

C08G; C10M//C07C

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES LIQUIDAS A BASE DE ETERES ALQUILICOS DE POLIOXIALQUILENGLICOLES" a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- El presente invento se refiere a composiciones líquidas apropiadas para utilizarse como fluidos hidráulicos para transmisión de potencia, estando constituidas dichas composiciones por una mezcla de monoalquilésteres de polioxialquilenglicoles de una estructura muy homogénea, con
5. prevalencia de un compuesto dotado de una estructura química bien definida, caracterizado porque dichas composiciones poseen un punto de ebullición muy elevado, superior a 290°C, y una baja viscosidad a baja temperatura.
10. Estas composiciones son particularmente aptas

para utilizarse como fluidos de frenos ya que reúnen las más estrictas exigencias y requisitos impuestos por las normas más recientes para dicho uso, o sea la U.S. Federal Motor-Vehicle Safety Standard 116 DOT3 y DOT4 y SAE Standard J 1703/d.

5.  
10.  
15.  
Los éteres de monoalquil-polióxialquilenglicol son compuestos bien conocidos que ya han hallado una aplicación directa en el campo de los fluidos para la transmisión de potencia; normalmente se preparan haciendo reaccionar, a 120°-150°C y 3-10 at., en presencia de catalizadores alcalinos, en un medio anhidro, un alcohol alifático monofuncional tal como metanol o etanol, o monoéteres de etilenglicol o propilenglicol de los alcoholes alifáticos antes citados con uno o más óxidos de alquileo, de preferencia óxido de etileno o propileno.

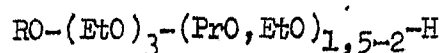
20.  
Los óxidos pueden introducirse en el reactor en forma de una mezcla o por separado, uno después del otro. En este último caso la reacción de adición entre el alcohol monofuncional y el primer óxido debe ser completada, o el óxido de alquileo sin reaccionar debe separarse antes de iniciar la carga del óxido sucesivo.

25.  
A pesar de los numerosos métodos operativos diferentes sugeridos, los métodos de preparación adoptados hasta ahora adolecen del inconveniente de no ser aptos para producir directamente otra cosa que no sean mezclas de productos con una amplia distribución de pesos moleculares, que no poseen las características de ebullición y las características de viscosidad requeridas por las exigencias modernas de los fluidos de transmisión de potencia, por ejemplo para frenos hidráu-

licos utilizados bajo condiciones cada vez mas severas.

Con el fin de eliminar los residuos pesados y las fracciones volátiles para obtener una mayor homogeneidad de las características físicas, la mezcla así preparada debe someterse a tratamientos de rectificación que hacen el procedimiento de preparación técnicamente difícil y económicamente honeroso.

La peticionaria ha descubierto ahora, y ello forma el objeto de este invento, un procedimiento para obtener una composición líquida apta para utilizarse como fluido de frenos, constituida por una mezcla de monoalquiléteres de polioxialquilenglicoles, cuya composición puede representarse por la fórmula:



en la que

EtO representa el grupo oxietilénico,  $-CH_2CH_2O-$ , mientras que PrO representa el grupo oxipropilénico  $-CH(CH_2O)-$ ; y en donde  $R=CH_3$  o  $C_2H_5$  y en donde los grupos EtO están presentes en, por lo menos, el 72% del total de los grupos oxialquilénicos EtO+PrO.

El procedimiento consiste en hacer reaccionar el alcoxitriglicol  $RO-(CH_2CH_2O)_3$  con una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno, en una cantidad correspondiente a 1,5:2 moles de óxidos de alquileo por mol de alcoxitriglicol, estando comprendida la relación molar PrO/EtO en dicha mezcla entre 53/47 y 87/13 y, en cualquier caso de modo que se obtenga un producto final que contenga PrO en cantidades que no excedan del 28% (en moles) sobre el total

de los grupos PrO+EtO presentes.

En efecto, los productos con un contenido mayor de PrO pueden tener un efecto nocivo sobre el caucho que se utiliza normalmente para las juntas y guarniciones de los frenos hidráulicos.

5.

La reacción se lleva a cabo según las técnicas operativas convencionales, o sea, a temperatura comprendidas entre 100° y 140°C, bajo presiones superiores a la presión atmosférica, de preferencia del orden de unas pocas atmósferas, en presencia de un catalizador alcalino elegido de un grupo constituido por hidratos alcalinos, en particular KOH en cantidades comprendidas entre 0,01% y 1% en peso sobre el alcoxitriglicol.

10.

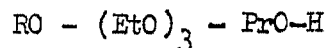
En general la mezcla de óxidos de alquileo EtO+PrO se introduce gradualmente en el reactor que contiene todo el alcoxitriglicol de partida y el catalizador, mientras que en el propio reactor se mantiene la presión deseada entorno de 4 at. Una vez que se ha llevado a cabo la carga de los óxidos de alquileo se deja que prosiga la reacción de la mezcla hasta una absorción prácticamente completa de los propios óxidos.

15.

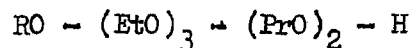
20.

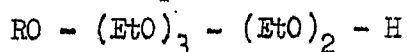
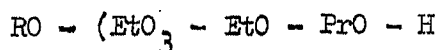
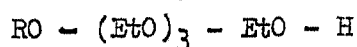
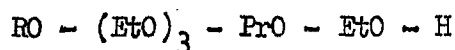
El producto así obtenido está constituido por una mezcla de monoalquiléteres de polialquilenglicoles en donde prevalece el compuesto:

25.



En cantidades menores también se hallan presentes los compuestos siguientes:





5. y también los compuestos superiores, o sea con 6 grupos oxialquilénicos en total.

- Todos los compuestos presentes contienen el grupo RO-(EtO)<sub>3</sub>- y esto los hace muy homogéneos desde el punto de vista de la estructura química. Mas concretamente, estos compuestos están exentos de compuestos de bajo peso molecular. Además, debido a que la cantidad de óxidos de alquileo adicionada no es muy elevada (de 1,5 a 2 moles), los productos que se obtengan mas probablemente de la reacción serán relativamente pocos y suficientemente homogéneos como número de unidades oxialquilénicas totales, o sea como peso molecular.
- 10.
- 15.

Estas características de la composición obtenida según el procedimiento de este invento son de gran importancia para las características de empleo como fluido de frenos.

- En efecto, de las características antes referidas se derivan las propiedades de la composición tales como las relativas al punto de ebullición, la disminución de éste después de la absorción de pequeñas cantidades de agua, la viscosidad como función de la temperatura, en particular a bajas temperaturas.
- 20.

- Según el procedimiento del invento se obtiene una composición líquida que tiene las características siguientes, determinadas por medio de los métodos normalizados de conformidad con las normas SAE J1703/d.:
- 25.

- punto de ebullición a reflujo total superior a 290°C,

- punto de ebullición después de absorción de alrededor del 3% de H<sub>2</sub>O superior a 155°C (según la norma Fed. Motor-Vehicle Safety Standard 116 DOT4),
- viscosidad a -40°C inferior a 1500 centistokes c.s.
- 5. - intumescencia y otros efectos sobre el caucho: dentro de los límites de la norma SAE J 1703 d.

La composición satisface además todos los otros requisitos impuestos por las normas antes citadas sobre la estabilidad química, la corrosión metálica, la evaporación, etc.

10.

El alcoxitriglicol de partida debe ser tan puro como sea posible, prácticamente exento de agua y productos de bajo punto de ebullición.

15. Para el metoxitriglicol las impurezas usuales principales deben estar comprendidas dentro de los límites siguientes:

dietilenglicol inferior al 4% en peso, metoxidiglicol inferior al 1% en peso. Pueden admitirse cantidades considerables de metoxitetraglicol de hasta el 25%

20. en peso. Sin embargo, en este caso, la cantidad de óxidos de alquileno adicionados debe calcularse sobre la base del metoxitriglicol efectivamente contenido en el producto bruto de partida.

25. Los ejemplos que siguen se ofrecen con fines puramente ilustrativos con el fin de ampliar la descripción de este invento y no deben considerarse limitativos en ningún aspecto de las realizaciones prácticas del mismo.

EJEMPLO 1.

En un reactor se carga un metoxitriglicol al 98,8% conteniendo alrededor de dietilenglicol al 1% y se adiciona

- KOH en una cantidad correspondiente al 0,40% en peso y luego se lleva a 110<sup>o</sup>-120<sup>o</sup>C. A continuación se introduce gradualmente en el reactor una mezcla de PrO+EtO conteniendo el 60% en peso de PrO, correspondiente al 53% en moles,
5. mientras que la presión en el reactor se mantiene no superior a 4 atmósferas. Se prosigue la alimentación hasta obtener una condensación de 1,8 moles del total de óxidos de alquileno EtO+PrO por cada mol de metoxitriglicol de partida.
10. Al término de la reacción el producto así obtenido, mientras todavía está caliente, se somete a destilación con nitrógeno, bajo presión reducida.
- Luego se neutraliza el catalizador KOH con un poco de ácido sulfúrico concentrado, a continuación se somete a
15. ulterior destilación con nitrógeno, bajo presión reducida y bajo calor.
- El producto así obtenido, después de adicionarle los agentes estabilizadores y anti-corrosivos usuales exhibe las características siguientes:
20. - punto de ebullición a reflujo total = 302<sup>o</sup>C,  
- punto de ebullición después de absorción del 3% de H<sub>2</sub>O (WET ERBP) = 160<sup>o</sup>C,  
- viscosidad a -40<sup>o</sup>C = 1404 c.s.  
- intumescencia de caucho SBR (a 120<sup>o</sup>C durante 70 horas) =
25. 0,7 mm, según SAE J 1703 d,  
- disminución de la dureza de una muestra de prueba de caucho = 9 IRHD.

EJEMPLO 2.

En este caso se procede como en el ejemplo prece-

dente, con la diferencia de que se utiliza 1,6 moles de óxidos alcalinos PrO+EtO por mol de metoxitriglicol. El producto así obtenido exhibe las características siguientes:

- punto de ebullición a reflujo total = 298°C,

5. - viscosidad a -40°C = 1151 c.s.

EJEMPLO 3.

Se sigue el mismo procedimiento del ejemplo 1 con la excepción de que la mezcla de PrO+EtO tiene una proporción del 70% en peso de PrO y que se utiliza en una cantidad correspondiente a 1,8 moles por mol de metoxitriglicol.

El producto así obtenido presenta las características siguientes:

- punto de ebullición a reflujo total = 302°C,

- viscosidad a -40°C = 1230 c.s.

15. EJEMPLO 4.

En este caso se sigue el procedimiento del ejemplo 3, con la diferencia de que los óxidos alquilénicos adicionales corresponden a 1,6 moles por mol de metoxitriglicol.

El producto así obtenido exhibe las características siguientes:

- punto de ebullición a reflujo total = 296°C

- viscosidad a -40°C = 1077 c.s.

EJEMPLO 5.

Se procede como en el ejemplo 1, con la diferencia, empero, de que la mezcla de PrO+EtO corresponde a una proporción del 80% en peso de PrO y que se utiliza en una cantidad igual a 1,8 moles por mol de metoxitriglicol.

El producto obtenido tiene las características siguientes:

- punto de ebullición a reflujo total = 304°C
- viscosidad a -40°C = 1220 c.s.

EJEMPLO 6.

- Se procede como en el ejemplo 5 pero con la diferencia de que los moles de óxidos EtO+PrO ascienden a 1,6 moles por cada mol de metoxitriglicol.
- 5.

El producto así obtenido presenta la características siguientes:

- punto de ebullición a reflujo total = 296°C
- 10. - viscosidad a -40°C = 1126 c.s.

EJEMPLO 7.

Se carga el reactor con etoxitriglicol de título 99,9%, adicionado con 0,40% en peso de NaOH y se calienta a 110-120°C.

15. Por cada mol de etoxitriglicol en el reactor se alimenta 1,5 moles de una mezcla de óxidos de PrO+EtO conteniendo el 60% en peso de PrO; la presión en la reacción no excede de 4 atm.

20. Al término de la reacción se destila el producto caliente con nitrógeno; luego se neutraliza con ácido fosfórico concentrado y a continuación se destila de nuevo con nitrógeno bajo alto vacío.

El producto así obtenido presenta las características siguientes:

- 25. - punto de ebullición a reflujo total = 299°C,
  - viscosidad a -40°C = 1260 c.s.
  - intumescencia del caucho a 120°C después de 70 horas = 1,05 mm según SAE J 1703 d.
  - disminución de la dureza de una muestra de prueba de caucho = 6<sup>2</sup> IRHD.
- = . =

REIVINDICACIONES

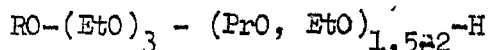
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 24943 A/74 del 9 de Julio de 1974.

5.

1.- Procedimiento para la obtención de composiciones líquidas a base de éteres alquílicos de polioxialquilenglicoles aptas como fluido para frenos hidráulicos, del tipo que tienen un punto de ebullición superior a 290°C y superior a 155°C después de la absorción de alrededor del 3% en peso de agua según las normas exigidas para dichos productos, presentando una viscosidad a -40°C inferior a 1500 centistokes y estando, constituidas por una mezcla de compuestos representada por la fórmula siguiente:

10.

15.



en la que R = CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, en donde EtO representa el grupo oxietilénico -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, PrO el grupo oxipropilénico  $\begin{matrix} -CH-CH_2O- \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$  y en donde

20.

los grupos EtO se hallan presentes en un número no inferior al 72% del total de grupos de oxialquileno EtO+PrO,

25.

caracterizado porque comprende hacer reaccionar a una temperatura comprendida entre 100°C y 140°C y en presencia de un catalizador alcalino, metoxi- o etoxitriglicol con una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno en una cantidad igual a 1,5 - 2 moles de óxidos de alquileno por mol de metoxi- o etoxi-triglicol, conteniendo dicha mezcla un

porcentaje de óxido de propileno elegido dentro de la gama de 53-87% en moles de modo que el producto de condensación final contenga, por lo menos, el 72% de grupos EtO con respecto al total de grupos de oxialquileno EtO+PrO.

5. 2. Procedimiento para la obtención de composiciones líquidas a base de éteres alquílicos de polioxialquilenglicoles.

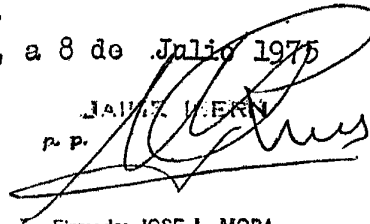
10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 8 de Julio 1975

p.a.

JUAN L. MORA

p. p.



Firmado: JOSE L. MORA