



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 453.073	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	5.11.76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
629.469 681.871	6.11.75 30.4.76	EE.UU. "
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	e10M//e07F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FOSFINAS FLUORADAS"		
71 SOLICITANTE (S)		
CHRIST TAMBORSKI y CARL E. SNYDER, JR. (Case)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
5016 Georgian Drive, Dayton, Ohio 45429 y 7 Hillpoint Street, Trotwood, Ohio 45426, ambos en Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
los mismos solicitantes		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 64.240)		

1           La presente invención se refiere a aril-fosfinas  
sustituidas por éter perfluoroalcohílico, al procedimiento  
de preparación de las mismas y a composiciones lubricantes  
a base de flúidos de base de éteres polialcohólicos per-  
5   fluorados y que contienen dicho aditivo de aril-fosfina con-  
tra la corrosión.

          Debido a su estabilidad térmica los flúidos de  
éteres polialcohólicos perfluorados tienen una gran posibi-  
lidad de uso como aceites para motores, flúidos hidráulicos  
10   y grasas. Sin embargo, una grave desventaja de su uso proce-  
de del hecho de que ciertos metales, por ejemplo, algunos  
que están presentes en los componentes de los motores de  
aviación, se corroen a temperaturas por encima de los 287°C  
en un medio oxidante. Por ejemplo, cuando se emplean los  
15   flúidos como lubricantes para componentes mecánicos consti-  
tuidos por aceros dulces, se ha producido una grave corro-  
sión a temperaturas comprendidas entre 288 y 315°C. Además,  
los aceros inoxidable, el titanio y las aleaciones de ti-  
tanio, son atacados por los flúidos a una temperatura de  
20   aproximadamente 315°C. Además, cuando se utilizan con tita-  
nio y con aleaciones de titanio, los flúidos mismos experi-  
mentan variaciones de viscosidad negativas, con detrimento  
de la capacidad de lubricación continuada. En la patente  
de Estados Unidos número 3.393.151, publicada el 16 de Ju-  
25   lio de 1968, se describen lubricantes que comprenden un po-  
liéter alifático perfluorado y un compuesto de perfluorofe-  
nil fósforo. En la patente de Estados Unidos número  
3.499.041, publicada el 3 de marzo de 1970, se describen  
ciertas perfluoroarilfosfinas en calidad de aditivos con-  
30   tra la corrosión para los flúidos perfluorados. Aunque los

1 compuestos de fósforo descritos en estas patentes muestran  
propiedades anticorrosivas, a temperaturas bajas solamente  
son poco solubles en los flúidos perfluorados. Asimismo,  
ciertos miembros de las clases de los compuestos de fósforo  
5 poseen características de alta volatilidad para aplicacio-  
nes a temperaturas elevadas y a largo plazo. Debido a estas  
limitaciones, los flúidos perfluorados que contienen tales  
aditivos contra la corrosión, no son totalmente satisfacto-  
rios para ser utilizados en aplicaciones de un margen de tem-  
10 peraturas amplio ( $-73^{\circ}\text{C}$  a  $>315^{\circ}\text{C}$ ) durante tiempos prolon-  
gados.

Un objeto de esta invención es, por lo tanto, pro-  
porcionar aditivos contra la oxidación y contra la corro-  
sión, mejorados, para los flúidos perfluorados, que no es-  
15 tén sujetos a las limitaciones anteriormente mencionadas.

Otro objeto de la invención es proporcionar aril-  
-fosfinas sustituidas por éteres perfluoroalcohólicos.

Un objeto adicional de la invención es proporcio-  
nar un procedimiento para sintetizar las fosfinas.

20 Otro objeto de esta invención es proporcionar una  
composición lubricante mejorada que contiene, como flúido  
de base, un éter polialcohólico perfluorado.

Otro objeto de la invención es proporcionar una  
composición lubricante que tenga un pequeño efecto corrosi-  
25 vo, o ninguno, sobre las aleaciones férreas y de titanio.

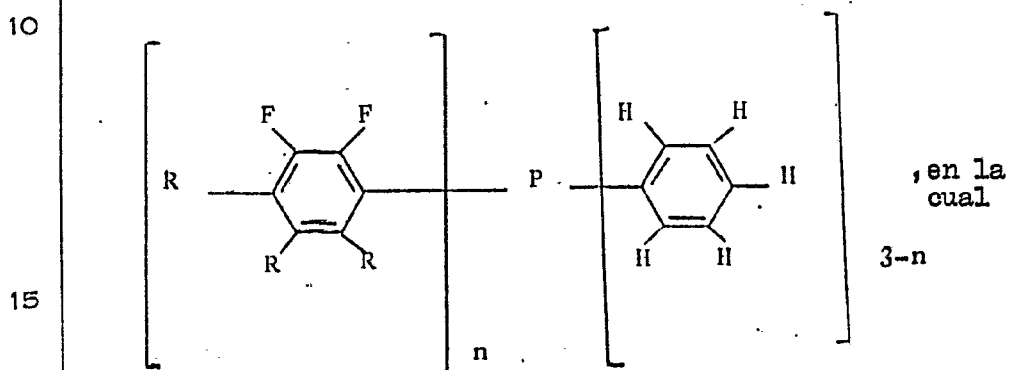
Un objeto adicional de la invención es proporcio-  
nar una composición lubricante que no experimente sustan-  
cialmente ninguna degradación o deterioro al ser expuesta  
al titanio.

30 Todavía otro objeto de la invención es proporcio

1 nar una composición lubricante que pueda ser utilizada a  
temperaturas comprendidas en el margen de aproximadamente  
-73°C y 371°C.

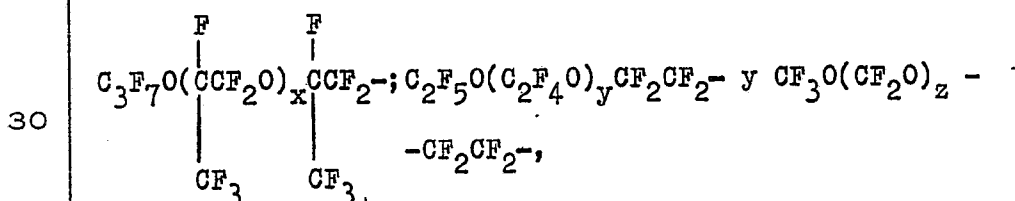
5 Otros objetos y ventajas de la invención serán  
evidentes para los expertos en la técnica, al considerar  
la memoria que se acompaña.

La presente invención se basa en las arilfosfi-  
nas sustituidas por éteres perfluoroalcohílicos (fosfinas  
fluoradas), que tienen la fórmula siguiente



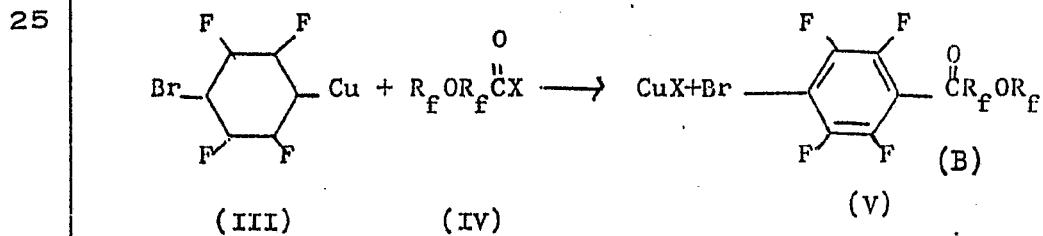
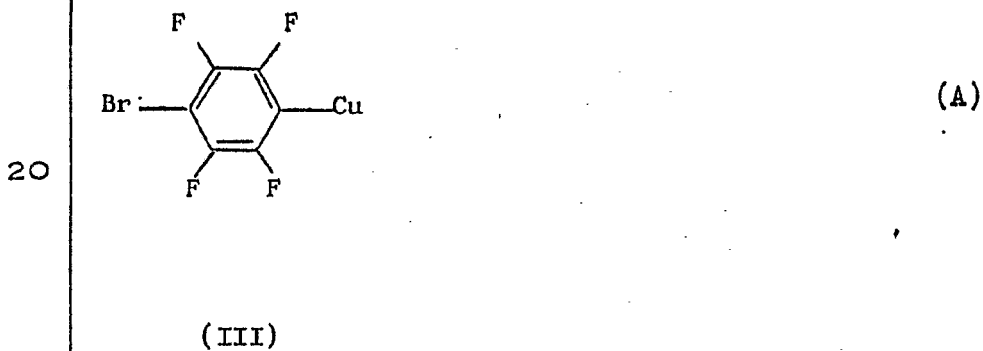
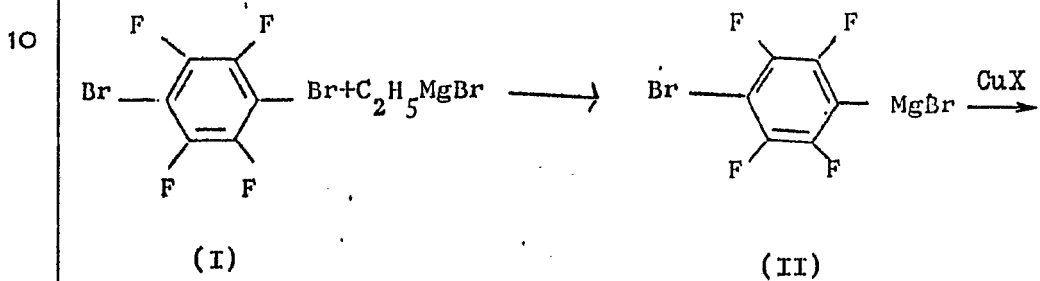
en la cual R es un grupo de éter perfluoroalcohilo  
( $CF_2R_fOR_f$ ) o flúor, siendo flúor dos de los radicales  
y n es 1, 2 ó 3.

20 Los compuestos de fosfina preferidos son aquellos  
en los que el grupo de éter perfluoroalcohílico está en po-  
sición para con respecto al átomo de fósforo. En general,  
R puede ser cualquier éter perfluoroalcohílico, en tanto  
el grupo contenga por lo menos un enlace éter, aunque se  
25 prefiere con frecuencia que el grupo tenga dos o más enla-  
ces éter. Ejemplos de grupos de éter perfluoroalcohílico  
(R) incluyen los siguientes:



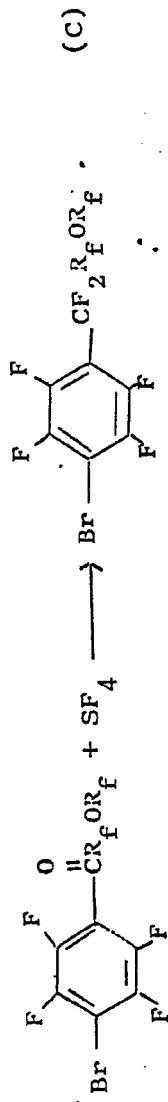
1 en las que x, y y z son cero o un entero comprendido entre  
 2 y 20 inclusive, preferiblemente un entero de 1 a 4 inclu-  
 3 sive.

4 El método seguido para la preparación de fosfinas  
 5 completamente fluoradas, es decir, cuando n en la fórmula  
 anterior es igual a 3, puede representarse por las siguien-  
 6 tes ecuaciones:



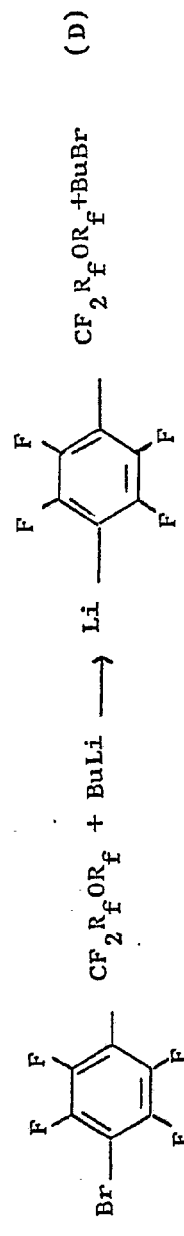
1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

./.



(VI)

(V)



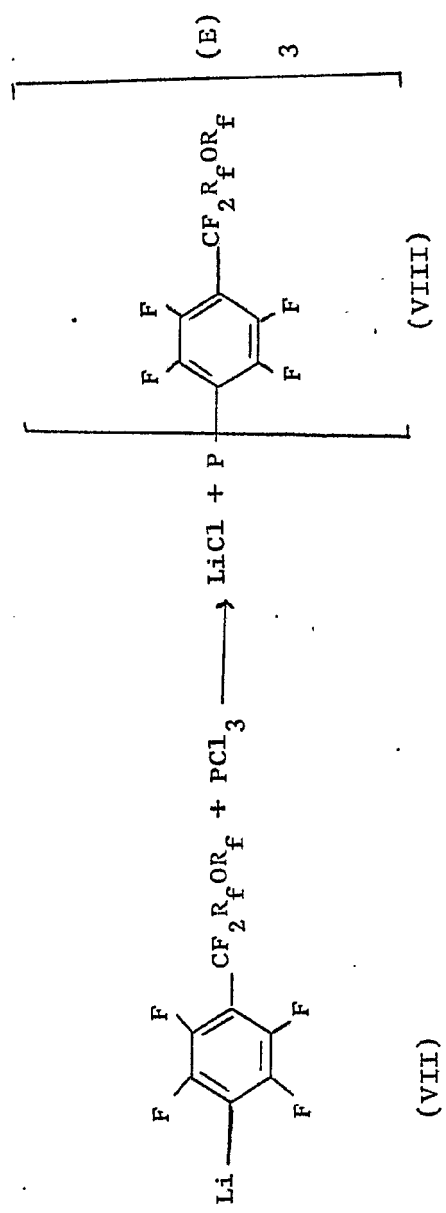
(VII)

(VI)

./.

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

./.



./.

1            Como se ve por la ecuación (A), se hace reaccio-  
nar 1,4-dibromotetrafluorobenceno (I) con bromuro de etil  
magnesio. La reacción se realiza mezclando soluciones de  
los compuestos en disolventes adecuados, en condiciones ta  
5            les como para formar el compuesto (II), por ejemplo, a una  
temperatura de aproximadamente  $-5$  a  $5^{\circ}\text{C}$ , durante aproximada  
mente 15 minutos a 1 hora. Después de esto, se añade un ha-  
logemuro cuproso a la mezcla de reacción, cuya temperatura  
se deja entonces aumentar hasta la temperatura ambiente. El  
10            halogemuro cuproso reacciona con el compuesto II, formándose  
se de este modo el compuesto de organocobre (III).

            El compuesto de organocobre es un compuesto inter-  
medio que puede reaccionar con los halogenuros de perfluoro  
acilo, para dar una diversidad de cetonas. La reacción que  
15            tiene lugar se muestra por la ecuación (B). En la realiza-  
ción de la reacción descrita, el fluoruro de perfluoroacilo  
(IV) se añade al compuesto de organocobre (III), el cual ha  
sido enfriado hasta aproximadamente  $-5$  a  $+ 5^{\circ}\text{C}$ .

            En general, se deja que los compuestos reaccionen  
20            a la temperatura ambiente durante un período de aproximada-  
mente 12 a 24 horas, después de lo cual se hidroliza la mez-  
cla de reacción. Después de extraer la mezcla con un disol-  
vente del producto cetónico (V), se separa por fases la ca-  
pa de disolvente y se seca. Seguidamente, se recupera la  
25            cetona por destilación fraccionada.

            Como se muestra por la ecuación (C), la cetona se  
fluora haciendo reaccionar ésta con tetrafluoruro de azufre.  
Esta reacción se lleva a cabo añadiendo fluoruro de hidróge  
no anhidro y tetrafluoruro de azufre a un recipiente a pre-  
30            sión enfriado, que contiene la cetona. El recipiente a pre

1 sión, herméticamente cerrado, se somete seguidamente a ba-  
lanceo y se mantiene a una temperatura que oscila entre  
aproximadamente 150 y 200°C, durante un período de aproxi-  
madamente 12 a 24 horas. Después de enfriar y evacuar a la  
5 atmósfera el recipiente, se lava el contenido con un disol-  
vente. A continuación, se evapora el disolvente y el resi-  
duo se destila fraccionadamente para dar el producto fluo-  
rado (VI).

De acuerdo con la ecuación (D), se añade n-butil  
10 -litio a una solución de compuesto de éter perfluoroalcohí-  
lico (VI), a una temperatura de -70 a -80°C.

En la reacción que sigue, la cual tarda de 15 mi-  
nutos a una hora, el átomo de bromo del compuesto (VI) es  
reemplazado por un átomo de litio, formándose de este modo  
15 el compuesto perfluorado (VII). Al final del período de  
reacción, se añade al compuesto (VII) una solución de tri-  
cloruro de fósforo y la reacción que se produce proporci-  
ona un compuesto de fosfina (VIII) de esta invención. En la  
reacción tal como se describe en la ecuación (E), la mezcla  
20 de reacción se agita a una temperatura de aproximadamente  
-70 a -80°C, durante aproximadamente 0,05 a 1,5 horas, des-  
pués de lo cual se deja calentar lentamente hasta aproxima-  
damente -25 a -35°C, durante un período de aproximadamente  
3 a 10 horas. La recuperación del producto se lleva a cabo  
25 mediante la adición de ácido clorhídrico diluido a la mez-  
cla de reacción, la cual se separa en fases. La capa visco-  
sa del fondo se lava con agua, se diluye con hexafluoroben-  
ceno y, seguidamente, se seca. Después de filtrar y elimi-  
nar el disolvente, se obtiene el producto de fosfina (VIII)  
30 por destilación fraccionada, en forma de un líquido visco-

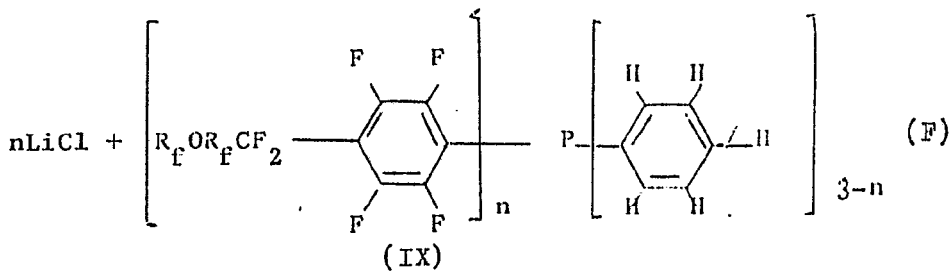
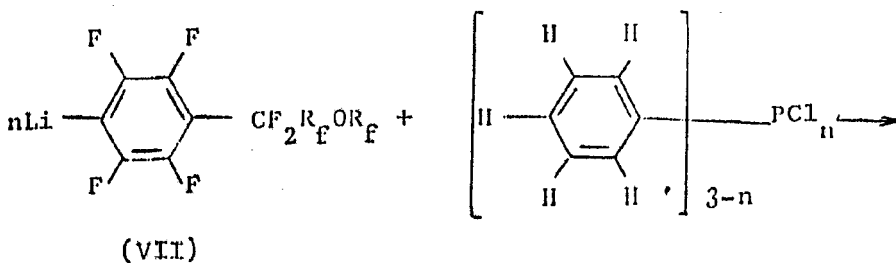
1 so.

Los materiales que se usan en la preparación de los compuestos intermedios y los productos de fosfina son compuestos conocidos que se describen en la bibliografía. Las ecuaciones anteriores ilustran la preparación de los compuestos sustituidos en la posición para. Sin embargo la presente invención es también aplicable a los isómeros meta y orto que también funcionan eficazmente como aditivos de anticorrosión-antioxidación para los fluidos perfluorados. En la sintetización de los isómeros meta y orto, el 1,3- y el 1,2-dibromotetrafluorobenceno, respectivamente, se utilizan como material de partida en vez del 1,4-dibromotetrafluorobenceno.

Se puede utilizar cualquier halogenuro de acilo que corresponda a la fórmula  $R_FOR_F C(O)X$ , en la que  $R_FOR_F$  es un grupo de éter perfluoroalcohílico y X es un halógeno. Ejemplos de halogenuros de acilo adecuados, que son una fuente de los grupos  $R_FOR_F$ , se describen en las patentes de Estados Unidos número 3.124.599, 3.214.478 y 3.721.696. Así, dependiendo del halogenuro de acilo empleado, se pueden sintetizar una diversidad de cetonas, de acuerdo con la reacción ilustrada por la ecuación (B). Como se muestra en la ecuación (C), la cetona es fluorada con tetrafluoruro de azufre, de tal manera que su grupo cetónico se convierte en un grupo  $CF_2$ . Por lo tanto, en la fórmula anterior que define las fosfinas fluoradas de esta invención, R es igual a  $CF_2R_FOR_F$ , cuando este grupo aparece en las ecuaciones precedentes.

La descripción precedente se ha referido a las fosfinas completamente fluoradas. Sin embargo, la presente

1 invención es aplicable también a las fosfinas parcialmente  
 2 fluoradas, es decir, cuando n en la fórmula anterior es 1  
 3 ó 2. Se sigue el mismo método que se ha descrito anterior-  
 4 mente, a excepción de que en la reacción ilustrada por la  
 5 ecuación (E), se hace reaccionar el compuesto (VII) con  
 6 fenildiclorofosfina (n=2) o difenilclorofosfina (n=1), en  
 7 lugar de con tricloruro de fósforo. Las reacciones implica-  
 8 das pueden estar representadas por la siguiente ecuación:

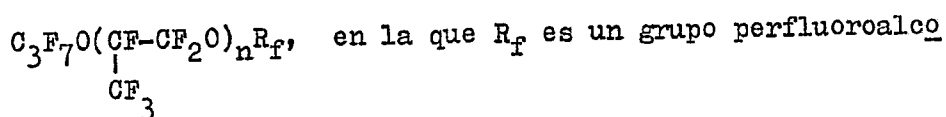


En la acuación (F), n es igual a 1 ó 2.

La presente invención se basa también en una composición lubricante que comprende un fluido de base de éter polialcohílico perfluorado y una cantidad, inhibidora de la corrosión, de la aril-fosfina sustituida por éter perfluoroalcohílico anteriormente descrita, preferiblemente de aquellas en las que el grupo de éter perfluoroalcohílico está en posición para con respecto al átomo de fósforo.

El aditivo de compuesto de fósforo muestra una excelente solubilidad en el fluido de base y posee unas características de volatilidad extraordinariamente baja. Como resultado de ello, la composición lubricante funciona como un material estable y no corrosivo, adecuado para aplicaciones a largo plazo a lo largo de un amplio margen de temperaturas ( $-73^{\circ}\text{C}$  a  $> 315^{\circ}\text{C}$ ), en un medio oxidante.

En general, se puede utilizar cualquier éter polialcohílico perfluorado adecuado como fluido de base para la formulación del lubricante de esta invención. Sin embargo, se prefiere utilizar un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



hílico que contiene 2 ó 3 átomos de carbono, y n es un entero que va desde 5 hasta 50 inclusive, preferiblemente desde aproximadamente 10 hasta 40, inclusive. El valor de n es, por lo general, tal que el compuesto tiene un peso molecular que va desde aproximadamente 2.000 a 7.000, y una viscosidad cinemática que va desde aproximadamente 15 a 500 centistokes a  $37,8^{\circ}\text{C}$ . Los éteres polialcohílicos perfluorados correspondientes a la fórmula anteriormente

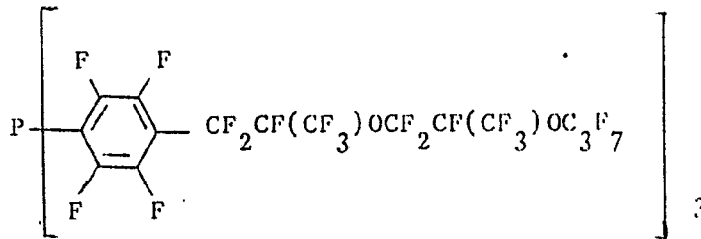
1 mencionada, son compuestos que pueden adquirirse en el comer-  
cio y que se describen en la bibliografía. Para una descrip-  
ción detallada de un método para preparar los compuestos,  
se puede hacer referencia a la patente de Estados Unidos  
5 número 3.242.218.

Para formular el lubricante de esta invención, se  
mezcla una cantidad inhibidora de la corrosión del compues-  
to de fosfina, con el fluido de base de éter polialcohólico  
perfluorado. La cantidad del compuesto de fosfina utiliza  
10 generalmente, oscila entre aproximadamente 0,05 y 5% en pe-  
so, preferiblemente entre 0,5 y 2% en peso, con relación al  
peso del fluido de base. La composición lubricante se carac-  
teriza por el hecho de que los aditivos contra la corrosión  
de fosfina, son solubles a temperaturas bajas, por ejemplo  
15 a 18°C, con el fluido de base y son sustancialmente no volá-  
tiles a temperaturas elevadas. Como resultado de ello, se  
proporciona un lubricante que contiene una cantidad de adi-  
tivo contra la corrosión, que es adecuada para aplicaciones  
prolongadas a temperaturas elevadas, al tiempo que mantiene  
20 todavía una excelente estabilidad de formulación después de  
un almacenamiento a bajas temperaturas durante períodos de  
tiempo prolongados.

Se puede obtener un entendimiento más completo de  
la invención, haciendo referencia a los siguientes ejemplos  
25 ilustrativos, los cuales, sin embargo, no pretenden ser in-  
debidamente limitativos de la invención. En los ejemplos,  
los números romanos se refieren a compuestos designados por  
ellos en las ecuaciones precedentes.

## EJEMPLO I.

Síntesis de

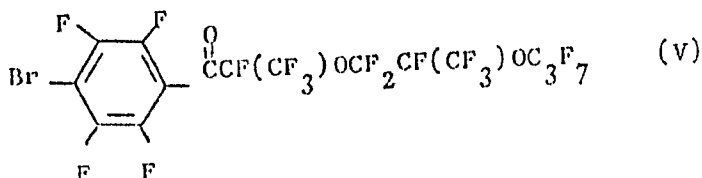


(VIII)

A una solución de 1,4-dibromotetrafluorobenceno (I) (30,8 g, 0,100 moles) en tetrahidrofurano anhidro (250 ml) a 0°C, se añadió lentamente bromuro de etilmagnesio (61,7 ml de una solución en éter dietílico 1,62 molar). Después de agitar la solución durante aproximadamente 0,5 horas a 0°C, se añadió cloruro cuproso (12,5 g, 0,125 moles). Se continuó la agitación mientras se dejaba que la mezcla de reacción se calentara hasta la temperatura ambiente. A este compuesto intermedio de organocobre (III) enfriado a 0°C, se añadió lentamente el fluoruro de perfluoroacilo (IV) [en la que  $R_FOR_F = C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)$ ] (49,8 g, 0,100 moles). La mezcla de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante 15 horas. La mezcla parda resultante se hidrolizó con ácido clorhídrico 2 N (100 ml). La mezcla se extrajo tres veces con éter dietílico (600 ml en total). La capa de éter dietílico fue separada en fases y secada (sulfato magnésico). Por destilación se obtuvo la cetona (V), punto de ebullición 248 a 251°C, rendimiento 65,5%.

Los análisis por resonancia magnética nuclear y

1 por infrarrojos dieron resultados compatibles con la estructura propuesta. El análisis elemental del compuesto (V) para la estructura



dió los resultados que se indican a continuación.

Calculado: C. 25,49; H. 0,00; Br. 11,25

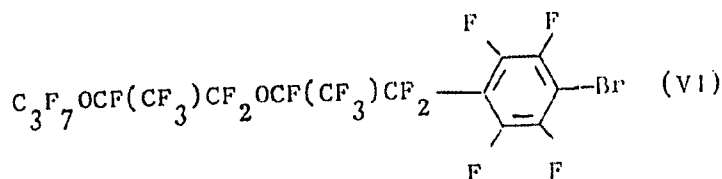
10 Encontrado: C. 25,20; H. 0,00; Br. 11,36

Análisis espectral de masas : peso molecular calculado 707  
encontrado 707

15 La cetona (V) (34,7 g), 0,0514 moles) se introdujo en un recipiente a presión Monol de 300 ml. El recipiente se enfrió en un baño de hielo seco, al tiempo que se añadían fluoruro de hidrógeno anhidro (9,2 g, 0,46 moles) y tetrafluoruro de azufre (24,8 g, 0,23 moles). El recipiente a presión se cerró herméticamente, se sometió a balanceo y se calentó a 180°C durante 18 horas. El recipiente se enfrió

20 se evacuó a la atmósfera y el contenido se lavó con éter dietílico. Se evaporó el disolvente y el residuo se sometió a destilación fraccionada para dar el producto fluorado (VI), punto de ebullición 76°C/2 mm, con un rendimiento del 68%.

25 Los análisis por resonancia magnética nuclear y por infrarrojos dieron resultados compatibles con la estructura propuesta. El análisis elemental del compuesto (VI) de la estructura



1 dió los resultados que se indican a continuación.

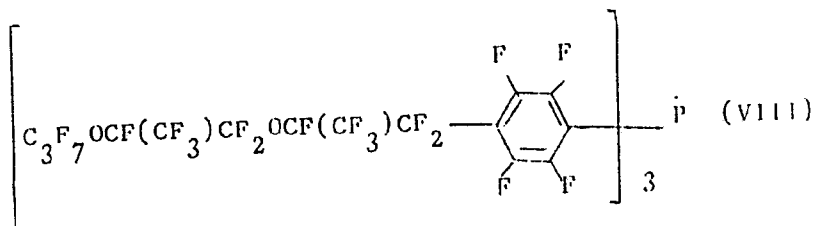
Calculado: C. 24,72; H. 0,00; Br; 10,91

Encontrado: C. 24,81; H. 0,00; Br; 10,5

Análisis espectral de masas: peso molecular calculado 729  
5 encontrado 729

A una solución del compuesto de éter perfluoroalcohólico (VI) (10,94 g, 0,015 moles) en éter dietílico (50 ml) y tetrahidrofurano (60 ml), a  $-78^{\circ}\text{C}$ , se añadió lentamente n-butil-litio (9,4 ml de solución en hexano 1,6 molar, 0,015 moles). Al cabo de 30 minutos se añadió una solución en éter dietílico (10 ml) de tricloruro de fósforo (0,6 g, 0,0044 moles). La reacción se agitó a  $-78^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora, y se dejó calentar lentamente hasta  $-30^{\circ}\text{C}$  en 5 horas. Se añadió ácido clorhídrico diluido (10 ml, 6 N) y se agitó la mezcla de reacción durante 30 minutos. La mezcla se separó en fases y la capa viscosa del fondo se lavó repetidamente con agua. La capa orgánica se diluyó con hexafluorobenceno (15 ml) y se secó ( $\text{MgSO}_4$ ). Después de filtrar y eliminar el disolvente, se destiló el producto para dar un producto líquido viscoso (VIII), punto de ebullición  $200^{\circ}\text{C}/0,005$  mm, con un rendimiento del 50%. Los análisis por resonancia magnética nuclear y por infrarrojos dieron resultados compatibles con la estructura. El análisis elemental del compuesto (VIII) de la estructura

25



30

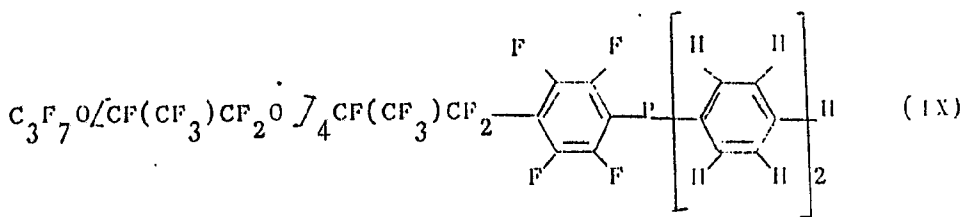
1 resultados que se indican a continuación.

Calculado: C. 27,31; H. 0,00

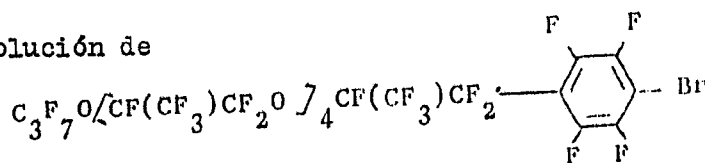
Encontrado: C. 27,33; H. 0,00

5 EJEMPLO II

Síntesis de la fosfina parcialmente fluorada



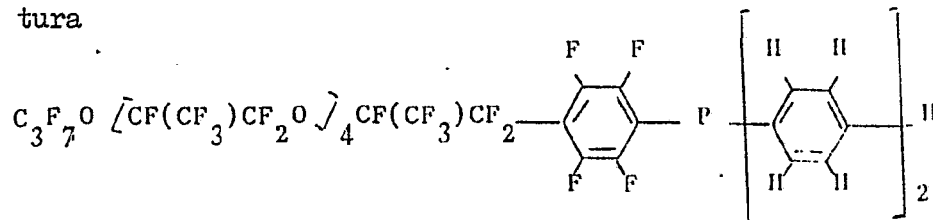
A una solución de



(VI) (24,5 g, 0,02 moles) en tetrahidrofurano anhidro (175 ml y éter dietílico anhidro (100 ml) a  $-78^\circ\text{C}$ , se añadió n-butil-litio (15,4 ml de solución en hexano 1,3 molar, 0,020 moles). Al cabo de aproximadamente una hora, se añadió a  $-78^\circ\text{C}$ , una solución de difenilclorofosfina (4,25 g, 0,019 moles) en éter dietílico (100 ml). La reacción se agitó a esta temperatura durante aproximadamente 15 horas, se dejó que alcanzara la temperatura ambiente y se agitó durante 15 horas adicionales. La reacción se hidrolizó con ácido clorhídrico 6 N, se separó en fases, se secó y se destiló bajo presión reducida, para dar un producto líquido viscoso (IX), punto de ebullición  $148^\circ\text{C}/0,005$  mm con un rendimiento de aproximadamente 50%.

30 Los análisis por resonancia magnética nuclear y por infrarrojos dieron resultados compatibles con la estruc-

1 tura. El análisis elemental del compuesto (IX) de la estruc-  
tura



(IX)

dió los resultados que se indican a continuación.

Calculado: C. 32,46; H. 0,76

10 Encontrado: C. 32,20; H. 0,86

Análisis espectral de masas: peso molecular. Calculado 1332

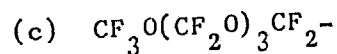
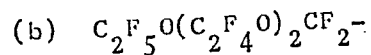
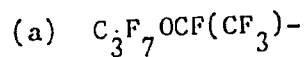
Encontrado 1332

### EJEMPLO III

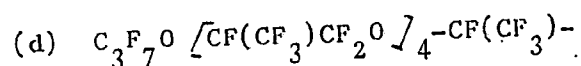
15

Se efectuaron una serie de experimentos, en los cuales se siguió el método descrito en el Ejemplo I para la preparación de fosfinas fluoradas de esta invención. Se emplearon los fluoruros de perfluoroacilo (IV) utilizados en el Ejemplo I, en los que  $\text{R}_f\text{OR}_f$  era lo siguiente:

20



25

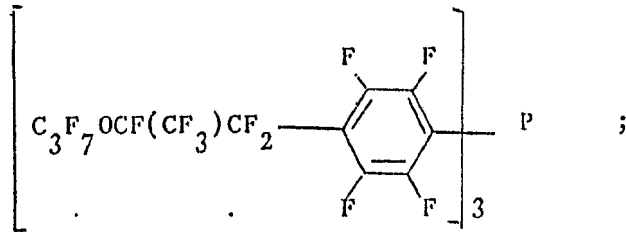


Los productos obtenidos en los experimentos, eran fosfinas fluoradas que tenían las siguientes fórmulas:

30

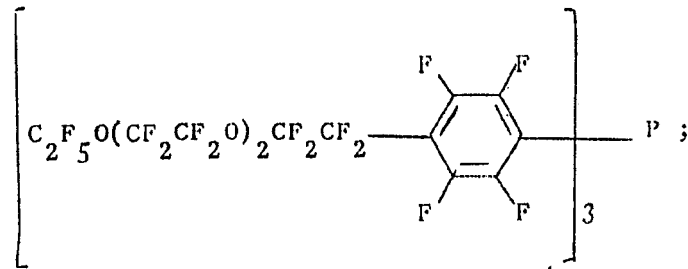
1

5

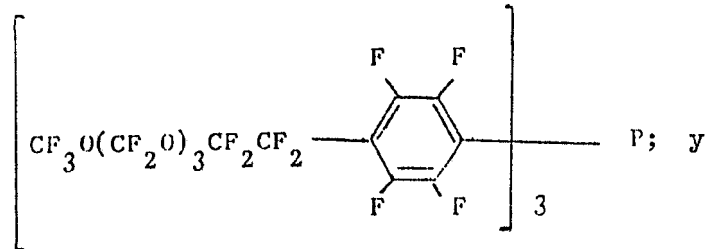


10

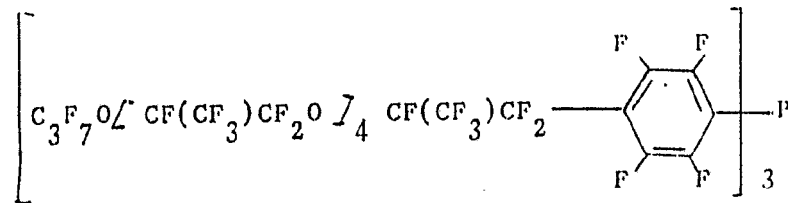
15



20



25



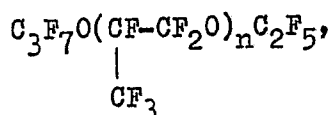
30

1 La incorporación de las fosfinas fluoradas de esta invención a fluidos de éter perfluoroalcohólicos, por ejemplo, fluidos del tipo descrito en la patente de Estados Unidos número 3.393.151, inhibe la oxidación-corrosión de  
5 diversos metales, con los que los fluidos entran en contacto. En general, solamente se necesitan pequeñas cantidades de los aditivos, por ejemplo, de aproximadamente 0,05 a 5,0 por ciento del peso del fluido de base. Además, los aditivos evitan la descomposición de los fluidos cuando se exponen a un medio oxidante a temperatura elevada (260 a 343°C),  
10 en presencia de metales. De primordial importancia es que las fosfinas fluoradas muestran una mejor solubilidad a baja temperatura y una volatilidad más baja que las perfluoroarilfosfinas de la técnica anterior.

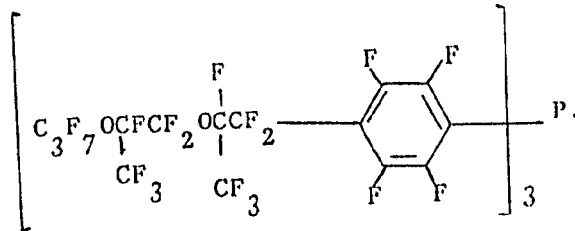
15 Como será evidente para los expertos en la técnica, se pueden efectuar modificaciones de la presente invención por los expertos en la técnica, sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

20 EJEMPLO IV

Se efectuó una serie de ensayos con el fin de demostrar la eficacia de una fosfina fluorada de esta invención, como aditivo contra la corrosión para un fluido de base de éter polialcohólico perfluorado. Se formularon composiciones lubricantes, mezclando (1) un fluido de base que  
25 tiene la siguiente fórmula:



1 en la que n es un entero que tiene un valor tal que el flúido  
 do tenga una viscosidad cinemática de 258,4 a 37,8°C, con  
 (2) diversos porcentajes en peso, con relación al peso de  
 flúido de base, de una fosfina fluorada que tiene la siguien  
 5 te fórmula:



10 El flúido de base utilizado fue flúido Krytox 143  
 AC, un producto de E. I. duPont de Nemours and Company,  
 Wilmington, Del.

15 En los ensayos, se sumergió en las formulaciones  
 que se prepararon, una probeta de acero, titanio o aleación  
 de titanio. Las composiciones de las aleaciones de acero y  
 de titanio utilizadas como probetas, se describen en la bi-  
 bliografía. Para fines de comparación, se realizaron también  
 20 ensayos en los cuales se sumergieron probetas en el flúido  
 de poliéter que no contenía el aditivo contra la corrosión.  
 Los materiales estaban contenidos en un tubo de ensayo de  
 oxidación, que tenía un adaptador de toma unido a un tubo  
 de entrada de aire. Un baño de bloque de aluminio proporció-  
 25 naba el medio de calentamiento del tubo de ensayo y se si-  
 guió un método de ensayo "de descarga" (sin condensador de  
 reflujo).

30 Se hizo burbujear aire por las formulaciones o,  
 en el caso de los ensayos de control, por el flúido de poli-  
 éter, a la velocidad o caudal de 1 litro de aire por hora,

1 durante un período de 24 horas. Los ensayos se efectuaron  
a una temperatura constante de 315°C, 330°C o 343°C. Tanto  
las probetas como el aparato utilizado, se pesaron antes y  
después de completar cada ensayo. Los datos obtenidos en  
5 los ensayos se exponen a continuación en las tablas.

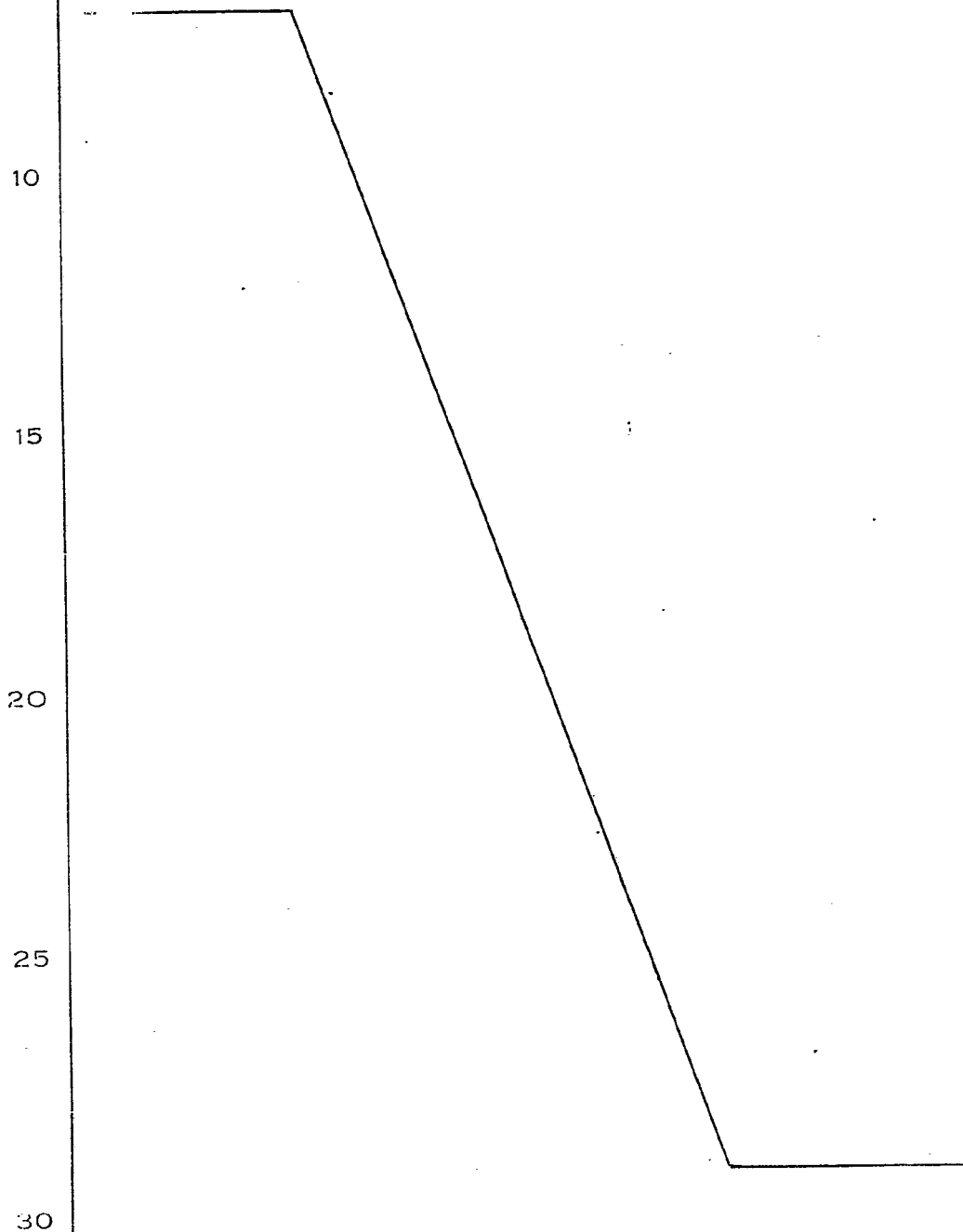


TABLA I

315°C

5	Porcen- taje en pe- so de aditivo	Varia- ción de viscosi- dad ci- nemáti- ca a 37,8°C, %	Pér- dida de flúí- do, % en pe- so	Variación de peso, mg/cm <sup>2</sup>				
				Ace- ro 4140	Ace- ro para coji- netes 52100	Ace- ro inoxi- dable 410	Ace- ro pa- ra he- rra- mien- tas M-50	Ace- ro ino- xide- able 440C
10	Nada	17,4	5,4	+2,64	+1,13	-1,08	-2,08	-2,57
	0,5	1,9	0,04	+0,15	+0,01	+0,02	+0,02	-0,01
	1,0	3,0	0,14	+0,13	+0,06	+0,01	+0,10	0,00
	2,0	1,9	0,07	+0,01	+0,02	+0,01	-0,01	0,00

330°C

15	Nada	3,7	21,0	-5,41	-7,50	-7,72	-5,51	-10,75
20	1,0	4,8	0,22	+0,13	0,00	-0,02	+0,07	0,00

343°C

25	Nada	1,0	10,6	-7,11	+0,26	+4,13	-4,78	-7,20
	1,0	2,3	0,5	+0,05	+0,12	+0,01	+0,31	+0,06

../.  
30

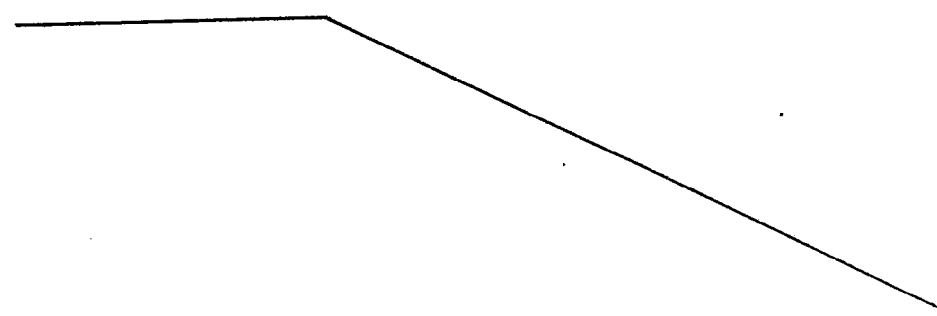
TABLA II

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Tem- pera- tura °C	Adi- tivo % en peso	Varia- ción de viscosi- dad ci- nemática a 37,8°C, %	Pérdi- da de fluido, % en pe- so	Variación de peso, mg/cm <sup>2</sup>		
				Ti(6Al4V)	Ti (puro)	Ti(4Al 4Mn)
315	Nada	37	19,5	+0,21	-0,16	-0,68
315	1,0	2,8	0,5	+0,04	+0,03	+0,05
330	Nada	90	48,1	+0,20	-0,57	-1,72
330	1,0	4,8	0,4	+0,04	+0,04	+0,05

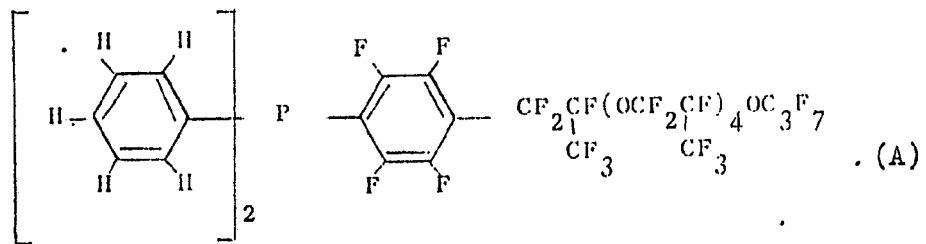
EJEMPLO V

Se efectuaron experimentos en los cuales se ensayaron composiciones lubricantes, por el mismo método descrito en el Ejemplo IV. Las composiciones lubricantes ensayadas se formularon mezclando el mismo fluido de base de poliéter utilizado en el Ejemplo IV, con diversos porcentajes en peso de varios aditivos de fosfina fluorada. Se utilizaron las siguientes fosfinas fluoradas para la formulación de los lubricantes:

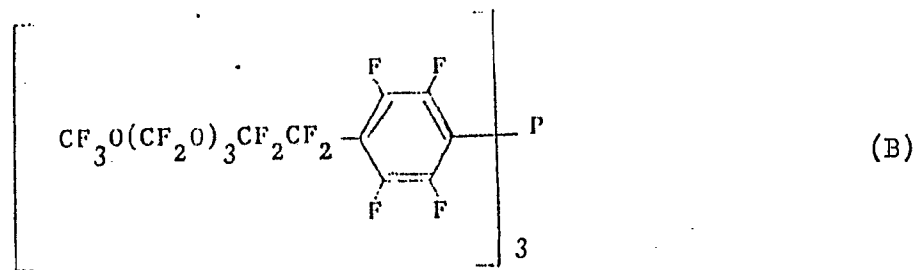


1

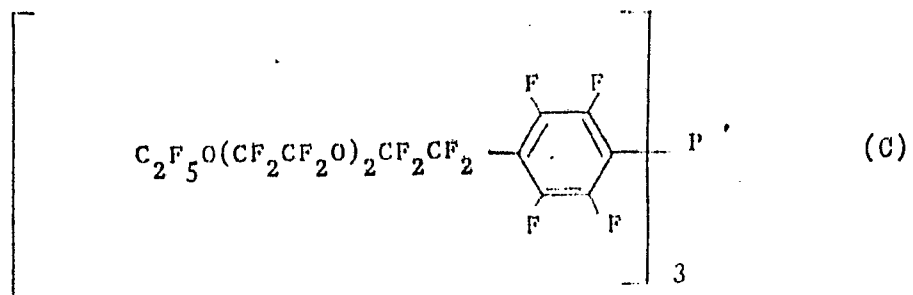
5



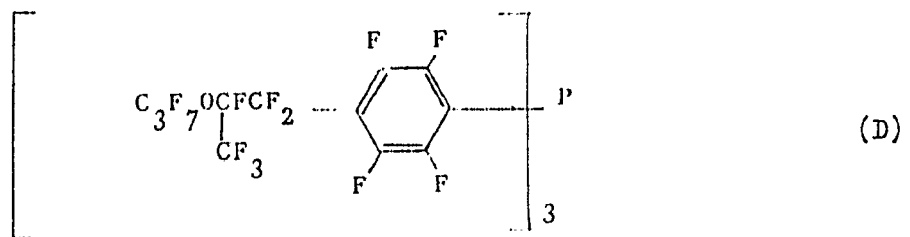
10



15



20



25

Las concentraciones de los aditivos (A), (B), (C) y (D), las temperaturas de ensayo y los resultados obtenidos en los ensayos, se muestran a continuación en la Tabla III.

30

TABLA III

Variación de peso de metal (mg/cm<sup>2</sup>)

Aditi- vo y concen- tración, % en pe- so	Tem- pera- tura °C	Variación de visco- sidad ci- nemática a 37,8°C (%)	Variación del índi- ce de aci- dez (mgKOH/g)	Pérdi- da de fluido %	Acero 4140	Acero para cojinetes 52100	Acero ble 410	Acero pa- ra he- rramien- tas M-50	Acero pa- inoxi- dable 440C
(A)									
0,5%	330	+2,47	<0,1	0,09	+0,05	+0,02	+0,04	+0,06	+0,01
1,0%	330	+3,24	<0,1	0,29	+0,07	+0,05	+0,02	+0,12	+0,14
2,0%	330	+0,49	<0,1	0,09	+0,11	+0,15	+0,04	+0,10	+0,01
2,0%	343	+1,22	<0,1	0,37	+0,12	+0,28	+0,14	+0,13	+0,04

30 25 20 15 10 5 1

TABLA III (continuación)

Aditi- vo y concen- tración, % en pe- so	Tem- pera- tura °C	Variación de visco- sidad ci- nemática a 37,8°C (%)	Variación del índi- ce de aci- dez (mgKOH/g)	Pérdi- da de fluido %	Variación de peso de metal (mg/cm <sup>2</sup> )					
					Acero 4140	Acero pa- ra coji- netes 52100	Acero pa- inoxi- dable 410	Acero pa- ra he- rramien- tas M-50	Acero pa- inoxi- dable 440C	
(B)										
1,0%	330	+4,19	<0,1	0,16	0,00	+0,03	0,00	+0,01	+0,08	
(C)										
1,0%	330	+3,58	<0,1	0,25	+0,03	+0,01	+0,02	+0,01	+0,02	
(D)										
1,0%	330	+2,14	<0,1	0,35	+0,05	+0,05	0,00	+0,07	+0,02	
1,0%	343	+1,68	<0,1	0,51	+0,19	+0,19	+0,06	-0,28	+0,08	

30

25

20

15

10

5

1            Los datos de las tablas precedentes, demuestran  
que las composiciones lubricantes de esta invención tienen  
poco efecto corrosivo, si es que tienen alguno, sobre el ti-  
tanio y sobre las aleaciones férreas y de titanio. Además,  
5            no hubo sustancialmente ninguna degradación o deterioro del  
fluido de base propiamente dicho, a las temperaturas eleva-  
das de los ensayos. Debido a estas extraordinarias propieda-  
des y a la solubilidad de los aditivos de fosfina, los lu-  
bricantes pueden emplearse en aplicaciones que requieran  
10           condiciones extremadas de temperatura. Ejemplos de uscs pa-  
ra los lubricantes incluyen (1) lubricantes para motores de  
turbinas de gas (-30 a 343°C), (2) fluidos hidráulicos no  
inflamables (-30 a 371°C), grasas compatibles con oxígeno  
líquido (-1 a 315°C), y refrigerantes líquidos y lubrican-  
15           tes para fines generales (-73 a 343°C).

            Como será evidente para los expertos en la técnica  
se pueden efectuar modificaciones de la presente invención,  
a la vista de la memoria precedente, sin apartarse del espí-  
ritu y alcance de la invención.

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

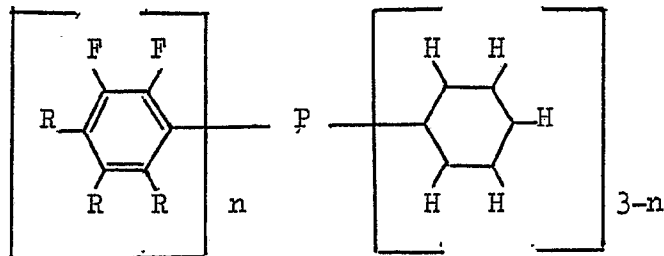
5

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 la preparación de fosfinas fluoradas que tienen la fórmula general:

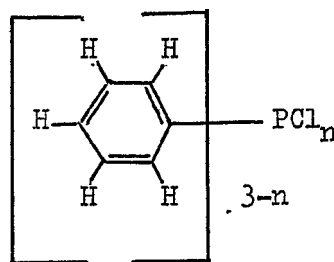
15



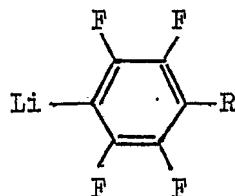
20

en la que R es un grupo de éter perfluoroalcohólico, preferiblemente un grupo  $CF_2R_FOR_F$ , o un átomo de flúor, siendo flúor dos de los radicales R, y n es 1, 2 o 3, caracterizado porque se hace reaccionar una fenildiclorofosfina o una difenilclorofosfina que tiene la fórmula:

25



con n moles de

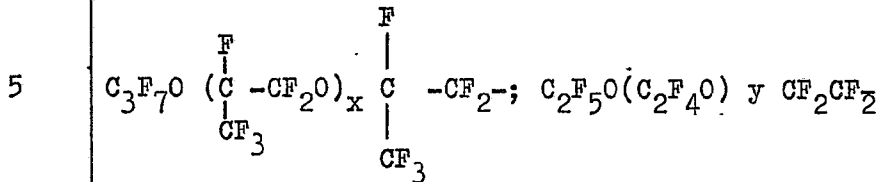


30

05127

1 en donde n y R son como se han definido anteriormente.

2<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el cual el grupo de éter perfluoroalcohílico es



ó  $CF_3O(CF_2O)_zCF_2CF_2-$ ; en donde x, y y z son cero o un entero de 1 a 20 inclusive.

10 3<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, en el cual el grupo de éter perfluoroalcohílico es  $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2-$ , y n es 3.

4<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, en el cual el grupo de éter perfluoroalcohílico es  $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2-$ , y n es 3.

15 5<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, en el cual el grupo de éter perfluoroalcohílico es  $C_3F_7O \left[ \overline{CF(CF_3)CF_2} \right]_4 CF(CF_3)CF_2-$ , y n es 3.

20 6<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, en el cual el grupo de éter perfluoroalcohílico es  $C_2F_5O(C_2F_4O)_2CF_2CF_2-$ , y n es 3.

7<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, en el cual el grupo de éter perfluoroalcohílico es  $CF_3O(CF_2O)_3CF_2CF_2-$ , y n es 3.

25 8<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, en el cual el grupo de éter perfluoroalcohílico es  $C_3F_7O \left[ \overline{CF(CF_3)CF_2} \right]_4 CF(CF_3)CF_2-$ , y n es 1.

9<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la preparación de fosfinas fluoradas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

1 cede, y para los fines que se han especificado.

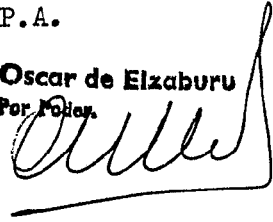
Esta Memoria consta de TREINTA Y UNA hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 09. DIC. 1977

5

P.A.

**Oscar de Elzaburu**  
**Por. J.º**



10

15

20

25

30  
05127

~~VAL~~

