	<u>Pérdida de plomo metálico, mg</u>	<u>Lodo</u>
Ninguno	-	17	334	66	Espeso
Ejemplo 2	1	4,1	119	1,4	Nulo
Ejemplo 5	1	0,8	10	3,4	Espeso

Tabla 3

Ensayo de oxidación catalítica B-10X, 232, 2°C, 24 horas, material base de éster (Drex)

Aditivo	Concentración, % en peso	Δ MN	Δ KV	Pérdida de plomo metálico, mg	Lofo
Ninguno	-	8,3	586	13,7	Trazas
Ejemplo 2	1	4,98	119	1,4	Nulo
Ejemplo 4	1	1,7	42	2,4	Nulo
Ejemplo 5	1	2,6	247	3,3	Ligero
Ejemplo 5 + N-fenil- -1-naftilamina	1) 1)	1,6	114	3,3	Ligero
Ejemplo 5 + 4,4'-me- tilenobis-(2,6-di- -terc.butilfenol)		2,1	173	4,7	Ligero

Los datos que se presentan en las Tablas 1, 2 y 3 demuestran claramente la utilidad de esta invención en fluidos orgánicos tanto naturales como sintéticos. Como se observa en las tablas, las características antioxidantes de la presente invención, esto es, los nuevos complejos de tiobisfenolatos de níquel (II) y tiobis(alcoholfenoles) han demostrado ser notablemente superiores en comparación directa con los complejos de níquel de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes.

10 1ª.- Un procedimiento para preparar complejos de tiobis(alcoholifenolato) de níquel (II) con tiobisfenoles o tiobis(alcoholifenoles), que comprende hacer reaccionar de 1,1 a 2,5 moles de un tiobisfenol o un tiobis(alcoholifenol) con 1 mol de un tiobis(alcoholifenolato) de níquel en un disolvente parafínico a temperaturas comprendidas en
15 tre 40 y 200°C, conteniendo los grupos alcoholilo de 1 a 30 átomos de carbono.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, que comprende hacer reaccionar desde aproximadamente 1,5 a 2,0 moles de tiobisfenol o tiobis(alcoholifenol) con 1
20 mol de tiobis(alcoholifenolato) de níquel a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50 y aproximadamente 80°C.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª ó 2ª, en el que los grupos alcoholilo contienen de 4 a 16
25 átomos de carbono.

4ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que los grupos alcoholilo contienen 8 átomos de carbono.

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª,
30 en el que los grupos alcoholilo son 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

1 6a.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el disolvente parafínico se selecciona entre n-pentano, n-hexano, éter de petróleo y ligroína.

5 7a.- PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPLEJOS DE TIOBIS(ALCOHILFENOLATO) DE NIQUEL (II) CON TIOBISFENOLLES O TIOBIS(ALCOHILFENOLES).

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12.ENE.1979

P.A.

Oscar de Eizabere
Por Poder.

