

14 NOV. 1964

P - 27.382

D 42948 IVc/23c



306023

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

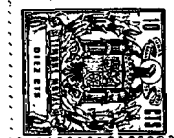
por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER, entidad alemana, establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt a M., República Federal Alemana, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE LUBRIFICANTES INSENSIBLES AL AGUA Y RESISTENTES A LA TEMPERATURA".-

El invento se refiere a un lubricante insensible al agua, a base de aceites lubricantes minerales o sintéticos, que contienen óxidos de silicio o de otros metales, finamente distribuidos.

Es sabido que a partir de aceites minerales y con óxidos de silicio, de titanio o de aluminio, finamente distribuidos y que posean tamaños de partículas primarias comprendidos entre 0,005 y 0,5 micras, con superficies de partículas de entre 150 y 400 m<sup>2</sup>/g., se pueden obtener productos muy consistentes, cuya consistencia es ampliamente independiente de la temperatura. Tales lubricantes tienen, no obstante, el inconveniente de que comparados, por ejemplo, con grasa y jabón de cal o de litio, poseen una fuerte sensibilidad



306023

11 NOV. 1905

frente al agua, que se manifiesta, sobre todo a temperaturas elevadas, en forma de una separación de fases, en la que los óxidos se vuelven a separar del aceite, descomponiéndose el lubricante.

5           Para orillar este inconveniente, se venía hasta ahora procediendo generalmente a hidrofobiar las materias adicionales espesadoras, o bien a complementar estos óxidos mediante adiciones hidrofobantes u organofilas. Para este fin se elegían, por ejemplo, isocianatos u óxidos de estireno. A este respecto se producen frecuentemente dificultades en la incorporación, que ha de ser llevada a cabo en circunstancias apropiadas para perjudicar las propiedades del aceite, por ejemplo, dañando los detergentes existentes en el aceite o modificando la estructura, lo que lleva inherente una disminución de la viscosidad del lubricante. Además de las adiciones orgánicas ya mencionadas, se han utilizado también epíclorhidrina, derivados de aminas grasas y polisiloxano. Se trata aquí siempre de adiciones orgánicas ya mencionadas, se han utilizado también epíclorhidrina, derivados de aminas grasas y polisiloxano. Se trata aquí siempre de adiciones orgánicas, que perjudica ampliamente el carácter del óxido empleado para el espesamiento, reduciendo su actividad por recubrimiento de los centros activos y, en determinadas circunstancias, influyendo perjudicialmente sobre las propiedades lubricantes del lubricante.

10

15

20

25           El presente invento parte ahora de un conocimiento fundamentalmente distinto, que conduce a que la resistencia al agua y la estabilidad térmica de los lubricantes espesados con óxidos, se consiguen exclusivamente por medio de adiciones orgánicas. Se ha descubierto que, en oposición a la opinión y al propósito imperantes hasta hoy en día, la estabilidad frente al agua de los lubricantes consistentes no depende, o al menos no en primer térmi

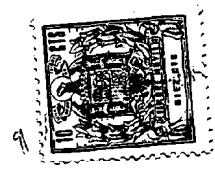
30

306023



no, del comportamiento hidrófobo de las adiciones orgánicas, sino -  
probablemente, mucho más del hecho de que estos óxidos poseen parti-  
culas con grupos de oxihidratos insolubles o difícilmente solubles  
en agua, o bien están capacitados para formar tales grupos con el -  
5 agua atacante. Por consiguiente, el lubricante de acuerdo con el  
invento, insensible al agua y resistente a la temperatura, a base -  
de aceites lubricantes minerales o sintéticos, se caracteriza porque  
la materia adicional consiste en uno o varios óxidos metálicos y/o  
10 en dióxido de silicio, de partícula fina, obtenidos por vía piróge-  
na, cuyas partículas contengan tales grupos de oxihidrato o sean ca-  
paces de formarlos. El concepto de "partícula" aquí empleado, debe  
comprender, tanto las partículas primarias, como también las parti-  
culas secundarias formadas a partir de éstas por aglomeración.

Resultados especialmente buenos han dado los denominados óxi  
15 dos mixtos, que han sido obtenidos por vía pirógena mediante la des-  
composición de mezclas de dos compuestos volátiles en una llama, -  
compuestos que en la hidrólisis o en la oxidación, forman óxidos, -  
Tales óxidos mixtos se producen, por ejemplo, cuando una mezcla va-  
porosa de tetrahalogenuro de silicio y halogenuro de aluminio es -  
20 alimentada a una llama y se somete a la hidrólisis en presencia de  
gases generadores de agua. Estos óxidos mixtos se caracterizan por  
el hecho de que, en las partículas primarias comprendidas en la ga-  
ma de entre 0,005 y 0,1 micras, contienen ambos componentes de la -  
mezcla en calidad de óxido. Se obtienen también mezclas íntimas, si  
25 por separado se preparan dos óxidos por vía pirógena como arriba se  
ha descrito, en una llama, a partir de compuestos volátiles y me-  
diante oxidación o hidrólisis, después de lo cual se dejan coagular  
conjuntamente los óxidos obtenidos en forma de aerosol. En este ca-  
so, si bien las partículas primarias están constituidas por uno de  
30 ambos óxidos cada una de ellas, se unen, no obstante, en la aglome-



306023

ración para formar partículas secundarias, que contienen ambos componentes.

Composición de los óxidos mixtos y de las mezclas de óxido - utilizables de acuerdo con la invención

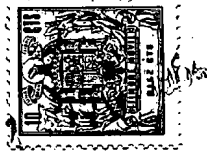
I Oxidos Mixtos

	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	Observaciones
1	99,0	1,0	-	-	a) El empleo no está limitado solo a
2	80,0	20,0	-	-	las proporciones cuantitativas de
3	83,0	-	17,0	-	los óxidos mixtos mencionados an-
4	-	7,0	-	93,0	teriormente, sino que admite varia
5	2,0	-	-	98,0	ciones más amplias según las condi
6	95,0	4,0	1,0 ó	1,0	ciones de preparación de estos óxi
					dos mixtos.
					b) La composición de los óxidos mixtos
					tampoco está limitada a los elemen-
					tos antes mencionados, admitiendo
					también posibilidades de variación

II Mezclas de óxidos

	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	Observaciones
1	96-97	3 - 4	-	-	a) También aquí son posibles las va-
2	84-88	12-16	-	-	riaciones en la proporción cuanti
3	aprox. 96,3	-	aprox. 3,7	-	tativa.
4	aprox. 88,0	-	-	12,0	c) Es posible la inversión de las pro
5	-	aprox. 5,0	-	aprox. 95,0	porción cuantitativa
					12,0 SiO <sub>2</sub> : 88,0 TiO <sub>2</sub> ó
					95 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 5 TiO <sub>2</sub>
6	aprox. 95,0	aprox. 3,5	aprox. 1,5 ó	aprox. 1,5	b) Según la Tabla I

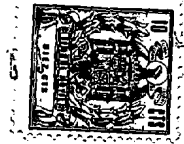
306023



En contraposición a estas formas de óxidos, no es posible utilizar una mezcla mecánica de tales óxidos para los fines de acuerdo con el invento, Así, por ejemplo, se ha intentado ya fabricar un lubricante a partir de aceite lubricante, empleando como agente espesador una mezcla de aproximadamente 40% de dióxido de silicio por vía pirógena, y 60% de óxido de aluminio obtenido por vía pirógena. Una grasa lubricante de éstas no posee la resistencia precisa frente al agua a temperaturas elevadas, a pesar de las propiedades hidrófobas que en ocasiones se le atribuyen al óxido de aluminio. Lo mismo puede decirse de una mezcla de óxido de magnesio con dióxido de silicio obtenido por vía pirógena,

Para la fabricación de lubricantes con óxidos mixtos, por ejemplo, con uno consistente en 98 a 99% de  $\text{SiO}_2$  mezclado con 2 a 1% de óxido de aluminio, se precisan cuantitativamente adiciones más altas, que en el espesamiento con dióxido puro de uno de los componentes, tal como, por ejemplo, el dióxido de silicio, que exclusivamente contiene grupos "silanol", pero no grupos de oxihidrato insolubles o difícilmente solubles, esenciales de acuerdo con el invento. Se ha comprobado que con un mismo aceite se consigue igual consistencia de - grasa lubricante, si de óxido mixto se agrega una proporción mayor, aproximadamente  $1\frac{1}{2}$  al doble de la cantidad que la que se necesita al emplear dióxido de silicio puro.

La tabla 1 adjunta muestra una comparación del comportamiento frente al agua de un lubricante, que fue fabricado mediante la adición de un dióxido de silicio, obtenido por vía pirógena, a aceites base no componentes, y otro en el que se empleó un óxido mixto a base de dióxido de silicio y 1% de óxido de aluminio. El comportamiento frente al agua se determinó mediante una prueba con la cinta de vi-



306023

drio, de acuerdo con la norma DIN 51807. Las mezclas comparadas se ajustaron en cada caso a aproximadamente la misma consistencia, de modo que las penetraciones de los lubricantes enumerados en las filas horizontales, son prácticamente iguales. La tabla contiene -  
5 en cada caso la clase de aceite de acuerdo con la viscosidad Engler a 20° C o a 50° C, la adición de dióxido de silicio puro, así como, en la columna penúltima, la adición de óxido mixto para el mismo aceite en cada caso.

El comportamiento frente al agua indicado, se basa en principio en una separación de aceite más o menos fuerte, o bien en --  
10 una "disgregación", fenómenos que, en último término, se basan en que se descomponen la trabazón de la grasa lubricante, ascendiendo el aceite y depositándose en el fondo el óxido agregado. La expresión "cambio de color de la superficie" indica que el proceso fundamental se desarrolla a menor velocidad, al igual que la designación "desprendimiento parcial de la placa de vidrio" indica la des-  
15 composición inicial.

Resultados correspondientes de ensayos, han sido reflejados en la tabla 2; ahora bien, los ensayos fueron llevados a cabo con  
20 una temperatura del agua de 50°C, para determinar la resistencia a la temperatura del lubricante. En la tabla 2 no figuran valores para el aceite 3 E/20° con adición de dióxido de silicio puro, debido a que este aceite, tal como se desprende de la tabla 1, dió ya a 20°C resultados absolutamente insuficientes. Los tres aceites  
25 fundamentales empleados poseen, de acuerdo con la tabla 2 y con adición de óxido mixto, una resistencia al agua todavía bastante considerable, incluso a temperatura de ensayo elevada.

Aparte de esto, se puede comprobar que, con viscosidad creciente del aceite fundamental, mejora su comportamiento frente al  
30 agua, A base de este conocimiento, se practicó una prueba dinámica

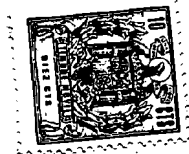


306023

para un aceite sin no compuesto de 12° E a 50° C, que sirve como acei  
te fundamental para la fabricación de aceite lubricante para engra  
najes, prueba que en USA está normalizada bajo la denominación de ---  
ASTM D 1264. Para ello se hace circular la grasa durante una hora en  
5 un rodamiento normalizado, en presencia de agua y en condiciones cons  
tantes de funcionamiento. La prueba prescribe una temperatura de 38°C  
y valora la grasa de manera mucho más rigurosa que el ya mencionado -  
ensayo de la cinta de vidrio según DIN 51807. Los resultados de estos  
ensayos han sido resumidos en la tabla 3. La tabla contiene adicio--  
10 nalmente también los valores de penetración determinados según DIN --  
51804 para cada mezcla de grasa lubricante. Los ensayos fueron rea  
lizados a 38°C y 50°C.

También aquí fué ajustada la viscosidad de las mezclas de lu--  
brificantes a aproximadamente los mismos valores. Se puede comprobar,  
15 que los valores de penetración que en cada caso fueron determinados a  
la temperatura de ensayo, concuerdan ampliamente. De la tabla se des  
prende que los lubricantes con una penetración de aproximadamente 310  
y empleando dióxido de silicio puro en calidad de agente espesador, -  
son muy inestables y se descomponen totalmente durante el tiempo del  
20 ensayo. Por consiguiente, no pudieron determinarse ya los valores co  
rrespondientes para el aceite 12 E/50° C a una temperatura de ensayo  
de 50°. A pesar de todo resulta que un lubricante de acuerdo con el  
invento, que contiene una adición de óxidos mixtos, únicamente es ex  
traído por lavado en 4,8%, incluso en estas condiciones, lo que toda  
25 vía puede ser suficiente para fines prácticos.

De manera sustancialmente más favorable se comporta el lubrifi  
cante más consistente con una adición más elevada de óxido mixto, que  
en la segunda serie de ensayos fué aumentada hasta 15%. Aquí resulta  
una estabilidad considerable. La cantidad extraída por lavado ascien  
de tan sólo a 1,2%. Frente a esto, resulta que el mismo lubricante,  
30



306023

con 10% de dióxido de silicio puro, es extraído por lavado ya en —  
45,2%, con lo que es sustancialmente menos estable que la sustancia  
comparativa.

5 También a una temperatura de ensayo de 50° retrocede la con-  
sistencia tan solo un poco, a saber, de 186 a 192 mm/10, según de-  
muestra el valor de penetración. La pequeña dependencia de la tempe-  
ratura de la penetración conocida por los aceites lubricantes espe-  
sados con dióxido de silicio, no varía tampoco, por lo tanto, cuan-  
do de acuerdo con el invento se emplea un óxido mixto. La extracción  
10 por lavado del lubricante según el invento, de 8,3% a una tempera-  
tura de ensayo de 50°C, resulta sorprendentemente baja, o sea, que  
la estabilidad del lubricante sigue siendo satisfactoria.

Los ensayos en máquinas para el ensayo de grasas lubricantes  
SKF según Schweitzer y de acuerdo con DIN 51806 han demostrado ade-  
15 más, que también en condiciones duras de cizallamiento, la exuración  
de lubricantes fabricados con óxido mixto es evidentemente menor  
que en lubricantes fabricados con dióxido de silicio puro o en los  
que han sido hidrofobados empleando adiciones orgánicas.

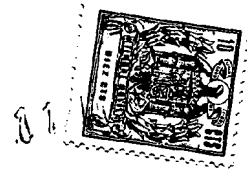


Tabla 1

306023

Comportamiento de grasas aerosil frente al agua, según DIN 51807

=====  
Ensayos a 20° C

Aceites *)	Dióxido de silicio		Oxido mixto: 99 SiO <sub>2</sub> /1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Contenido	Comportamiento frente a agua	Contenido	Comportamiento frente al agua
3 E/20° C	6,6%	Segregación de aceite al cabo de 4 horas	10%	totalmente estable
	7,4%	Segregación de aceite al cabo de 2,5 horas	12%	" "
	10,7 %	Desleimiento da principio al cabo de 15 minutos	15%	" "
2,5 E/50° C	5,0%)	Formación de emulsión en la superficie	10%	" "
	7,4%)		12%	" "
	10,8%)		15%	" "
4,7 E/50°	1 %	estable	15%	" "
	10%	Cambio de color en la superficie	18%	" "
	15 %	desprendimiento parcial de la placa de vidrio	20%	" "

\*) aceites básicos no compuestos.

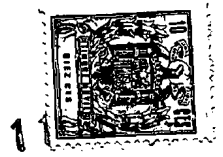


Tabla 2

306023

Comportamiento de grasas aerosil frente al agua, según DIN 51807

Ensayos a 50° C

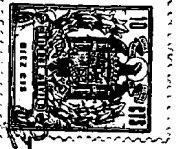
Aceites <sup>*)</sup>	Dióxido de silicio		Oxido mixto: 99 SiO <sub>2</sub> /1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Viscosidad	Contenido	Comportamiento frente al agua	Contenido	Comportamiento frente al agua
3 E/20°C		totalmente inestable	10%	Desprendimiento de la placa de vidrio al cabo de 3 horas. Enturbiamiento de la superficie y del agua.
			12% } 15% }	Enturbiamiento de la superficie y del agua al cabo de 3 horas.
2,5 E/50°C	5,0% } 7,4% } 10,0% }	Cambio de color de la superficie en 1 a 2 horas. Desleimiento al cabo de 3 horas.	10%	Ligero enturbiamiento de la superficie
			12%	Desprendimiento parcial al cabo de 4 h.
			15%	Enturb. superficie
4,7 E/50°C	7,0% } 10,0% }	Cambio de color de la disgregación de aceite al cabo de 2 h.	15%	Ligero enturbiamiento de la superficie
			18% } 20% }	Estable Enturb. de la superficie al cabo de 25 horas

\*) aceites básicos no compuestos

Tabla 3

Comportamiento de grasas aerosil frente al agua, según ASTM D 1264

Aceite #)	Dióxido de silicio		Oxido mixto : 99 SiO <sub>2</sub> /1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Contenido	Penetración a 20°C DIN 51804, en mm/10	Comportamiento frente al agua	Contenido
	<u>Ensayos a 100° F (30°C), 1 hora de duración</u>			
12 E/50°C	5%	314	inestable, fuerte segregación de aceite, descomposición total extraído 100% por lavado	10%
12 E/50°C	10%	184	extraído 45,2% por lavado	15%
	<u>Ensayos a 50° C, 1 hora de duración</u>			
12 E/50°C	ya no realizable			15%
			Penetración a 50°C	
			309	extraído por la lavado, masa principal: estable
			186	extraído 1,2% por lavado. Masa principal: estable
			192	extraído 8,3% por lavado.



306023



Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 15 de noviembre de 1.963, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

20

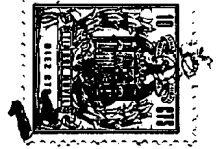
25

1º.- Mejoras introducidas en la fabricación de lubricantes insensibles al agua y resistentes a la temperatura, consistentes en un aceite lubricante mineral o sintético y una adición de óxidos de metales o de metaloides finísimamente divididos, caracterizadas porque el material de adición consiste en un óxido mixto de dióxido de silicio con óxidos metálicos, el cual se obtiene en fase gaseosa como aerosol de óxido mixto por reacción hidrolítica de una mezcla de un halogenuro de silicio y uno o varios halogenuros metálicos volátiles, y por subsiguiente coagulación a aerogel de óxido mixto o en una mezcla de óxidos de dióxido de silicio con óxidos metálicos, la cual se obtiene, en fase gaseosa como aerosoles de los óxidos individuales, por reacción separada oxidante o hidrolítica de un halogenuro de silicio y de uno o varios halogenuros metálicos volátiles, y como mezcla de aerogales después de su mezcla por coagulación conjunta, conteniendo así sus partículas grupos oxihidrato insolubles en agua o difícilmente solubles en agua, o siendo capaces de formarse con el agua.

30

2º.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque la adi-

306023



ción es un óxido mixto de dióxido de silicio con 0,5 a 5 % de -  
óxido de aluminio.

3º.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque la -  
adición es una mezcla de óxidos de dióxido de silicio y óxido -  
5 de aluminio.

4º.- Mejoras según los puntos 1 a 3, caracterizadas por--  
que dicho lubricante contiene de 5 a 25 % del óxido mixto o de  
la mezcla de óxidos, con relación a su peso total.

5º.- Mejoras introducidas en la fabricación de lubrican  
10 tes insensibles al agua y resistentes a la temperatura.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por  
una sola de sus caras.

Madrid,

14 1927 1504  
P.A.  
*[Handwritten signature]*