

342.322

342328 26



PATENTE DE INVENCION

MD. SB. 13354/BB. 9357.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE FLUIDOS FUNCIONALES".

Solicitante MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente en 800 North Lindbergh Boulevard, Saint Louis, Missouri, 63166. EE.UU. de A.

La presente invención se refiere a nuevos compuestos fenoxi- y tiofenoxi-azobencénicos, a composiciones de fluidos funcionales de estabilidad a la corrosión mejorada, y más particularmente a composiciones que comprenden un fluido funcional y una canti-

5.



- 2 -
34232826 JUN 96

dad estabilizadora de un compuesto azúxico.

- Muchos tipos diferentes de materiales se utilizan como flúidos funcionales, y los flúidos funcionales se emplean en diferentes tipos de aplicaciones. Estos flúidos se utilizan para enfriar dispositivos electrónicos, para enfriar reactores atómicos, como flúidos para bombas de difusión, como lubricantes sintéticos, flúidos amortiguadores, bases para lubricantes, flúidos para transmisión de fuerza (flúidos hidráulicos), flúidos de termotransferencia, desmoldantes en la extrusión de metales, y medios filtrantes en sistemas de acondicionamiento de aire. Dada la gran variedad de aplicaciones, y las condiciones variantes en las que se utilizan los flúidos funcionales, las propiedades que deba tener un buen flúido funcional varían necesariamente según la aplicación particular a la cual éste está destinado, ya que cada aplicación individual requiere un flúido funcional con una clase específica de propiedades.
- 5.
- 10.
- 15.

- De las aplicaciones arriba mencionadas, la más difícil, por los problemas que se presentan, es probablemente el empleo de los flúidos funcionales como lubricantes, particularmente como lubricantes para motores de propulsión a chorro. A medida que las temperaturas de trabajo de los lubricantes iban en aumento, era cada vez más difícil encontrar lubricantes que funcionasen adecuadamente a esas temperaturas elevadas durante un tiempo satisfactorio. Las exigencias que debe satisfacer un lubricante para motor de propulsión a chorro son las siguientes: el flúido debe tener estabilidad a alta y a baja temperatura, resistencia a la formación de espuma, una buena
- 20.
- 25.
- 30.

-342328



1967

- estabilidad durante su almacenaje, y no debe ser corrosivo para las piezas metálicas con que entra en contacto. Además, estos flúidos deben tener adecuadas propiedades de viscosidad con relación a la temperatura, y una lubricidad satisfactoria: quiere decir que los lubricantes no deben ser demasiado flúidos a las temperaturas muy elevadas que experimentan, ni deben ser demasiado espesos a temperaturas más bajas, y a la vez deben tener lubricidad en toda esa gama de temperaturas.
5. Los lubricantes tampoco deben formar depósitos que puedan estorbar el funcionamiento correcto del motor de propulsión a chorro.
10. A medida que aumenta la velocidad y la altitud a la cual vuelan los aviones a chorro, aumentan también los problemas de lubricación en razón de las mayores temperaturas de trabajo y las mayores presiones sobre los cojinetes ejercidas por el mayor empuje necesario para alcanzar esas velocidades y altitudes. Al aumentar la severidad de las condiciones de servicio se acorta la vida útil del flúido funcional, principalmente por su deficiente estabilidad a la corrosión a temperaturas superiores a 260°C. Por lo general, cuando aumentan las exigencias de trabajo de un motor de propulsión a chorro aumenta la temperatura del motor y se presentan temperaturas del lubricante del orden de 315,5°C y más.
15. La vida de un lubricante puede ser definida sobre la base de muchos criterios, tales como el grado de su aumento de viscosidad, el grado de su corrosividad para superficies metálicas, en contacto con el lubri -
- 20.
- 25.
- 30.



1967

- cante, y el grado de su formación de depósitos. Las personas prácticas en la materia han descubierto muchas maneras de mejorar los lubricantes y demorar o impedir así los defectos que acortan su vida útil. Así, se acostumbra generalmente agregar a los lubricantes pequeñas cantidades de otros materiales, o aditivos, a fin de influir sobre una o más de las propiedades del lubricante de base. Sin embargo, es difícil, especialmente cuando aumentan las temperaturas de trabajo, encontrar aditivos que den el resultado deseado sin traer consigo otros problemas, tales como una corrosión acentuada del motor o depósitos en el mismo.
- 5.
- 10.

- De las precedentes características de temperatura de un motor de propulsión a chorro se desprende que un fluido funcional puede ser expuesto a temperaturas de hasta 315,5°C y más, con la consiguiente degradación corrosiva y térmica del lubricante. La estabilización de los lubricantes a esas temperaturas de trabajo tan elevadas, mediante el uso de aditivos, presenta un problema sumamente complejo y difícil ya que los anticorrosivos que se han utilizado en composiciones de aceite lubricante, tales como derivados fenólicos y amínicos, se descomponen a esas temperaturas elevadas y producen así depósitos y sedimentos. Además, a temperaturas elevadas estos productos de descomposición pueden promover la oxidación, sometiendo así al lubricante a un mayor régimen de degradación corrosiva. De ahí que un requisito fundamental de un lubricante que ha de ser empleado a temperaturas elevadas es que su anticorrosivo cumpla su función deseada sin formar sedimentos ni depósitos. Es, pues,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

342328 - 5 -



26 JUN 1967

particularmente importante que un fluido funcional tenga una resistencia mejorada a la oxidación sin formar depósitos ni sedimentos, en los muchos sistemas y aplicaciones funcionales de estos fluidos, arriba descritas.

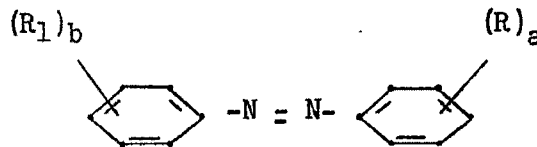
5.

Se ha descubierto ahora que la estabilidad corrosiva y, por ende, la vida útil de fluidos funcionales puede ser mejorada, respectivamente alargada, considerablemente, aun en las condiciones tan exigentes de los motores de propulsión a chorro y otros dispositivos que trabajan a temperaturas del orden de 315,5°C y más, si a los fluidos funcionales se agrega un compuesto azoico, elegido de entre

10.

(A) un compuesto representado por la estructura

15.



20.

donde 'a' y 'b' son números enteros que tienen un valor de 0 a 5; R y R₁ se eligen cada cual de entre el grupo consistente en alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, amino, amino sustituido, ciano, nitro, halógeno, sulfónico, carboxilo, carboalcoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, fenilmercapto, fenilmercapto sustituido, alcoxi e hidroxilo; y cuando 'a' o 'b' tienen un valor de 2 a 5, cualesquiera dos de R o R₁ que estén ligados a átomos de carbono adyacentes en el anillo fenilénico, pueden formar juntos un anillo carbocíclico o carbocíclico sustituido; y

25.

30.

(B) mezclas de los mismos.



Los flúidos funcionales, a los que se agrega un compuesto azoico para proveer las composiciones de la presente invención, que en adelante se llamarán 'materiales básicos', incluyen sin limitarse a ellos, éteres polifenílicos, tioéteres polifenílicos, éteres-tioéteres polifenílicos mixtos, fenoxibifenilos, fenilmercaptobifenilos, fenoxibifenilos-fenilmercaptobifenilos mixtos, y mezclas de los mismos. El alcance de la presente invención contempla también el reemplazo total o parcial, de los grupos fenilo y fenileno en los susodichos materiales básicos, con un grupo heterocíclico tal como tiofeno y pirideno.

Si bien la incorporación de cualquier elemento extraño con un material básico puede modificar las propiedades de un flúido funcional, la concentración de un compuesto azoico en el material básico se ajusta en términos del sistema particular y del material básico utilizando en ese sistema, de modo de proveer composiciones de flúidos funcionales de la presente invención que contienen un compuesto azoico agregado en cantidades suficiente para mejorar la estabilidad a la corrosión del material básico sin afectar adversamente sus propiedades críticas. En términos generales, se prefiere agregar el compuesto azoico a los susodichos materiales básicos a razón de aproximadamente un 0,001 hasta aproximadamente un 10 por ciento en peso, y con más preferencia de aproximadamente un 0,05 hasta aproximadamente un 5 por ciento en peso.

Por lo tanto, el alcance de la presente invención abarca composiciones que comprenden un material bá-

342328 - 7 -



1964

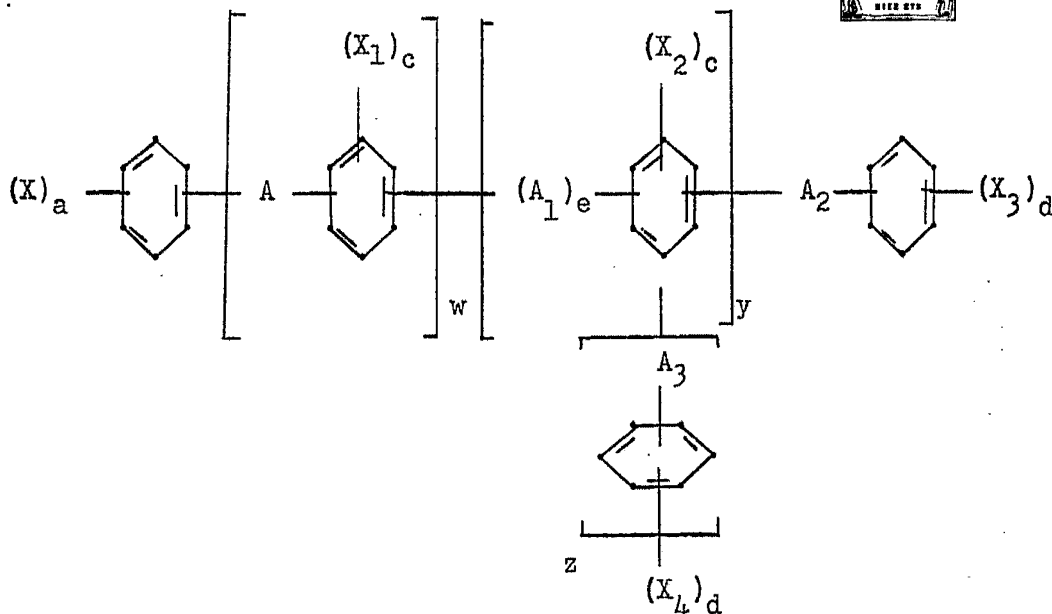
- sico y una cantidad estabilizadora de un compuesto azoico, quiere decir que al material básico se agrega un compuesto azoico a un nivel de concentración suficiente para mejorar la estabilidad a la corrosión del material.
5. básico. Las composiciones de flúidos funcionales de la presente invención pueden ser preparadas de cualquier manera conocida por las personas prácticas en la materia, para la incorporación de un aditivo con un material básico, por ejemplo por adición de un compuesto azoico al
10. material básico con agitación hasta obtener una composición flúida homogénea.

- Ejemplos típicos de compuestos azoicos son el azobenceno, el azoditolueno, el 4-dimetilamino azobenceno, el 2,2'-difenoxi azobenceno, el 4-fenil azobenceno,
15. el 3,3'-difenoxi azobenceno, el 4-amino azobenceno, el 4-N-fenilamino azobenceno, el 4,4'-difenoxi azobenceno, el 2,2'-difenilmercapto azobenceno, el 3,3'-difenilmercapto azobenceno, el 4,4'-difenilmercapto azobenceno , el 4,4'-dimetoxi azobenceno, el 3,3'-difenil azobenceno,
20. el 3-fenil azobenceno, el 3,3'-alfa-cumil azobenceno, el 2,2'-azonaftaleno, el 3,3'-trifluormetil azobenceno, el 2,2'-trifluormetil azobenceno, el 4-ciano azobenceno, el 4-nitro azobenceno, el 4,4'-dibromo azobenceno, el 4-bromo azobenceno, el ácido m,m'-azobenceno dicarboxílico,
25. el ácido m-azobenceno carboxílico, el ácido m,m'-azobenceno sulfónico, el ácido m-azobenceno sulfónico, y mezclas de los mismos.

- Ejemplos típicos de materiales básicos convenientes para los fines de la presente invención están
30. representados por la estructura



26 JUL 1960



15. donde A, A₁, A₂ y A₃ son cada cual un calcógeno que tiene un número atómico de 8 a 16; X, X₁, X₂, X₃ y X₄ se eligen cada cual de entre el grupo consistente en hidrógeno, alquilo, haloalquilo, halógeno, fenilo, alcariilo, hidroxilo, alcoxilo, aralquilo y aralquilo substituído; 'w', 'y' y 'z' son números enteros que tienen cada cual un valor de 0 a 8; 'c' es un número entero que tiene un valor de 1 a 4; 'd' es un número entero que tiene un valor de 1 a 5; y 'e' es un número entero que tiene un valor de 0 a 1; a condición que, cuando 'e' es 0, 'y' puede tener un valor de 1 a 2. Ejemplos típicos de estos materiales básicos son los éteres o-, m- y p-polifenílicos con 2 hasta 7 anillos, y mezclas de los mismos, los tioéteres polifenílicos y mezclas de los mismos, los compuestos de éteres-tioéteres polifenílicos mixtos, en que al menos uno de los calcógenos representados por A, A₁, A₂ y A₃ es disímil con respecto a cualquier otro de los calcógenos, los fenoxibifenilos, los fenilmercaptobifenilos,
- 20.
- 25.
- 30.



- los fenoxibigenilos-fenilmercaptobifenilos mixtos, y mezclas de los mismos. El alcance de la presente invención comprende también el reemplazo total o parcial de los grupos fenilo y fenileno en los susodichos materiales básicos, con un grupo heterocíclico tal como tiofeno o piridano.
- 5.
- Ejemplos típicos de éteres polifenílicos, es decir, cuando A, A₁, A₂ y A₃ son oxígeno y 'e' tiene un valor de 1, son los que tienen todos sus enlaces éter en la posición 'meta', ya que los éteres que tienen todos sus enlaces en la posición 'meta' son los que mejor se prestan para muchas aplicaciones, porque son líquidos en una gama extensa de temperaturas y tienen un alto grado de estabilidad térmica. Pero también se pueden emplear
- 10.
- mezclas de los éteres polifenílicos, es decir mezclas de isómeros o mezclas de éteres homólogos, para obtener ciertas propiedades, por ejemplo puntos de solidificación más bajos. Ejemplos de los éteres polifenílicos contemplados son los bis(fenoxifenil)éteres, por ejemplo el bis(m-fenoxifenil)éter; los bis(fenoxifenoxi)bencenos, por ejemplo el m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno, el m-bis(p-fenoxifenoxi)benceno, el o-bis(o-fenoxifenoxibenceno); los bis(fenoxifenoxifenil)-éteres, por ejemplo el bis[m-(m-fenoxifenoxi)fenil] éter, el bis[p-(p-fenoxifenoxi)fenil] éter, el m-[(m-fenoxifenoxi) (o-fenoxifenoxi)] éter; y los bis(fenoxifenoxifenoxi)bencenos, por ejemplo el m-bis[m-(m-fenoxifenoxi)fenoxi] benceno, el p-bis[p-(m-fenoxifenoxi)fenoxi] benceno, el m-bis[m-(p-fenoxifenoxi)fenoxi] benceno, y el 1,3,4-trifenoxibenceno.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- También se contempla el empleo de mezclas de los éteres

- polifenílicos. Por ejemplo, mezclas de éteres polifenílicos en que los anillos fenileno no terminales (es decir, los anillos encerrados entre paréntesis en la precedente representación estructural de los éteres polifenílicos contemplados) están enlazados por medio de átomos de oxígeno en las posiciones "meta" y "para", son particularmente convenientes como lubricantes, porque estas mezclas tienen puntos de solidificación más bajos y proveen así composiciones que son líquidas en una gama de temperaturas más amplia. Entre las mezclas que tienen solamente enlaces 'meta' y 'para', una mezcla de éteres polifenílicos preferida de la presente invención es la mezcla de éteres polifenílicos de 5 anillos, cuyos anillos fenilénicos no terminales están enlazados por átomos de oxígeno en las posiciones 'meta' y 'para' y que se componen, en peso, de aproximadamente un 65 por ciento de m-bis(m-fenoxi-fenoxi)benceno, un 30 por ciento de m-[(m'-fenoxifenoxi) (p-fenoxi-fenoxi)] benceno, y un 5 por ciento de m-bis(p-fenoxi-fenoxi)benceno. Tal mezcla se solidifica a -23°C aproximadamente, mientras que sus componentes se solidifican individualmente a temperaturas superiores a la temperatura ambiente normal.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Ejemplos de éteres polifenílicos substituídos son el 1-(p-metilfenoxi)-4-fenoxibenceno, el 2,4-difenoxi-1-metilbenceno, el bis[p-(p-metilfenoxi)fenil] éter, el bis[p-(p-terbutilfenoxi)fenil] éter, y mezclas de los mismos.
- 25.

- Ejemplos típicos de compuestos fenoxibifenílicos, es decir cuando 'e' tiene un valor de 0 y A, A₁, A₂ y A₃ son oxígeno, son el 3,3'-difenoxibifenilo, el 3,2'-dife-
- 30.

342328

- 11 -



- noxibifenilo, el 3,4'-difenoxibifenilo, el 3,4-difeno-
bifenilo, el orto- el meta- y el para-fenoxibifenilo, y
los fenoxibifenilos tri- y tetrasustituídos. También
se contempla el empleo de mezclas de los susodichos fe-
5. noxibifenilos como materiales básicos, por ejemplo mez-
clas conteniendo un 1 hasta un 25 por ciento de un mono-
fenoxibifenilo, un 25 hasta un 75 por ciento de un dife-
noxibifenilo que tienen por lo menos un grupo fenoxi en
la posición 'meta' con respecto al núcleo bifenílico, y
10. un 1 hasta un 40 por ciento de un fenoxibifenilo tri- y/o
tetra-sustituído.

- Ejemplos típicos de tioéteres polifenílicos, es
decir cuando A, A₁, A₂ y A₃ son azufre y 'e' tiene un
valor de 1, son el o-bis(fenilmercapto)benceno), el m-
15. bis(fenilmercapto)-benceno, el sulfuro de bis(m-fenil-
mercaptofenilo, el sulfuro de m-fenilmercaptofenil-p-
fenilmercaptofenilo, los trisfenilmercaptobencenos, ta-
les como el 1,2,4-trisfenilmercaptobenceno, el m-bis(p-
fenilmercaptofenilmercapto)benceno, el m-bis(m-fenil -
20. mercaptofenilmercapto)benceno, el sulfuro de bis[m-(m-
fenilmercaptofenilmercapto)fenilo] , el m-(m-clorofenil-
mercapto)-m-fenilmercaptobenceno, el sulfuro de m-cloro-
difenilo, el sulfuro de bis(o-fenilmercaptofenilo), el
m-bis(m-fenilmercaptofenilmercapto)benceno, el 1,2,3 -
25. tris(fenilmercapto)benceno, el o-bis(o-fenilmercaptofe-
nilmercapto)benceno, el m-bis(p-fenilmercaptofenilmercap-
to)benceno, y mezclas de los mismos.

- Ejemplos típicos de fenilmercaptobifenilos, es
decir cuando 'e' tiene un valor de 0 y A, A₁, A₂ y A₃
30. son azufre, son el 3,3'-bis(fenilmercapto)bifenilo, el



orto-, el meta- y el para-fenilmercaptobifenilo, el 3,4-fenilmercaptobifenilo, el 3,2'-difenilmercaptobifenilo, el m-cloro-fenilmercapto-3'-fenilmercaptobifenilo, y mezclas de los mismos.

5. Ejemplos típicos de éteres-tioéteres polifenílicos mixtos, es decir cuando 'e' tiene un valor de 1 y por lo menos uno de los calcógenos representados por A, A₁, A₂ y A₃ es disímil con respecto a cualquier otro calcógeno, son el 1-fenilmercapto-2,3-bis(fenoxi)benceno,
10. el sulfuro de 2-fenilmercapto-4'-fenoxidifenilo, el sulfuro de 2-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo, el éter 2,2'-bis(fenilmercapto)difenílico, el éter 3,4'-bis(m-tolilmercapto)difenílico, el éter 3,3'-bis(xililmercapto)difenílico, el éter 3,4'-bis(m-isopropilfenilmercapto)difenílico,
15. el éter 3,4'-bis(p-terbutilfenilmercapto)difenílico, el éter 3,3'-bis(m-clorofenilmercapto)-difenílico, el éter 3,3'-bis(m-trifluorometilfenilmercapto)-difenílico, el éter 3,4'-bis(m-perfluorobutilfenilmercapto)-difenílico, el sulfuro de 2-m-toliloxi-2'-fenilmercaptodifenilo, el éter m-fenilmercaptodifenílico, el éter
20. 3,3'-bis(fenilmercapto)difenílico, el sulfuro de 3,3'-bis(fenoxi)difenilo, el sulfuro de 3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo, el éter 3-fenilmercapto-3'-fenoxidifenílico, el éter 3,4'-bis(fenilmercapto)difenílico, el m-
25. bis(m-fenilmercaptofenoxi)benceno, el éter 3-fenilmercapto-3'-(m-fenilmercaptofenilmercapto)difenílico, y mezclas de los mismos.

- Ejemplos típicos de un fenoxi-tiofenoxibifenilo mixto, es decir cuando 'e' tiene un valor de 0 y uno de los calcógenos representados por A, A₁, A₂ y A₃ es disí-
- 30.

342328 - 13 -



mil con respecto a cualquier otro calcógeno, son el fenilmercaptofenoxibifenilo, el o-fenilmercaptofenil-m-fenoxifenoxibifenilo, y mezclas de los mismos.

- El alcance de la presente invención comprende también la combinación de los susodichos materiales básicos, para proveer mezclas de dos o más de ellos. Una mezcla típica de un tioéter polifenílico y un éter-tioéter polifenílico mixto contiene, en peso, aproximadamente un 45 hasta aproximadamente un 55 por ciento de sulfuro de m-fenoxifenil m-fenilmercaptofenilo, aproximadamente un 25 hasta aproximadamente un 35 por ciento de sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo) y aproximadamente un 18 hasta aproximadamente un 25 por ciento de sulfuro de bis(m-fenoxifenilo). Mezclas particularmente útiles son las que contienen las susodichas mezclas y m-bis(fenilmercapto)benceno en proporciones ponderales aproximadamente iguales. Ejemplos típicos de mezclas que contienen tioéteres polifenílicos, un éter-tioéter polifenílico mixto, y éteres polifenílicos halogenados, que son convenientes como lubricantes en condiciones de alta temperatura, son los siguientes:

	<u>porcenta- je en pe- so.</u>
(1) m-bis(fenilmercapto)benceno	50
sulfuro de m-fenoxifenil-m-fenilmercaptofenilo	25
sulfuro de bis(m-fenoxifenilo)	11
sulfuro de bis(m-fenilmercaptofenilo)	<u>14</u>
	100
(2) m-bis(fenilmercapto)benceno	50
m-fenoxi-m-fenilmercaptobenceno	25
o-bis(fenilmercapto)benceno	<u>25</u>
	100

342328



26 JUN 1967
porcentaje
en peso.

(3) m-(m-clorofenilmercapto)-m-fenilmercaptobenceno	46
m-bis(fenilmercapto)benceno	31
m-fenoxi-m-fenilmercaptobenceno	15
sulfuro m-clorodifenílico	$\frac{8}{100}$

10. Para proveer las composiciones de la presente invención se contempla también el empleo de cualquiera de los materiales básicos arriba descriptos, o mezclas de los mismos, en mezcla con los aditivos de la presente invención.

El siguiente ejemplo no limitativo ilustra la preparación de un compuesto azoico de la presente invención.

Ejemplo 1.

15. En un recipiente de reacción de dos litros, provisto de un agitador, un embudo de adición y un condensador de reflujo, se introdujeron 90 g de cinc pulverulento, 120 g de una solución consistente en hidróxido potásico al 50 por ciento en agua, y 600 ml de etanol.
20. Luego se introdujeron en el recipiente 48 g de m-fenoxinitrobenceno durante un período de aproximadamente 30 minutos. La mezcla se calentó hasta temperatura de reflujo del etanol, y la reacción se hizo continuar durante ocho horas más. La mezcla de reacción se filtró para
25. separar el cinc pulverulento, y el 3,3'-difenoxiazobenceno se cristalizó al enfriarse la solución etanólica. Se lo recrystalizó en una mezcla de acetona-etanol. El 3,3'-difenoxiazobenceno tenía el siguiente análisis: carbono, 78,1%; hidrógeno, 4,83%, nitrógeno, 7,60%.
30. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 se pue-



5. den preparar otros compuestos fenoxiazóicos y tiofenoxiazóicos de la presente invención. Así, el 3,3'-ditiofenoxi azobenceno se prepara por reducción del m-tiofenoxi nitrobenceno. Además, el 3,3'-(m-fenoxifenoxi)azobenceno puede ser preparado por reducción del 3-(m-fenoxifenoxi)nitrobenceno.

10. El compuesto azoico de este ejemplo y dos compuestos azoicos más se mezclaron para formar materiales básicos a fin de evaluar la estabilidad a la corrosión de las composiciones resultantes de flúidos funcionales.

15. El método principal, empleado en escala de laboratorio para evaluar la estabilidad a la corrosión de un lubricante, es el procedimiento descrito en el "Federal Test Method", Norma n° 791, Método n° 5308, según el cual el lubricante a ensayar se calienta a una temperatura especificada en presencia de ciertos metales y oxígeno, y se determina el aumento de la viscosidad del lubricante. Además se puede obtener también información sobre la corrosividad de un lubricante para metales, y el grado de formación de depósitos y sedimentos.

20. Varias composiciones de flúidos funcionales conteniendo un compuesto azoico se ensayaron de acuerdo con el susodicho procedimiento, excepto que la temperatura se mantuvo a 343,3°C en lugar de 260°C; los metales empleados era, como lo especifica dicho procedimiento, acero, cobre, plata, titanio, aleación de magnesio y aleación de aluminio. La viscosidad del flúido, antes y después del ensayo, se determinó a 37,8°C.

25. En la tabla I, la estabilización porcentual se determina mediante la fórmula siguiente:

30.

$$\text{estabilización porcentual} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100$$

5. donde V_1 es el aumento porcentual de la viscosidad del material básico solo, después de un tiempo de prueba de 24 horas a $343,3^\circ\text{C}$; V_2 es el aumento porcentual de la viscosidad del material básico conteniendo el compuesto azoico, después de 24 horas a $343,3^\circ\text{C}$.

El material básico empleado en la tabla I era una mezcla de éteres polifenílicos de 5 anillos.

TABLA I.

ej. n°	estabilizador	concentración en % en peso	aumento de viscosidad a $37,8^\circ\text{C}$, %	estabilización porcentual
2	ninguno	0,00	270	0
3	azobenceno	0,10	100	63
4	azobenceno	1,00	86	68
5	4,4'-dibromoazobenceno	1,00	108	60
6	2,2'-difenoiazobenceno	1,00	121	55,5
7	3,3'-difenoiazobenceno	0,90	195	35
8	2,6-diterbutil-p-cresol	0,64	400 ^a	-45 ^b
9	m,m'-fenoxifenoxi-fenol	0,90	300 ^c	-35 ^b

25. ^a aumento de la viscosidad después de 18 horas
^b el signo 'menos' (-) significa que el aditivo es prooxidante
^c aumento de la viscosidad después de 21 horas

30. Se realizó una prueba con cojinetes, de acuerdo con una modificación de la prueba MIL-L-27502. Se empleó un cojinete ERDCO, y el tiempo de la prueba era de 100



horas. Las condiciones de prueba para el ejemplo 8 eran una temperatura del cojinete de 315,5°C, una temperatura de 315,5°C del lubricante mismo, y una temperatura ambiental del lubricante de 287,7°C. Las condiciones de prueba para el ejemplo 9 eran las mismas que para el ejemplo 8, excepto que la temperatura del cojinete era de 343,3°C. El material básico empleado en la tabla II era una mezcla de éteres polifenílicos de 5 anillos.

El estabilizador empleado era 3,3'-difenoxiazobenceno.

TABLA II

ej. n°	concentración en porcentaje en peso	clasificación general	viscosidad final en cs, a 37,8°C
8	0,00	79,3	20.000 ^d
9	0,93	59,4	1.575 ^e

^d prueba terminada, y viscosidad determinada después de 62,5 horas

^e viscosidad determinada después de 100 horas.

De las tablas I y II se desprende claramente que la incorporación de un compuesto azoico de la presente invención con un material básico proporciona una composición de fluido funcional que tiene un alto grado de resistencia contra la degradación corrosiva y, por ende, una vida útil considerablemente alargada. En cuanto a esta mayor vida útil, se ha observado que el procedimiento de prueba arriba descripto concuerda muy bien con los resultados obtenidos en pruebas con cojinetes de turbinas de gas de aviones en escala natural, y en condiciones de uso real. Se ha observado que la magnitud del cambio en la viscosidad a 37,8°C, medida



- mediante el procedimiento de ensayo, es representativa del alargamiento de la vida útil que se puede obtener en condiciones reales. Así, por ejemplo, la viscosidad de una composición conteniendo un compuesto azoico de la presente invención aumentó aproximadamente tres veces menos que la viscosidad del material básico en el mismo período de tiempo. Igualmente significantes son los resultados obtenidos en comparación con los anticorrosivos del tipo fenólico, empleados en la técnica anterior para inhibir la degradación corrosiva de sustancias orgánicas.
5. Los resultados consignados en la tabla I, con respecto a estos anticorrosivos fenólicos, demuestran que el régimen de oxidación de una composición que los incorpora es mayor que el del material básico solo. Este mayor régimen de oxidación con los anticorrosivos fenólicos demuestra
10. que un compuesto puede actuar como prooxidante en sistemas que trabajan a alta temperatura. Igualmente importantes son los resultados consignados en la tabla II, dado que la prueba con el cojinete concuerda muy bien con el comportamiento del lubricante en turbina de gas reales, en la medición de la clasificación general de los depósitos y de los cambios en la viscosidad, que son de esperar en el uso real. Así, la prueba con el material básico solo tenía que terminar al término de 62,5 horas, con
15. un aumento substancial de la viscosidad. Las composiciones de la invención, en cambio, mantenían la relación requerida entre la temperatura y la viscosidad, sin espesarse demasiado durante su uso prolongado, manteniendo así una lubricación adecuada de las partes mecánicas en contacto con el fluido.
- 20.
- 25.
- 30.

342328¹⁸-7



26 JUN 1957

- De las tablas I y II se desprende además, de una manera significativa, que aun a concentraciones bajas los compuestos azoicos son eficaces para controlar la degradación corrosiva del material básico, como lo demuestra el grado de estabilización de las composiciones de la presente invención. La estabilización del material básico es particularmente importante en muchos empleos de los flúidos funcionales, dado que permite mantener las características requeridas del flúido durante períodos de uso prolongados, mediante la incorporación de un compuesto azoico. La incorporación de un compuesto azoico con el material de base, para controlar la degradación corrosiva es particularmente importante, porque cuando esta degradación del flúido se produce, la misma se puede manifestar de numerosas maneras, tales como un cambio en la viscosidad, un aumento del índice de acidez, la formación de materiales insolubles, una mayor reactividad y decoloración. En un sistema de flúido es necesario mantener las propiedades particulares del flúido si dicho sistema ha de continuar funcionando satisfactoriamente. Por ejemplo, cambios en la viscosidad pueden ser producidos por la degradación del flúido y traer consigo la formación, en el sistema de flúido, de productos polímeros con pesos moleculares elevados. A menudo esos productos de alto peso molecular son insolubles en el material básico del caso, y se precipitan o forman sedimentos. Esta precipitación y sedimentación tapa los filtros y forma depósitos en las partes movibles que deben ser lubricadas por el flúido, causando así una lubricación inadecuada y estorbando el funcionamiento correcto de
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

26 JUN. 1967



dichas partes. Cuando el flúido se degrada, aumenta su reactividad química así como su índice de acidez. Esta mayor reactividad química y este mayor índice de acidez permiten al flúido atacar químicamente el sistema en el cual funciona, picando los elementos mecánicos en contacto con el flúido, causando su desgaste y modificando las tolerancias de precisión de dichos elementos. Así, el recondicionamiento prematuro de las piezas mecánicas puede ser una consecuencia directa de la degradación del flúido. De ahí que es particularmente importante estabilizar el material básico a fin de alargar la vida útil de un flúido en un sistema de flúido funcional.

5. Como resultado de la excelente estabilización de los flúidos funcionales que contienen un compuesto azoico, los motores con turbinas de gas pueden ser lubricados durante largo tiempo. Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un nuevo método de lubricar motores con turbina de gas, que comprende mantener en los cojinetes y demás puntos de desgaste una cantidad lubricante de una composición de la presente invención.

10. Además, como resultado del excelente control de la degradación corrosiva, que se obtiene mediante la utilización de las composiciones de flúidos funcionales de la presente invención, se pueden preparar de acuerdo con la presente invención dispositivos de presión hidráulica mejorados que comprenden, en combinación, una cámara para flúido y una composición de flúido actuador en dicha cámara, dicho flúido comprendiendo una mezcla de uno o más de los materiales básicos arriba descriptos y una cantidad menor, suficiente para estabilizar dichos mate-



5. riales básicos, de un compuesto azoico. En tal sistema, las partes así lubricadas incluyen las superficies de fricción de la fuente de fuerza motriz, es decir, la bomba, de las válvulas, pistones y cilindros de trabajo, motores a flúido y, en algunos casos, cuando se trata de máquinas herramientas, las guías, bancadas y correderas. El sistema hidráulico puede ser del tipo de volumen constante o del tipo de volumen regulable.
10. Las bombas pueden ser de varios tipos, inclusive bombas centrífugas, bombas de chorro, bombas con paletaje de turbina, compresores de gas con pistón de líquido, bombas del tipo a pistón, más particularmente la bomba de pistón de carrera regulable, la bomba de pistón a descarga regulable o desplazamiento regulable, la bomba de pistones radiales, la bomba de pistones axiales, en que un bloque de cilindros pivotado es ajustado en diversos ángulos con el conjunto de pistones, por ejemplo la bomba de pistones axiales Vickers, o la bomba cuyo mecanismo impulsor de los pistones es ajustable angularmente
15. con el bloque de cilindros; bombas de engranajes que pueden ser rectos, helicoidales o bihelicoidales, variaciones de engranajes internos, o una bomba a tornillo sinfin; o bombas de paletas. Las válvulas pueden ser válvulas de cierre, válvulas de inversión, válvulas piloto, válvulas estranguladoras, válvulas de secuencia, válvulas de desahogo, servoválvulas, válvulas de retención, válvulas de disco con movimiento vertical, o válvulas de descarga. Los motores a flúido son, por lo general, bombas de pistón, de descarga constante o variable,
20. 25. 30. puestas en rotación por la presión del flúido hi-



26 JUN 1967

- dráulico del sistema, siendo la fuerza motriz suministrada por la fuente de potencia de la bomba. Tal motor hidráulico puede ser empleado con una bomba de caudal regulable de modo de formar una transmisión de velocidad regulable. Es, pues, especialmente importante proteger contra daño las partes friccionales del sistema
5. fluido que son lubricadas por el fluido funcional, porque cuando estas partes son dañadas se atascan, se desgastan excesivamente y deben ser reemplazadas antes del tiempo oportuno.
10. " Las composiciones fluidas de la presente invención, cuando se utilizan como fluido funcional, pueden contener también colorantes, sustancias para hacer bajar el punto de escurrimiento, desactivadores de metales, depuradores de ácidos, anticorrosivos, agentes despumantes en concentración suficiente para impartir propiedades antiespumantes, por ejemplo a razón de 10 hasta 100 partes por millón aproximadamente, mejoradores del índice de viscosidad, tales como polialquilacrilatos, polialquilmecrilatos, polímeros policíclicos, poliuretanos, óxidos polialquilénicos, óxidos y poliésteres polifenilénicos substituídos e insubstituídos, agentes de lubricidad, y similares.
15. El alcance de la presente invención comprende también la utilización de los susodichos materiales básicos individualmente o como una composición de fluido que contiene dos o más materiales básicos en diversas proporciones. Los materiales básicos pueden contener también otros fluidos que incluyen, además de los fluidos
20. funcionales arriba descriptos, fluidos derivados de pro-
- 25.
- 30.

23
342328



- ductos de carbón, y aceites sintéticos, por ejemplo polímeros alquilénicos (tales como polímeros de propileno, butileno, etc., y mezclas de los mismos), polímeros del tipo de óxido alquilénico (por ejemplo, polímeros de óxido propilénico), y derivados, inclusive polímeros de óxido alquilénico preparados por polimerización del óxido alquilénico en presencia de agua o alcoholes, por ejemplo alcohol etílico, alquilbencenos (por ejemplo, monoalquilbenceno tal como didecilbenceno, tetradecilbenceno, etc.), y dialquilbencenos (por ejemplo, n-nonil 2-etilhexilbenceno); polifenilos, (por ejemplo, bifenilos y terfenilos), benceno halogenado, inf.alquilbenceno halogenado, bifenilo halogenado, y éteres difenílicos monohalogenados.
- 5.
- 10.

- Aunque esta invención se ha descrito con respecto a varios ejemplos y formas de realización específicas, ha de quedar entendido que la invención no se limita a ellos y que puede ser llevada a la práctica de otras maneras, dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes.
- 15.

20.

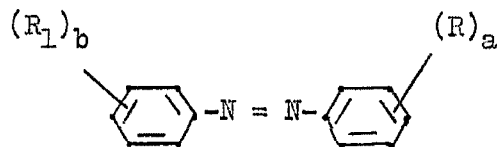
N O T A.

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en EE.UU de A, con fecha 27 de junio de 1966 y bajo el número 560.790; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del
- 25.
- 30.



referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE FLUIDOS FUNCIONALES, caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones de fluidos funcionales, caracterizado porque comprende mezclar una cantidad mayor de un material básico elegido del grupo consistente en éteres polifenílicos, tioéteres polifenílicos, éteres-tioéteres polifenílicos mixtos, fenilmercaptobifenilos, fenoxibifenilos, fenoxifenilmercaptobifenilos mixtos, un material básico elegido entre los anteriores, en el que cualquiera de los anillos cíclicos, elegidos del grupo consistente en anillos fenilo y fenileno, está reemplazado por 1 a 5 anillos heterocíclicos, y mezclas de cualquier combinación de todos los anteriores; con una cantidad estabilizadora de la oxidación, de un compuesto azoico elegido del grupo consistente en un compuesto representado por la fórmula general:
- 10.
- 15.



- en la que a y b son números enteros que tienen un valor de 0 a 5; R y R₁ se eligen cada cual del grupo consistente en alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, amino, amino sustituido, ciano, nitro, halogeno, sulfónico, carboxilo, carboalcoxi, fenoxi, fenoxi, sustituido, fenil-mercapto, fenilmercapto sustituido, alcoxi e hidroxilo, y cuando a tiene un valor de 2 a 5 cualesquiera dos R que estén ligados a átomos de carbono adyacentes dentro del anillo fenilénico pueden formar juntos un anillo elegido del grupo consistente en un anillo carbocí-
- 20.
- 25.



26 JUN 1967

clico y un anillo carbocíclico substituído, y cuando b tiene un valor de 2 a 5 cualesquiera dos R que estén ligados a átomos de carbono adyacentes dentro del anillo fenilénico pueden formar juntos un anillo elegi-

5. do del grupo consistente en un anillo carbocíclico y un anillo carbocíclico substituído, y mezclas de los mismos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como material básico se añade con preferencia un éter polifenílico.

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como material básico se añade con preferencia un éter-tioéter polifenílico mixto.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como compuesto azoico se añade con preferencia azobenceno.

15.

5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como compuesto azoico se añade con preferencia difenoxi-azobenceno.

20.

6.- Procedimiento para la obtención de composiciones de fluidos funcionales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

26 JUN. 1967

MONSANTO COMPANY.

A. GÓMEZ ACEBO Y MODEJ

o. n. Firmado E. Hernández Del-