

16 JUN 1964



16 JUN 1964

P. 26.889

FDP 2757/BB. 6173

300122

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 22 de mayo de 1964, con el número 300.122

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR UN ÉTER POLIFENILICO QUE  
COMPRENDE EL PONERLO EN CONTACTO CON ALUMINA"

-----

La presente invención se refiere al tratamiento de éteres polifenílicos con alúmina, para mejorar su color y estabilidad a la oxidación y disminuir su corrosividad para con los metales.

5 Ya con anterioridad se ha propuesto el empleo de los éteres polifenílicos, que son unos compuestos ya conocidos en la técnica, como lubricantes para motores de reacción, como flúidos hidráulicos, como refrigerantes para equipos electrónicos, como refrigerantes para reactores atómicos, etc., por poseer muchas propiedades convenientes a

10



tales usos, como son, por ejemplo, un buen índice de viscosidad, buenas propiedades como lubricante, resistencia a la formación de espuma y buena estabilidad de almacenaje, aún cuando las temperaturas a que se encuentren lleguen hasta  
5 los 370°C o más. Por su buen equilibrio de propiedades, se ha venido últimamente prestando consideración creciente a los éteres polifenílicos como lubricantes para motores de reacción. Ahora bien, como la velocidad y la altitud de trabajo de los vehículos dotados de motores de reacción va cada  
10 día en aumento, también aumentan con ello los problemas de lubricación, por ser mayores las temperaturas de trabajo y las presiones en cojinetes, provenientes del mayor empuje que se necesita para llegar a mayores velocidades y altitudes. Al ir siendo cada vez más severas las condiciones de  
15 servicio, se acorta, naturalmente, la vida o duración útil de los éteres polifenílicos.

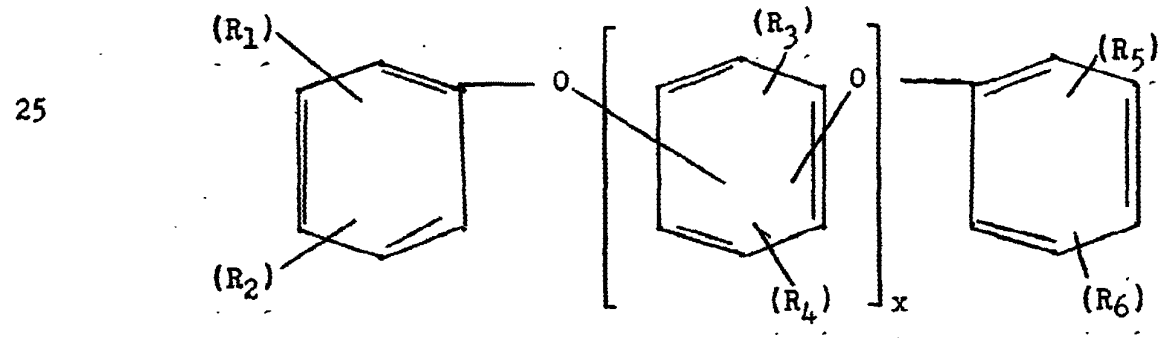
La vida útil de un lubricante cualquiera puede juzgarse sobre la base de diversos criterios, tales como el grado de aumento de la viscosidad, el de corrosión  
20 hacia las superficies metálicas en contacto con el lubricante, y la extensión de los depósitos formados en el motor. Las personas versadas en la materia han hallado diversos caminos para mejorar los lubricantes, y así retardar o  
25 prevenir los efectos que acortan la vida útil de un lubricante. Así, por ejemplo, es posible añadir a los lubricantes, en pequeña proporción, otros materiales o aditamentos, que afecten a una o más de las propiedades del lubricante base. No obstante, es difícil muchas veces, especialmente  
30 al aumentar las temperaturas de trabajo, hallar aditamentos



que sigan desempeñando la función para la cual se han añadido, y ello sin introducir otros problemas.

Se ha descubierto ahora que la estabilidad a la oxidación y, por tanto, la vida útil de los éteres polifenílicos, puede prolongarse mucho, incluso en las severas condiciones que se producen en los motores de reacción y en otros dispositivos que trabajan a temperaturas del orden de los 370°C., y más, mediante el tratamiento de los éteres polifenílicos con alúmina. Asimismo, mediante el procedimiento de esta invención, se obtiene una apreciable mejora en el color de los éteres polifenílicos. Por todo ello, es objeto de esta invención un método para acrecentar la resistencia a la oxidación de los éteres polifenílicos y de las composiciones a base de los mismos. Otro objeto consiste en mejorar la viscosidad y el color de los éteres polifenílicos y de sus composiciones. Otro objeto más reside en unos éteres polifenílicos, y sus composiciones, que atacan menos a los metales, y dan menos formación de depósitos en el motor.

Tal como aquí se utiliza, la expresión "éter polifenílico" significa un compuesto o una mezcla física de compuestos representados por la estructura



30 en la cual R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> pueden ser: hidrógeno;



un alcoholo como, por ejemplo, metilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, amilo, terc-amilo, etc.; alcoxi; fenilo; alcohilfenilo; cicloalcoholo; trifluorometilo; halógeno; hidroxii; y  $\underline{x}$  es un número entero de 1 a 6.

5 Son ejemplos típicos de tales éteres polifenílicos los siguientes:

De tres anillos aromáticos

- m-difenoxilbenceno
- o-difenoxibenceno
- 10 p-difenoxibenceno
- 1-(p-metilfenoxi)-4-fenoxibenceno
- 1-(m-metilfenoxi)-4-fenoxibenceno
- 1-(o-metilfenoxi)-4-fenoxibenceno
- p-bis(p-metilfenoxi)benceno
- 15 p-bis(m-metilfenoxi)benceno
- p-bis(o-metilfenoxi)benceno
- p-bis(3,5-dimetilfenoxi)benceno
- p-bis(p-etilfenoxi)benceno
- p-bis(p-n-propilfenoxi)benceno
- 20 1-(2-metil-5-isopropilfenoxi)-4-fenoxibenceno
- p-bis(p-isopropilfenoxi)benceno
- p-bis(2-metil-5-isopropilfenoxi)benceno
- p-bis(p-clorofenoxi)benceno
- p-bis(p-bromofenoxi)benceno
- 25 p-bis(p-hidroxifenoxi)benceno
- 2,4-difenoxi-1-metilbenceno
- 2,4-bis(3-metilfenoxi)-1-metilbenceno
- 2,4-bis(3,4-dimetilfenoxi)-1-metilbenceno
- 2,4-bis(3-metilfenoxi)-1-etilbenceno
- 30 2,4-bis(3-metil-5-etilfenoxi)-1-metilbenceno



- 2,4-bis(4-n-propilfenoxi)-1-metilbenceno
- p-bis(p-metoxifenoxi)benceno
- p-bis(m-trifluorometilfenoxi)benceno
- 1-(p-terc-butilfenoxi)-4-fenoxibenceno
- p-bis(p-terc-butilfenoxi)benceno
- 1-(2,4-di-sec-amilfenoxi)-4-fenoxibenceno
- p-bis(p-n-octilfenoxi)benceno
- 1-(p-ciclohexilfenoxi)-4-fenoxibenceno
- 1-(o-ciclohexilfenoxi)-4-fenoxibenceno
- p-bis(p-ciclopentilfenoxi)benceno

De cuatro anillos aromáticos

- éter bis(m-fenoxifenílico)
- éter bis(o-fenoxifenílico)
- éter bis(p-fenoxifenílico)
- éter m-fenoxifenil p-fenoxifenílico
- éter m-fenoxifenil o-fenoxifenílico
- éter o-fenoxifenil o-fenoxifenílico
- éter bis(mix-fenoxifenílico) (Mezcla isomérica)
- éter bis(p-(m-metoxifenoxi)fenílico)
- éter bis(p-(p-metoxifenoxi)fenílico)
- éter bis(p-(m-trifluorometilfenoxi)fenílico)
- éter bis(p-(p-bromofenoxi)fenílico)
- 1-(p-alfa-cumilfenoxi)-4-fenoxibenceno
- 1-(o-fenilfenoxi)-4-fenoxibenceno
- éter bis(p-(p-metilfenoxi)fenílico)
- éter bis(p-(m-metilfenoxi)fenílico)
- éter bis(p-(o-metilfenoxi)fenílico)
- éter bis(p-(p-etilfenoxi)fenílico)
- éter bis(p-(p-terc-butilfenoxi)fenílico)



éter bis[ p-(p-terc-amilfenoxi)fenilico]

éter bis[ p-(2-fenil-4-terc-butilfenoxi)fenilico]

De cinco anillos aromáticos

- 5 m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno  
o-bis(o-fenoxifenoxi)benceno  
p-bis(p-fenoxifenoxi)benceno  
m-bis(p-fenoxifenoxi)benceno  
o-bis(m-fenoxifenoxi)benceno  
10 m-bis(o-fenoxifenoxi)benceno  
p-bis(o-fenoxifenoxi)benceno  
mix-bis(fenoxifenoxi)benceno (mezcla isomérica)  
p-bis(m-fenoxifenoxi)benceno  
m-bis(p-alfa-cumilfenoxi)benceno  
15 p-bis[ p-(p-metilfenoxi)fenoxi]benceno

De seis anillos aromáticos

- éter bis[ m-(m-fenoxifenoxi)fenilico]  
éter bis[ p-(m-fenoxifenoxi)fenilico]  
20 éter bis[ p-(m-fenoxifenoxi)fenilico]  
éter bis[ p-(p-(p-metilfenoxi)fenoxi)fenilico]  
éter bis[ p-(p-alfa-cumilfenoxi)fenilico]  
éter bis[ p-(p-(p-bromofenoxi)fenoxi)fenilico]

25 De siete anillos aromáticos

- m-bis[ m-(m-fenoxifenoxi)fenoxi]benceno  
m-bis[ m-(p-fenoxifenoxi)fenoxi]benceno

De ocho anillos aromáticos

- 30 éter bis[ p-(p-fenoxifenoxi)fenoxi]fenilico]



Se prevé asimismo que, mediante el procedimiento de esta invención, pueden estabilizarse las mezclas de éteres polifenílicos. Por ejemplo, las mezclas de éteres polifenílicos en los cuales los anillos fenilénicos no terminales (esto es, los encerrados entre corchetes en la representación estructural arriba indicada de los éteres polifenílicos previstos) están enlazados por medio de átomos de oxígeno en las posiciones meta y para, resultan, según se ha visto, particularmente adecuadas como lubricantes, por poseer tales mezclas puntos de solidificación bastante bajos y dar así composiciones de un intervalo más amplio en fase líquida. Como ejemplo de tales éteres polifenílicos preferidos está la mezcla de éteres polifenílicos de cinco anillos, que tienen los anillos fenilénicos no terminales enlazados por medio de átomos de oxígeno en las posiciones meta y para, y que está compuesta, en peso, de alrededor de 65% de m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno, 30% de m-[(m-fenoxifenoxi)-(p-fenoxifenoxi)]benceno y 5% de m-bis(p-fenoxifenoxi)benceno.

Los objetos arriba mencionados, y otros que se irán desprendiendo de lo que sigue, se logran poniendo en contacto los éteres polifenílicos con alúmina activada.

La expresión "alúmina activada", o simplemente "alúmina" (que se utiliza de manera intercambiable) es empleada aquí en su sentido normal y, por tanto, da a entender un óxido de aluminio, en forma porosa de gran área superficial, preparado generalmente por tratamiento térmico de alúmina hidratada. La alúmina activada se puede obtener comercialmente en una amplia diversidad de tamaños: por ejemplo desde gránulos de unos 13 mm hasta partículas que pasan por un tamiz de 44 micras de abertura; todos los cuales son utilizables en el pro-



cedimiento de esta invención, si bien se prefieren los tamaños mayores, por dar mejores resultados.

5 Por la naturaleza de la 'alúmina activada y sus muchas aplicaciones cabría esperar que toda mejora en la estabilidad a la oxidación y/o toda reducción en la corrosividad de los éteres polifenílicos obtenidos poniendo en contacto tales éteres con la alúmina activada, se debería a la absorción de impurezas por la alúmina. De ellos se seguiría, por consiguiente, como consecuencia del mecanismo de absorción, que la extensión de los beneficios obtenidos sería directamente proporcional a la concentración de la alúmina y el tamaño de partículas (o área superficial), e inversamente proporcional a la temperatura. Así, pues, cabría esperar que a mayores concentraciones de alúmina los resultados serían más eficaces, que la alúmina de tamaño más fino tendría mayor efectividad y que sería preferible poner en contacto la alúmina y el éter a menores temperaturas. Sin embargo, inesperadamente, se ha descubierto que en el procedimiento de esta invención, en el cual se pone en contacto un éter polifenílico con alúmina activada, la mejora obtenida en la estabilidad a la oxidación no sigue las relaciones ni la marcha esperadas de un fenómeno de absorción. Así, se ha visto que la extensión de los beneficios obtenidos es inversamente proporcional al tamaño de partículas, y no es afectada esencialmente por la concentración de alúmina ni por el lapso o intervalo de tiempo en que se mantiene el contacto entre el éter polifenílico y la alúmina. Es más, se ha descubierto también que con la alúmina gruesa preferida los beneficios obtenidos son también inversamente proporcionales a la temperatura. Una prueba adicional y evidente de la singularidad de la alúmina en el



procedimiento de esta invención, y del hecho de que las mejoras obtenidas no se deben simplemente a un fenómeno de absorción, reside en que con otros absorbentes, como el gel de sílice y la arcilla de attapulgius se mejora poco o nada la estabilidad a la oxidación.

Aún cuando la mejora en estabilidad a la oxidación, obtenida por el procedimiento de esta invención, no es afectada por la concentración de alúmina activada ni por la duración del lapso o intervalo de tiempo de contacto, hay que tener en cuenta que existen valores mínimos de concentración y de tiempo, por bajo de los cuales el procedimiento de esta invención se hace impracticable. Así, hay que usar una concentración mínima de alúmina activada de alrededor de 0,1% en peso del éter polifenílico a tratar. Puesto que, como se ha dicho antes, los beneficios obtenidos son afectados por el tamaño de las partículas de alúmina y por la temperatura, la duración del tiempo de contacto variará según las alteraciones en estas variables; pero hay que utilizar un tiempo mínimo de contacto del orden de 15 a 30 minutos. En general, basta con tiempos del orden de 1 a 3 horas para la mayoría de las condiciones de tratamiento. Además, dentro de los límites arriba indicados, se obtiene una apreciable mejora en el color, y en la estabilidad del color, de los éteres polifenílicos.

Las temperaturas a las cuales se lleva a cabo el procedimiento de esta invención puede variar entre unos 20°C y alrededor de 225°C., o más. La elección de una temperatura en particular dependerá, por ejemplo, de los elementos de que se disponga, del tamaño de partículas de la alúmina utilizada, y de las características de viscosidad



del éter polifenílico que se esté tratando.

Al llevar a cabo el procedimiento de esta invención, la puesta en contacto de un éter polifenílico con la alúmina activada puede efectuarse por medios ya conocidos en la técnica para poner en contacto sólidos y líquidos; por ejemplo, poniendo en agitación una mezcla de éter polifenílico solo, o en un disolvente, y alúmina; o bien haciendo pasar el éter polifenílico a través de una columna de relleno de alúmina. Cuando así convenga, como en el caso de los éteres polifenílicos que se hallan en estado sólido a las temperaturas de tratamiento deseadas, los éteres bien pueden ser fundidos o disueltos en un hidrocarburo como el benceno, tolueno o xileno, para tratarlos con la alúmina.

A continuación se da algún ejemplo de la aplicación del procedimiento de esta invención a un particular éter polifenílico.

#### Ejemplo I

En un frasco de 1000 ml. se introdujeron 500 g. de una mezcla de éteres polifenílicos de 5 anillos, compuesta aproximadamente, en peso, de un 65% de m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno, 30% de m-[m-fenoxifenoxi)(p-fenoxifenoxi)]benceno, y 5% de m-bis(p-fenoxifenoxi)-benceno, con 2,5% en peso de alúmina activada (tamaño 0,595-1,190 de tamaño de abertura de tamiz). La mezcla resultante fué agitada durante varias horas, manteniendo al mismo tiempo la mezcla de éteres a unos 150°C. A continuación, el éter tratado se filtró para separar la alúmina.

Uno de los principales métodos, a escala de



producción, utilizados para evaluar la estabilidad a la oxidación de un lubricante, es el procedimiento de la norma MIL-L-9326A, basado en la especificación federal de ensayos 791, método 5308.2, con arreglo al cual el lubricante a ensayar es calentado a una determinada temperatura, en presencia de ciertos metales y oxígeno, determinándose el aumento de la viscosidad del lubricante. Además puede obtenerse información acerca de la corrosividad del lubricante para con los metales. A fin de poner de manifiesto la eficacia del procedimiento de esta invención en la mejora de la estabilidad a la oxidación y en la reducción de corrosividad de los éteres polifenílicos, se tomaron una muestra de la composición de éteres polifenílicos tratada según el ejemplo I, y una muestra sin tratar, y se ensayaron conforme al procedimiento de la norma MIL-L-9326A, salvo en que la temperatura del lubricante se mantuvo a 315°C., en lugar de a 260°C. Las muestras metálicas utilizadas fueron, como se indica en dicho procedimiento, de acero, cobre, plata, titanio, aleación de magnesio y aleación de aluminio. Ahora bien, sólo se dan los resultados con la aleación de magnesio, el cobre y la plata, ya que las composiciones ensayadas no produjeron esencialmente efecto alguno sobre el acero, el titanio y la aleación de aluminio. Los resultados observados al utilizar el procedimiento arriba descrito se registran en la tabla I que sigue. También se efectuaron mediciones de viscosidad, con arreglo al método D-445-53T de la ASTM, utilizando un viscosímetro de Ostwald modificado por Cannon-Fenske. El aumento porcentual de viscosidad se determinó midiendo la viscosidad de las muestras antes y después del ensayo, dividiendo la diferencia entre ambas por la viscosidad primitiva y multi-



plicando por 100 el cociente. La corrosividad para con los metales se determinó pasando unas muestras de metal, de tamaño ya conocido, antes y después del ensayo.

TABLA I  
EFECTO DEL TRATAMIENTO

5

	Aumento de viscosidad, (%)		Ataque al metal (mg/cm).		
	a 37,8°C	a 98,9°C	Mg	Cu	Ag
Muestra sin tratar	92	35	0,67	-0,04	0,73
Muestra tratada	28	11	0,10	-0,17	0,35

10

15

20

25

Como antes se ha dicho, ha sido descubierto que la alúmina basta o gruesa da una mayor mejora, en las propiedades de los éteres polifenílicos, que la alúmina fina. Mediante un análisis estadístico de diversos experimentos, se determinó una indicación de los beneficios relativos a esperar de la puesta en contacto de éteres polifenílicos con alúmina de diversos tamaños, con arreglo al procedimiento de esta invención. Estos beneficios relativos pueden apreciarse por referencia a la tabla II que se da a continuación, donde se reflejan los aumentos porcentuales de viscosidad (determinados mediante la modificación del procedimiento de la norma MIL-L-9326A arriba descrito) obtenidos por tratamiento de un éter polifenílico con alúmina de diversos tamaños, a 120°C., durante el mismo tiempo y con igual concentración de alúmina.

300122



TABLA II

EFFECTO DEL TAMAÑO DE LA ALUMINA EN LA ESTABILIDAD A  
OXIDACION

5 a	Tamaño de malla del tamiz (mm)	Aumento de viscosidad (%)	
		a 37,8°C	a 98,9°C
	1,190-0,595	24	9
	0,595-0,297	34	13,5
	0,297-0,149	41	15,7
10	0,149-0,044	41	16,0

15 La mejora de la estabilidad a la oxidación de los éteres polifenilicos tratados conforme al procedimiento de esta invención, utilizando la alúmina basta preferida a mayores temperaturas, viene apoyada por los datos de la tabla III que sigue, datos que muestran los aumentos de viscosidad medidos, resultantes de tratar la mezcla de éteres utilizada en el ejemplo I a diversas temperaturas, empleando alúmina de un tamaño de partículas correspondiente a tamices de 20 1,190 a 0,595 mm. de apertura de malla, con una concentración de 10% en peso.

TABLA III

25 EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL TRATAMIENTO CON ALUMINA BASTA

Temperatura de tratamiento (°C.)	Aumento de viscosidad (%)	
	a 37,8°C.	a 98,9°C.
60	38	13
90	31	11
120	24	10
150	22	9
180	21	9

300122



La práctica del presente invento, en la cual se hace pasar un éter polifenílico por una columna de relleno de alúmina se presenta e ilustra en el siguiente ejemplo.

5

Ejemplo II

A una vasija receptora capaz de resistir presiones subatmosféricas se le adaptó una columna de vidrio de 10 cm por 46 cm que contenía, a partir del fondo, una capa de 0,64 cm de un agente auxiliar de filtro y una capa de 30,5 cm de alúmina activada. A través de la columna se hizo pasar m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno, a unos 50°-60°C., de un aspecto turbio y amarillo, al tiempo que se mantenía un grado de vacío en la vasija receptora. Al terminar este tratamiento, el m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno estaba claro y casi incoloro.

10

15

Como alternativa, puede mezclarse la alúmina con otros materiales tales como un agente auxiliar de filtro, carbón vegetal y tierra de attapulgus.

20

Si bien esta invención se ha descrito con respecto a varios ejemplos y formas específicas de realización, se sobrentiende que la invención no está limitada a tales ejemplos y formas, sino que puede ponerse en práctica de diverso modo, dentro del ámbito definido por las reivindicaciones que siguen.

25

- N O T A -

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 siguientes:

30

300122



1.- Un procedimiento para tratar un éter polifenílico que comprende el ponerlo en contacto con alúmina.

5 e 2. Un procedimiento para tratar un eter polifenílico que comprende el ponerlo en contacto con alúmina de gránulos entre aproximadamente 3 mm y aproximadamente 44 micras.

10 3. Un procedimiento para tratar un éter polifenílico que comprende el ponerlo en contacto con alúmina de gránulos entre aproximadamente 1.190 y 149 micras.

4. Un procedimiento para tratar un éter polifenílico que comprende el ponerlo en contacto con alúmina de gránulos entre aproximadamente 1.190 y 595 micras.

15 5. Un procedimiento para tratar un éter polifenílico que comprende el ponerlo en contacto con alúmina de gránulos entre aproximadamente 1.190 y 595 micras a una temperatura desde aproximadamente 60°C. hasta aproximadamente 150°C.

20 6. Un procedimiento de acuerdo con el punto 4 en que el éter polifenílico es m-(m-fenoxifenoxi)benceno.

7. Un procedimiento de acuerdo con el punto 5 en que el éter polifenílico es m-(m-fenoxifenoxi)benceno.

8. Un procedimiento de acuerdo con el punto 4 en que el éter polifenílico es éter bis(m-fenoxifenílico).

25 9. Un procedimiento de acuerdo con el punto 5 en que el éter polifenílico es éter bis(m-fenoxifenílico).

10. Un procedimiento de acuerdo con el punto 4 en que el éter polifenílico es éter bis[m-(m-fenoxifenoxi)fenílico].

30 11. Un procedimiento de acuerdo con el punto

300122



5 en que el éter polifenílico es éter bis[m-(m-fenoxife-  
noxi)fenílico].

5 12. Un procedimiento de acuerdo con el punto  
4 en que el éter polifenílico es una mezcla de éteres po-  
lifenílicos compuesta, en peso, de aproximadamente 65% de  
m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno, 30% de m-[m-(m-fenoxifenoxi)  
(p-fenoxifenoxi)]benceno y 5% de m-bis(p-fenoxifenoxi)ben-  
ceno.

10 13. Un procedimiento de acuerdo con los pun-  
tos 5 en que el éter polifenílico es una mezcla de éter  
polifenílico compuesta, en peso, de aproximadamente 75%  
de m-(m-fenoxifenoxi)benceno, 30% de m-[m-(m-fenoxifenoxi)  
(p-fenoxifenoxi)]benceno y 5% de m-bis(p-fenoxifenoxi)ben-  
ceno.

15 14. Un procedimiento para tratar un éter  
polifenílico que comprende el ponerlo en contacto con alú-  
mina.

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

20 Esta Memoria consta de dieciseis hojas es-  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 JUN 1964

P.A.

Alberto de Elizalde  
Por Poderes

300122

f. b. *mm on*