

331914



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

.....PATENTE DE INVENCION.....

por VEINTE años en España, por "UN METODO

RA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION CON

NIENDO UN METAL".

a favor de

THE LUBRIZOL CORPORATION.

domiciliado en 29.400 Lakeland Boulevard

CLEVELAND, Ohio 44117 ESTADOS UNIDOS.

PRIORIDAD: de las solicitudes de patentes estadounidenses Nos. 493.240 del Octubre 1.965 y 565.740 del 18 de Julio de 1.966.

IG.

BAD ORIGINAL

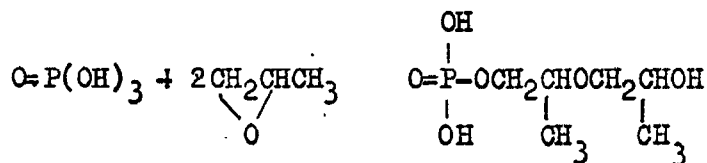


= 4

1 Este invento se refiere a nuevas composiciones de ma-
 5 teria y a métodos para su preparación. Más particularmente,
 se refiere a composiciones preparadas 1) haciendo reaccionar
 un mol de ácido fosfórico con hasta 5 equivalentes de un
 epóxido orgánico y 2) haciendo reaccionar el producto así
 formado con aproximadamente 0,4-2,0 equivalentes de una base
 metálica. En una realización preferida la relación de moles
 de ácido fosfórico a equivalentes de epóxido es alrededor de
 1:1 y la relación de moles de este producto a equivalentes
 10 de base metálica es también aproximadamente 1:1.

Aunque no es conocida la constitución exacta de los
 productos formados por esta secuencia de reacción, el estu-
 dio de la bibliografía referente a reacciones análogas y de
 las propiedades químicas de los productos, especialmente sus
 15 índices de neutralización, ha conducido a varias conclusio-
 nes. En primer lugar, el epóxido reacciona generalmente como
 si fuera un dímero. Por lo tanto, la etapa inicial en la
 reacción del ácido fosfórico con óxido de propileno puede ser
 representada como sigue:

20



En segundo lugar, el producto de la primera etapa de
 la secuencia de reacción de esta invención es una mezcla de
 25 ácido fosfórico sin reaccionar y monoésteres, diésteres y
 triésteres del mismo. La composición de esta mezcla ha sido
 determinada para varias relaciones molares de epóxido a áci-
 do fosfórico, a partir de los índices de neutralización del
 producto, utilizando como indicadores azul de bromofenol y
 30 fenolftaleína. (El primero de éstos es ácido y cambia de co-

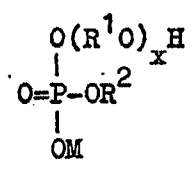


1 lor después de haber valorado la primera acidez del ácido
 5 fosfórico; el segundo es moderadamente básico y cambia de co-
 lor después de haber valorado el segundo hidrógeno). Estas
 composiciones se dan en la siguiente tabla.

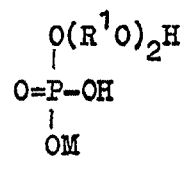
Relación molar, epóxido:H ₃ PO ₄	Porcentaje en moles			
	H ₃ PO ₄	Monoéster	Diéster	Triéster
1:1	67	22	5	6
2:1	44	29	10	17
3:1	28,5	25	14,5	32
4:1	14,5	18	20	47,5
5:1	3	11	19	67

10 En tercer lugar, frecuentemente la reacción del produc-
 to ácido fosfórico - epóxido con la base metálica da un pro-
 ducto en el cual solo una pequeña cantidad de metal va incor-
 15 porada a la composición. Aunque es preferible un contenido
 en metal del 5 % por lo menos, el porcentaje puede ser inclu-
 so de solo el 0,2 % aproximadamente.

Basados en los hechos descritos, el presente invento
 se dirige todavía más específicamente a compuestos y mezclas
 20 de compuestos de fórmula general



25 donde R¹ es un radical etileno sustituido o no; R² es hidró-
 geno, un catión metálico o (R¹O)_xH; M es un equivalente de
 un catión metálico; y x es un número entero de 1 a 5. Los
 compuestos preferidos de esta clase son los de fórmula



30

- 4 00



1 donde R¹ y M son los definidos anteriormente.

La preparación de las composiciones del presente inven
to se realiza mediante una reacción en dos etapas, siendo la
primera la formación del producto de reacción ácido fosfóri-
5 co - epóxido y la segunda su reacción con la base metálica.
Para la primera etapa se prefiere emplear ácido fosfórico
concentrado, generalmente al 85 % o más y, de preferencia, al
rededor del 100 %. También es adecuado el fosfoleum (ácido
fosfórico de concentración superior al 100 %).

10 El término "epóxido" en el sentido utilizado aquí se
refiere a cualquier compuesto que contenga por lo menos un
anillo oxirano (oxaciclopropano). El epóxido también puede
contener otros grupos funcionales con tal de que no interfie-
ran con la reacción de esta invención y no se descompongan
15 en las condiciones de reacción. Así pues, el epóxido puede
ser alifático, tal como óxido de etileno, propileno o buti-
leno; aromático, tal como óxido de estireno, o-metilestireno
o p-cloroestireno; un éter, tal como alilglicidil éter o un
polímero del mismo; una resina epóxida del tipo que resulta
20 en la reacción de epiclorhidrina con bifenol A, teniendo di-
cha resina grupos epóxido terminales; o similares. Los epó-
xidos preferidos son los alifáticos, especialmente el óxido
de propileno. Con referencia a los epóxidos, el término
"equivalente" es un número de gramos u otras unidades de pe-
25 so igual al peso molecular del epóxido dividido por el núme-
ro de grupos epóxi por molécula.

La reacción entre el ácido fosfórico y el epóxido es
exotérmica y se controla mejor añadiendo gradualmente el
epóxido sobre el ácido fosfórico. Generalmente, no requiere
30 calor externo; la reacción puede llevarse a cabo comenzando



- 4

1 a la temperatura ambiente y la temperatura aumenta gradual-
mente durante la adición de epóxido hasta que llega a unos
70-90°C. Si la reacción es lenta al comenzar a la temperatu-
ra ambiente, puede aplicarse calor externo. Generalmente no
5 es necesario el uso de un disolvente, pero en ciertos casos
pueden emplearse disolventes. En general se añaden hasta 5
moles de epóxido aproximadamente, preferiblemente de 1 a 2,5
moles aproximadamente, por mol de ácido fosfórico.

La segunda etapa del proceso, en la cual se hace reac-
10 cionar el producto ácido fosfórico - epóxido con una base me-
tálica, se realiza preferiblemente a una temperatura compren-
dida entre unos 40°C y 80°C. Las bases metálicas adecuadas
son, por ejemplo, los óxidos, hidróxidos, carbonatos, bicar-
bonatos, alcóxidos, fenatos, sulfuros y compuestos similares.
15 Los metales más adecuados son los alcalino-térreos y los de
transición, especialmente cinc, magnesio, manganeso, cadmio,
aluminio, hierro y estaño; pero también pueden emplearse me-
tales alcalinos. (especialmente litio). El cinc es el metal
preferido. La base metálica puede añadirse a la mezcla de
20 reacción de una sola vez o gradualmente para mantener un con-
trol más preciso de la velocidad de reacción y de la tempera-
tura. Por cada mol de ácido fosfórico utilizado en la prepa-
ración del producto de reacción de epóxido - ácido fosfórico,
se emplean alrededor de 0,4 a 2,0 equivalentes de base metá-
25 lica; preferiblemente, la relación de equivalentes de base
metálica a moles de ácido fosfórico se encuentra comprendida
entre 0,8:1 y 1:1 aproximadamente. La reacción puede llevar-
se a cabo en presencia o ausencia de un disolvente, aunque
es preferible emplear disolventes, especialmente derivados
30 orgánicos oxigenados tales como alcoholes, éteres, cetonas,

4 OCT.



1 éter-alcoholes y similares. Ejemplos específicos de disolven-
tes adecuados son el éter monobutílico del etilenglicol, 1-
hexanol, 4-metil-2-pentanol, dietilenglicol, dioxano, mezclas
5 de éstos con hidrocarburos aromáticos tales como tolueno o
xileno y similares.

Una vez disuelta completamente la base metálica en la
mezcla de reacción, es preferible eliminar el agua calentando
dicha mezcla a unos 110-180°C. La eliminación del agua puede
de ser promovida reduciendo la presión o purgando el sistema
10 con un gas inerte tal como nitrógeno. Aunque es preferible,
no siempre es necesario eliminar el agua y con frecuencia puede
emplearse la mezcla sin separar el agua. No obstante, en
la mayor parte de los casos, los residuos insolubles en la
mezcla de reacción deben separarse por filtración o un medio
15 análogo antes de su uso.

Los siguientes Ejemplos ilustran los métodos de preparación
de las composiciones de esta invención.

Ejemplo 1

20 Sobre 2940 g (30 moles) de ácido fosfórico al 100 %
se añaden, a lo largo de un periodo de 2½ horas, 1740 g (30
moles) de óxido de propileno. La temperatura sube a 50°C
cuando comienza la adición de óxido de propileno y se mantiene
a 50-60°C durante toda la adición con un baño de agua. Una
vez añadido el óxido de propileno, la mezcla se calienta a
25 65-70°C durante 1/2 hora.

Sobre 2340 g del producto de reacción óxido de propileno -
ácido fosfórico así preparado, a 60°C, se añaden 610 g
(15 equivalentes) de óxido de cinc, a lo largo de un periodo
de 1/2 hora. La temperatura asciende a 115°C durante la adición
30 del óxido de cinc. La mezcla se calienta a 128-138°C y



1 se purga con nitrógeno durante 6 horas. Durante este periodo
se desprende agua de la mezcla de reacción; la cantidad total
de agua recuperada es de 133 ml. Una vez completada la elimi-
nación del agua, se añaden 1875 g de éter monobutílico de
5 etilenglicol, a lo largo de diez minutos. La mezcla se agita
durante 15 minutos y se deja en reposo durante la noche. Fi-
nalmente, se añade coadyuvante de la filtración (2 % en pe-
so) y se filtra la solución.

El producto es una solución al 60 % en éter monobutí-
10 lico de etilenglicol del compuesto con una relación de óxido
de propileno (moles) : ácido fosfórico (moles) : óxido de
cinc (equivalentes) de 1,0:1,0:0,5; contiene el 10,6 % de
cinc y el 10,1 % de fósforo.

Ejemplo 2

15 Se prepara una solución al 50 % en éter monobutílico
de etilenglicol de un producto de reacción óxido de propile-
no - ácido fosfórico - óxido de cinc, preparado siguiendo el
método del Ejemplo 1 con la diferencia de que no se separa el
agua y la temperatura máxima de la mezcla de reacción es de
20 67°C. Después de añadir la sal, la mezcla se agita a 67°C
durante 6 horas para completar la disolución del óxido de
cinc. El producto contiene 8,45 % de cinc y 7,53 % de fósforo
y adquiere turbidez al dejarlo en reposo.

Ejemplo 3

25 Una solución de 780 g (5,0 moles) de un producto de
reacción óxido de propileno - ácido fosfórico 1:1, preparado
por el método descrito en el Ejemplo 1, en 939 g de 1-hexanol
se calienta a 50°C y se añaden 204 g (5,0 equivalentes) de
30 óxido de cinc a lo largo de un periodo de 5 minutos. La solu-
ción se calienta a 130°C (temperatura de reflujo) durante 20



1 minutos y el agua desprendida (29 ml) se recoge en una tram-
pa. Una vez eliminada el agua, se añade coadyuvante de la fil-
tración (3 % en peso) a la solución, que a continuación se en-
fría y se filtra. El producto se obtiene en forma de solución
5 al 50 % en 1-hexanol; tiene un contenido en cinc del 7,95 %
y un contenido en fósforo del 8,20 %.

Ejemplo 4

Se repite el procedimiento del Ejemplo 3, excepto que
la relación de moles del producto de reacción óxido de pro-
10 pileno - ácido fosfórico a equivalentes de óxido de cinc es
1:0,91 y el disolvente es 4-metil-2-pentanol, que se encuen-
tra presente en cantidad suficiente para formar una solución
al 50 % del producto.

Ejemplo 5

15 Se mezclan 800 g del producto del Ejemplo 4 y 400 g
de dietilenglicol y se calientan durante 2 horas a 145^o C al
mismo tiempo que se purga con nitrógeno. El 4-metil-2-penta-
nol se separa por evaporación y el residuo es la solución
deseada al 50 % del producto en dietilenglicol.

Ejemplo 6

20 Una solución de 163 g (4,0 equivalentes) de óxido de
cinc en 415 g de mezcla 4:1 (en peso) de 1-hexanol y tolueno
se calienta a 50^o C y se añade, a lo largo de un periodo de
una hora, una solución de 624 g (4,0 moles) de un producto
25 de adición óxido de propileno - ácido fosfórico 1:1 en 336 g
del disolvente 1-hexanol - tolueno, con agitación. La mezcla
de reacción se calienta a 115-130^o C y se purga con nitrógeno,
separándose así 36 ml de agua. A continuación se enfría a
100^o C y se añaden 30 g de coadyuvante de la filtración. La
30 mezcla se enfría de nuevo hasta 80^o C y se filtra. Se obtiene



1 Una solución al 50 % del producto de reacción que contiene
8,65 % de cinc y 7,69 % de fósforo.

Ejemplo 7

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 6 con la dife-
rencia de que el disolvente es dietilenglicol. Se obtiene una
solución al 50 % del producto.

Ejemplo 8

10 Sobre 980 g (10,0 moles) de ácido fosfórico al 100 %, a 50-60°C, se añaden 580 g (10,0 moles) de óxido de propileno. La mezcla se agita durante una hora, después de lo cual se añaden 1810 g de 4-metil-2-pentanol. A continuación se calienta la solución a 55°C y se añaden 342 g (9,64 equivalentes) de óxido de cinc a lo largo de 10 minutos. La mezcla de reacción se calienta a 110-128°C y se purga con nitrógeno durante 3 horas; de esta forma se recuperan 68 ml de agua por destilación. Después de dejar en reposo durante la noche, la mezcla se calienta a 128°C y se purga durante dos horas más con nitrógeno, obteniéndose 19 ml más de agua. A continuación se enfría la mezcla y se filtra (con adición del 2 % de coadyuvante de la filtración). El producto, una solución al 50 % en 4-metil-2-pentanol, contiene 7,70 % de cinc y 8,30 % de fósforo.

Ejemplo 9

25 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 3, se prepara un aducto de óxido de propileno - ácido fosfórico - óxido de cinc a partir de 490 g (5,0 moles) de ácido fosfórico, 218 g (3,75 moles) de óxido de propileno, 204 g (5,0 equivalentes) de óxido de cinc y 867 g de 1-hexanol. El producto, una solución al 50 % en 1-hexanol, contiene 8,21 % de cinc y 8,62 %
30 de fósforo.



1

Ejemplo 10

5

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara un producto de reacción a partir de 3,0 moles de óxido de propileno, 3,0 moles de ácido fosfórico, 7,5 equivalentes de óxido de cinc y 785 g de éter monobutílico de etilenglicol. El producto, una solución al 60 % en éter monobutílico de etilenglicol, contiene 9,25 % de cinc y 8,95 % de fósforo.

10

Ejemplo 11

15

Por un método similar al descrito en el Ejemplo 1, se prepara un producto de reacción de óxido de propileno - ácido fosfórico con una relación molar de óxido de propileno a ácido fosfórico de 1,5:1. Sobre una solución de 925 g (5,0 moles) de este producto en 925 g de 1-hexanol se añaden 204 g (5,0 equivalentes) de óxido de cinc. La adición tiene lugar a lo largo de un período de 10 minutos durante el cual la temperatura sube a 40°C. A continuación se calienta la mezcla a 133-154°C durante una hora, durante cuyo tiempo se separan por destilación 45 g de agua. Entonces se añaden 45 g más de 1-hexanol y el material se filtra. Se obtiene una solución al 55 % en 1-hexanol del producto de reacción que contiene 7,10 % de fósforo y 6,44 % de cinc.

20

Ejemplo 12

25

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara un producto de reacción de óxido de propileno - ácido fosfórico 3:1. Se hace reaccionar una solución de 2 moles de este producto en 607 g de 4-metil-2-pentanol con un mol de óxido de cinc siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos anteriores. El producto, una solución al 50 % en 4-metil-2-pentanol, contiene 5,22 % de cinc y 4,95 % de fósforo.

30



1

Ejemplo 13

Se prepara un producto de reacción de óxido de propileno - ácido fosfórico 5:1 esencialmente por el método descrito en el Ejemplo 1. Sobre una solución de 1,0 moles de este producto en 420 g de isohexanol se añaden 1,0 equivalentes de óxido de cinc, siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos anteriores. El producto, una solución al 50 % en isohexanol, contiene 2,13 % de cinc y 2,82 % de fósforo.

5

Ejemplo 14

10

Por el método del Ejemplo 1 se prepara un producto de reacción de alilglicidil éter - ácido fosfórico 1:1. Sobre una solución de 424 g (2,0 moles) de este producto en 437 g de 1-hexanol se añaden 81 g (2,0 equivalentes) de óxido de cinc, a 50°C, a lo largo de 15 minutos. La mezcla se calienta a 140°C y se purga con nitrógeno para eliminar el agua y después se enfría y filtra. El producto, una solución al 50 % en 1-hexanol, contiene 5,68 % de cinc y 5,8 % de fósforo.

15

Ejemplo 15

20

Se diluyen con 860 g de alcohol isohexílico, 1200 g (2,0 moles) de una solución al 75 %, en una mezcla 2:1 (en peso) de metilisobutil cetona y xileno, de un producto de condensación de bifenol A - epiclorhidrina de peso molecular 450 aproximadamente. La solución se calienta a 50°C y se añaden 196 g (2,0 moles) de ácido fosfórico al 100 %, a lo largo de 20 minutos, seguido de 82 g (2,0 equivalentes) de óxido de cinc. La mezcla se calienta durante 2 horas a 110-127°C para eliminar el agua, después de lo cual se enfría y se filtra. La solución al 50 % resultante contiene 1,87 % de cinc y 2,46 % de fósforo.

25

30



1

Ejemplo 16

5

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara un producto de reacción a partir de 780 g (5,0 moles) de un producto de reacción de óxido de propileno - ácido fosfórico 1:1, 320 g (5,0 equivalentes) de óxido de cadmio y 1055 g de éter monobutílico de etilenglicol. El producto, una solución al 50 % en éter monobutílico de etilenglicol, contiene 4,70 % de fósforo y 0,58 % de cadmio.

10

Ejemplo 17

15

Una solución de 624 g (4,0 moles) de un producto de adición óxido de propileno - ácido fosfórico 1:1 en 668 g de isohexanol se calienta a 50°C y se añaden 81 g (4,0 equivalentes) de óxido magnésico. La mezcla se calienta a 120°C y se pasa una corriente de nitrógeno para eliminar el agua; a continuación se añaden 200 g de xileno. La solución se enfría y se filtra, dando una solución al 43 % de un producto de reacción de óxido magnésico - óxido de propileno - ácido fosfórico que contiene 0,28 % de magnesio y 6,28 % de fósforo.

20

Ejemplo 18

25

Sobre una solución de 624 g (4,0 moles) de un producto de reacción de óxido de propileno - ácido fosfórico 1:1 en 564 g de 4-metil-2-pentanol y 550 g de 2-metilpentanol se añaden 151 g (3,28 equivalentes) de óxido manganeso, a 50-52°C. El producto se purga con nitrógeno a 125-138°C para eliminar el agua y se filtra; el producto contiene 0,575 % de manganeso y 5,00 % de fósforo. Se obtiene en forma de solución al 40 %.

30

Ejemplo 19

Una solución de 428 g (2,0 moles) de un producto de reacción 2:1 de óxido de propileno con ácido fosfórico en



- 4 00

1 520 g de dioxano se calienta a 50°C y se añaden 92 g (2,0
equivalentes) de óxido manganeso. La mezcla se calienta a re-
flujo a 100°C durante 1½ horas aproximadamente, después de lo
5 flujo se añaden 145 g más de dioxano. Finalmente, la solu-
ción se filtra con adición del 2 % en peso de coadyuvante de
la filtración. El producto, una solución al 40 % en dioxano,
tiene un contenido en manganeso del 4,22 % y un contenido en
fósforo del 5,09 %.

10

Ejemplo 20

Una solución de 642 g (3,0 moles) de un producto de
reacción de óxido de propileno - ácido fosfórico 2:1 se di-
suelve en 697 g de isohexanol y la solución se calienta a
50°C. Se añaden 69 g (1,5 equivalentes) de óxido manganeso y
15 la mezcla se calienta a 120°C y se purga con nitrógeno para
eliminar el agua. Finalmente, la mezcla se enfría y se filtra
(con adición del 2 % en peso de coadyuvante de la filtración),
dando un producto que contiene 2,86 % de manganeso y 7,31 %
de fósforo.

20

Ejemplo 21

Una solución de 624 g (4 moles) de un producto de re-
acción de óxido de propileno - ácido fosfórico 1:1 en 490 g
de 1-hexanol se calienta a 40°C y se añaden lentamente 230 g
(4 equivalentes) de carbonato manganeso, a lo largo de 1-1/4
25 horas mientras la temperatura aumenta a 60°C. Una vez comple-
tada la adición de carbonato manganeso, la mezcla se calienta
a 70°C hasta que cesa el desprendimiento de gases. Se obtiene
un material viscoso (solución al 60 % en 1-hexanol) que con-
tiene el 5,50 % de manganeso y el 10,55 % de fósforo.

30



1

Ejemplo 22

Siguiendo el método descrito en el Ejemplo 4, se prepara un producto de reacción de óxido de propileno - ácido fosfórico 1:1 a partir de 392 g (4,0 moles) de ácido fosfórico y 232 g (4,0 moles) de óxido de propileno. Se añaden 160 g (3 equivalentes) de óxido férrico a una temperatura de 50°C, se hace pasar nitrógeno por la mezcla para eliminar el agua a 50-130°C y se filtra (con adición del 3 % de coadyuvante de la filtración). El producto tiene un contenido en hierro de 3,76 % y un contenido en fósforo de 8,43 %.

10

Ejemplo 23

Por un método semejante al descrito en el Ejemplo 9, se prepara un producto de reacción de óxido de propileno - ácido fosfórico - óxido estannoso a partir de 2 moles de óxido de propileno, 2 moles de ácido fosfórico y 2 equivalentes de óxido estannoso. El disolvente es 1-hexanol (429 g). El producto, una solución al 50 %, contiene 0,76 % de estaño y 5,79 % de fósforo.

15

Ejemplo 24

Se añaden 146 g (3,0 equivalentes) de sulfuro de cinc sobre una solución de 468 g (3,0 moles) de un producto de reacción de óxido de propileno - ácido fosfórico 1:1 en 563 g de 4-metil-2-pentanol a una temperatura de 65-85°C. La mezcla de reacción se calienta a unos 130°C durante 1½ horas, recogiendo el sulfuro de hidrógeno desprendido por absorción en una solución cáustica. A continuación se purga con nitrógeno durante 1½ horas a 125°C; se prosigue la purga con nitrógeno durante una hora más a medida que la temperatura desciende a 85°C. La solución se trata con el 3 % en peso de coadyuvante de la filtración y se filtra. El producto es un fluido

25

30



1 amarillo, transparente, (solución al 50 % en 4-metil-2-pentanol) del compuesto de cinc-fósforo que contiene 1,36 % de cinc y 9,20 % de fósforo.

Ejemplo 25

5 Siguiendo el procedimiento de los anteriores ejemplos se prepara un producto de reacción de hidróxido de litio - óxido de propileno - ácido fosfórico a partir de 168 g (4,0 equivalentes) de hidróxido de litio y 624 g (4,0 moles) de un producto de reacción de óxido de propileno - ácido fosfórico 1:1 en 648 g de 1-hexanol. Después de filtrar se obtiene el producto en forma de fluido transparente, de color dorado (al 50 % en 1-hexanol) que contiene 0,327 % de litio y 5,25 % de fósforo.

Ejemplo 26

15 Se hacen reaccionar 136 g (2,0 equivalentes) de isopropóxido de aluminio con 372 g (2,0 moles) de un producto de reacción de óxido de propileno - ácido fosfórico 1,5:1 en 270 g de 1-hexanol. La reacción se lleva a cabo a 60-65°C durante 3 horas, después de lo cual el producto de reacción se filtra a través de una tela filtrante. Se obtiene una solución al 50 % que contiene 1,33 % de aluminio y 8,27 % de fósforo.

Ejemplo 27

25 Siguiendo el procedimiento de los ejemplos anteriores, se hacen reaccionar 740 g (4,0 moles) de un producto de reacción de óxido de propileno - ácido fosfórico 1,5:1 con 112 g (4,0 equivalentes) de óxido cálcico en 1816 g de 1-hexanol a 152°C. Por filtración se obtiene un líquido lechoso de baja viscosidad (al 50 % en 1-hexanol) que contiene 2,85 % de calcio y 6,80 % de fósforo.

30



1

Ejemplo 28

5

Se prepara como en el Ejemplo 1 un producto de reacción de óxido de estireno - ácido fosfórico 1:1. Se añaden 82 g (2,0 equivalentes) de óxido de cinc a lo largo de 15 minutos sobre una solución de 436 g (2,0 moles) de este producto de reacción en 500 g de 1-hexanol a 50-62°C. El agua formada en la reacción se elimina por destilación en corriente de nitrógeno a 70-120°C.

10

El residuo de la destilación se filtra para eliminar un sólido blanco lechoso que al parecer está constituido predominantemente por $ZnHPO_4$. El filtrado (815 g) contiene 1,98% de cinc y 4,74 % de fósforo.

15

20

25

30

Las composiciones de la presente invención son excelentes agentes espesadores, especialmente para uso como aditivos contra el descuelgue en materiales de plástico para sellar y calafatear y similares. Existe una amplia variedad de materiales de este tipo y las formulaciones de muchos de ellos son secretos comerciales cuidadosamente guardados. No obstante, en general, contienen como ingredientes esenciales un aglutinante resinoso, que puede ser una resina natural tal como caucho butílico o una resina sintética adecuada, y una carga sólida tal como carbonato cálcico, silicato magnésico y similares. Otros ingredientes que pueden ser convenientes son los espesadores y mejoradores de la adhesión tal como poli-isobuteno, resinas fenólicas, resinas hidrocarbonadas sólidas y similares; pigmentos cubrientes tal como negro de humo y dióxido de titanio; catalizadores del curado tal como dióxido de plomo y naftenato de cobalto; plastificantes tal como ftalato de dioctilo, parafinas cloradas, ésteres de resina o resina hidrogenada y similares; y retardantes del cu-



1 rado tal como ácido esteárico. Idealmente, estas composicio-
nes selladoras y calafateadoras deben ser tixotrópicas; es
decir, deben ser viscosas y resistentes a fluir en condicio-
nes de baja acción de cizalla pero deben fluir fácilmente
5 cuando son sometidas a una intensa acción de cizalla, tal co-
mo pasada rápida a través de una pistola de calafatear. Una
vez aplicada sobre la superficie a calafatear, la composición
debe curar dando una sustancia cauchífera que permanece fija
en su sitio pero "da de sí" con un cierto grado de flexibili-
10 dad cuando se deforma.

Muchas de las composiciones para calafateo que contie-
nen los ingredientes indicados más arriba tienen las propie-
dades tixotrópicas deseadas pero "descuelgan" cuando
se aplican. Es decir, tienen propiedades de líquido y tier-
15 "correr" en lugar de permanecer fijas en su sitio. Para
evitar este inconveniente, generalmente es necesario añadir
material anti-descuelgue. La mayor parte de los materiales
adecuados para este fin son sólidos, como la bentonita. Aunque
estos sólidos tienen excelentes propiedades anti-descuelgue
20 no son tan fáciles de medir en una formulación como los lí-
quidos. Por lo tanto, resultó inesperado y comercialmente im-
portante descubrir que las composiciones de esta invención
funcionan bien cuando se encuentran presentes en pequeñas cantidades en canti-
dades entre el 0,5 % y el 25 % aproximadamente (preferible en-
25 te alrededor del 0,5-5 %) del peso de la composición y en el
mejor de los casos alrededor del 2-30 % del peso de la resina
aglutinante, comunican excelentes propiedades contra el des-
cuelgue a estas formulaciones.

Las propiedades tixotrópicas y contra el descuelgue
30 de las formulaciones para calafateo que contienen las compo-



4 OCT 1960

1 siciones de esta invención quedan demostradas por los siguientes
tes ensayos. Se prepara una composición para calafateo a base
se de caucho butílico a partir de los siguientes ingredientes
en las cantidades indicadas. Todas las partes se dan en peso
5 a menos que se indique lo contrario.

	Aglutinante de caucho butílico (solución al 50 % en disolvente Stoddard)	300 partes
	Carga de carbonato cálcico	309 partes
	Carga de silicato magnésico	77,4 partes
10	Pigmento de dióxido de titanio	39 partes
	Espesador de resina hidrocarbonada (solu- ción al 60 % en disolvente Stoddard)	57 partes
	Plastificante de éster resínico hidroge- nado	6,6 partes
15	Disolvente Stoddard	44,1 partes

Esta composición se usó como muestra de control; también se
prepararon composiciones de calafateo similares conteniendo
los ingredientes indicados en proporciones idénticas y en
cantidades variables de los productos de los Ejemplos 4, 5 y 7 co-
mo ingredientes contra el descolgado.

La viscosidad y las propiedades tixotrópicas de la com-
posición fueron determinadas por el método Severs de medida
de la viscosidad, que consiste en bombear la composición a
través de un orificio con un diámetro de 0,625 cm aproximada-
mente, a diversas presiones y durante diferentes periodos de
25 tiempo. Para ser satisfactorias como materiales de calafateo,
las composiciones deben tener periodos de eflujo pequeños a
presiones bajas y periodos largos a presiones altas.

Las propiedades de "descuelgue" de las composiciones
30 se determinaron aplicando la composición a una placa metálica



1 a través de un molde de madera contrachapada de un espesor de
 3/4 de pulgada (1,87 cm) provisto de una abertura rectangular
 de 1 x 4 pulgadas (2,5 x 10 cm). Después de la aplicación, se
 5 retira el molde inmediatamente y se suspende la placa en po-
 sición vertical durante una noche, dejándola secar. Casi in-
 mediatemente se desarrolla un "descolgado" advertible pero el
 grado de descolgado posterior varía con las diversas composi-
 ciones que se están tratando. Al día siguiente se mide el gra-
 do de descuelgue en pulgadas.

10 Los resultados de estos ensayos se dan en la siguiente
 Tabla.

Composición pa ra calafateo	"Descol gado"	Tiempo de eflujo medio, g/100 g			
		10 psi. (0,70 ₂ kg/cm ²)	40 psi. (2,81 ₂ kg/cm ²)	70 psi. (4,92 kg/cm ²)	100 psi. (7,03 kg/cm ²)
15 Control	Fluye	0,09	1,10	3,97	10,58
Control + 20% [#] de producto del Ejemplo 4	3/4 in 1,9 cm	0,10	1,31	4,77	
Control + 10% [#] de producto del Ejemplo 5	1/8 in 3,2 cm	0,08	1,47	5,26	14,9
20 Control + 10% [#] de producto del Ejemplo 7	1/2 in 1,3 cm	0,03	0,73	3,02	9,0
Control + 5 % [#] de producto del Ejemplo 7	1/2 in 1,3 cm	0,04	0,92	3,89	10,95

[#]Sobre el peso de resina aglutinante

25 Las composiciones de este invento también pueden ser
 utilizadas como ingredientes en bases para pinturas, como
 30 composiciones para pintura o dibujo; como agentes gelificantes para
 composiciones selladoras para automoviles; como ingredientes
 de los baños fosfatantes de tricloroetileno para metales; y
 como materiales retardantes de la inflamación. Además, pueden



1 Ser utilizadas en combinación con reactivos básicos como agen-
tes espumantes para plásticos.

La utilidad de las composiciones de este invento como
aditivos de los baños fosfatantes de tricloroetileno queda de-
5 mostrada por el siguiente experimento. Se prepara un baño fos-
fatante con 50 g de ácido fosfórico al 85 %, 244 g de alcohol
n-butílico y 10 g de ácido acético glacial y se diluye a
4600 g con tricloroetileno. La solución se calienta a 77°C y
se sumerge en ella durante 5 minutos un panel de acero desen-
10 grasado a vapor. A continuación se saca el panel, se seca al
aire y se pinta con un esmalte alquídico de melamina.

Se prepara un baño fosfatante similar y se le añaden
33 g del producto del Ejemplo 3. Un segundo panel de acero
se sumerge de forma similar en esta solución, se seca y se
15 pinta.

Los paneles así tratados son sometidos al ensayo Salt
Fog Test (Método ASTM D117-57T)(niebla salina). En este ensa-
yo, se rompe la película de pintura en el panel rayando una
línea de 6 pulgadas (15 cm) sobre la superficie del panel.

20 Los paneles rayados se colocan entonces en una cabina que
contiene una solución acuosa al 5 % de cloruro sódico a 35°C.
Se hace burbujear aire a través de la solución para producir
una atmósfera salina corrosiva que se pone en contacto con la
superficie de los paneles de ensayo. Después de la exposición
25 los paneles de ensayo se rascan con una espátula para separar
la pintura suelta y después se evalúan visualmente para deter-
minar el porcentaje de pintura que se ha adherido a cada pa-
nel. En un segundo panel sometido a ensayo se evalúa la ten-
dencia de la corrosión a "socavar" la capa de pintura, re-
30 diendo la distancia de pintura separada desde la línea rayada.



1 y registrando esta distancia en treintaidosavos de pulgada.

Después de una exposición de 117 horas en la cámara Salt Fog (niebla salina), las placas de acero tratadas en el baño fosfatante de tricloroetileno en la forma descrita más arriba presentan un 65 % de adhesión de la pintura y un "arrugamiento" ("creep") de 4-10 unidades. Por el contrario los paneles tratados en la solución fosfatante que contiene la composición del Ejemplo 3 presentan un 85 % de adhesión de la pintura y un grado de "arrugamiento" ("creep") de 2 solamente.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

15

20

25

30

No. 331.914



REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de una composición conteniendo un metal que consiste en (1) hacer reaccionar un mol de ácido fosfórico hasta con unos 5 equivalentes de un epóxido orgánico y (2) hacer reaccionar el producto así formado aproximadamente con 0,4-2,0 equivalentes de una base metálica.

2. El método de la Reivindicación 1 en el cual el metal es cinc, manganeso, cadmio, aluminio, hierro, estaño, litio o un metal alcalino-térreo.

3. El método de la Reivindicación 1 en el cual el metal es cinc.

4. El método de la Reivindicación 3 en el cual el epóxido es óxido de propileno.

5. Un método según la Reivindicación 1 que consiste en hacer reaccionar un mol de ácido fosfórico con 1-2,5 equivalentes, aproximadamente, de óxido de propileno y después hacer reaccionar el producto así formado con 0,8-1,0 equivalentes, aproximadamente, de óxido de cinc.

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION CONTENIENDO UN METAL".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintidos páginas mecanografiadas.

Madrid, 4 de Octubre de 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.