



- 9 M

Nº 338.275

338275

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE LUBRIZOL CORPORATION

RESIDENCIA: 29400 Lakeland Boulevard, Cleveland,

Ohio 44117, EE.UU.

ENUNCIADO: "UN METODO PARA COMUNICAR PROPIEDA-

DES TIXOTROPICAS O PSEUDOPLASTICAS

A UNA COMPOSICION POLIMERICA QUE

CONTIENE RESINA"

Prioridad: Patentes estadounidenses, nºs 535742 del 21-3-66  
612332 del 30-1-67

R/G.

**POOR  
QUALITY**



338275

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Este invento se refiere a composiciones resinosas caracterizadas por poseer propiedades reológicas no newtonianas. En particular, el invento se refiere a composiciones resinosas que contienen como constituyente esencial un sistema disperso coloidal no newtoniano en mezcla íntima con los restantes ingredientes de la composición y a métodos para la preparación de tales composiciones.

Es bien sabido en la técnica que muchas aplicaciones de las composiciones resinosas requieren que dichas composiciones posean ciertas características reológicas. Específicamente es conveniente que el grado de fluidez de las composiciones dependa del grado de cizalla, es decir, de la deformación. Así, la viscosidad "aparente" de tales composiciones depende del grado de cizalla. Para grados de cizalla bajos, la viscosidad de la composición parece alta pero a medida que aumenta el grado de cizalla aplicado a las composiciones, disminuye la viscosidad "aparente".

El tipo particular de características de fluidez no newtonianas poseídas por las composiciones resinosas del presente invento se caracteriza como tixotrópico o pseudoplástico. La viscosidad aparente de la composición tixotrópica depende del grado de cizalla y de la longitud del periodo de tiempo durante el cual se aplica la acción de cizalla. Una composición pseudoplástica tiene una viscosidad aparente de pequeño valor a elevados grados de cizalla pero que aparece más alta a medida que disminuye el grado de cizalla. No obstante, su viscosidad es independiente de la duración de la acción de cizalla. Las características reológicas de los materiales se discuten con más detalle en muchos textos corrientes tales como: B. Jingersons and M.E. Straumanis, A Short



9 MAY. 1967

338275

1 Textbook on Colloidal Chemistry (2ª Edición), The Macmillan  
Co., N.Y., 1962, particularmente en las páginas 178 a 183.

5 Las propiedades tixotrópicas y pseudoplásticas son evi-  
dentemente importantes en muchas composiciones que contienen  
resinas poliméricas tales como pinturas, grasas, calafateos,  
revestimientos, composiciones para moldeo, composiciones pa-  
ra extrusión y similares. Por ejemplo, las pinturas deben  
10 fluir suficientemente bajo la presión de una brocha para cu-  
brir la superficie de que se trate. Pero la pintura debe per-  
manecer suficientemente "espesa" o viscosa para impedir la  
precipitación del pigmento durante el almacenamiento y antes  
del secado y para interrumpir el flujo de la pintura después  
de haber desaparecido la presión de la brocha. Análogamente,  
15 cuando se recubren artículos sumergiéndolos en las composicio-  
nes resinosas, es importante que la viscosidad aparente de  
las composiciones disminuya como resultado de la acción mecá-  
nica asociada con el descenso del artículo dentro de la com-  
posición. Sin embargo, al sacarlo, el material depositado so-  
bre el artículo deja de estar sometido a ninguna acción mecá-  
20 nica y debe volverse más viscoso para evitar que se descuel-  
gue o siga fluyendo el revestimiento sobre la superficie.  
Cuando se extruyen diversas composiciones plásticas, es de-  
seable que el grado de fluidez del plástico aumente bajo la  
fuerza del tornillo de la extruidora, pero después de salir  
25 de la extruidora, el grado de fluidez debe disminuir rápida-  
mente para que el artículo conserve su forma. Además, la di-  
ferencia entre las viscosidades aparentes de los materiales  
durante la extrusión y después de salir de la extruidora es  
un factor para la determinación de las velocidades máximas  
30 satisfactorias de extrusión, importante consideración econó-

9 MAY. 1967



# 338275

1 mica en la industria de los plásticos.

5 Estas son sólo algunas de las muchas aplicaciones de las composiciones resinosas caracterizadas por características de fluidez pseudoplásticas o tixotrópicas. Los expertos en la técnica conocen otras muchas aplicaciones que no necesitan discusión adicional aquí.

De acuerdo con lo que antecede, un objeto principal de la invención es proporcionar nuevas composiciones resinosas.

10 Otro objeto es proporcionar composiciones resinosas que poseen propiedades de fluidez pseudoplásticas o tixotrópicas.

15 Otro objeto es proporcionar composiciones resinosas que contienen como ingrediente esencial un sistema disperso coloidal no newtoniano en mezcla íntima con otros constituyentes de la composición.

Otro objeto es proporcionar composiciones resinosas que contienen como ingrediente esencial un sistema disperso coloidal capaz de comunicar a la composición propiedades pseudoplásticas, tixotrópicas y lubricantes.

20 Todavía otro objeto es proporcionar un método para comunicar propiedades pseudoplásticas o tixotrópicas a las composiciones resinosas mezclando íntimamente con ellas una cantidad eficaz de un sistema disperso coloidal no newtoniano.

25 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de las nuevas composiciones resinosas de esta invención.

30 Estos y otros objetos de la invención se consiguen proporcionando una composición resinosa constituida por una mezcla íntima de (A) una resina polimérica y (B) un sistema disperso coloidal no newtoniano formado por (1) partículas coloi

338275



1 dales sólidas que contienen metales, previamente dispersadas  
en (2) un medio disperso de un líquido orgánico inerte por  
lo menos y (3) como tercer componente esencial, por lo menos  
5 un miembro seleccionado entre el grupo formado por compues-  
tos orgánicos que son considerablemente solubles en dicho me-  
dio disperso, estando caracterizadas las moléculas de dicho  
compuesto orgánico por sustituyentes polares y porciones hi-  
dróforas. Las resinas poliméricas y el sistema disperso co-  
loidal que constituyen los ingredientes esenciales de la com-  
10 posición resinosa de la invención serán discutidos con más  
detalle a continuación.

La resina polimérica

Las clases representativas de resinas poliméricas ade-  
cuadas útiles en las composiciones de la invención compren-  
15 den poliolefinas, poliamidas, acrílicos, poliestirenos, poli-  
sulfuros, poliéteres, polifluorhidrocarburos, polimercapta-  
nos, poliésteres, poliuretanos, resinas acetales, politerpe-  
nos, resinas fenólicas, celulósicas, de melamina, resinas de  
furano, resinas alquídicas, resinas de silicona, resinas na-  
20 turales, mezclas de resinas naturales, mezclas de resinas  
sintéticas, mezclas de resinas naturales y sintéticas y simi-  
lares. Estas clases de resinas son bien conocidas como eviden-  
cian las publicaciones de la técnica anterior, tales como  
"Modern Plastics" (Encyclopedia Issue), Vol. 38, nº 1A, Sep-  
25 tiembre 1960, publicado por Breskins Publications, Inc., Bris-  
tol, Connecticut. Esta publicación presenta muchos ejemplos  
ilustrativos que caen dentro de las clases anteriores de re-  
sinas así como otros materiales poliméricos adecuados.

Más específicamente, entre los ejemplos representativos  
30 de las numerosas composiciones de resinas poliméricas adecua-

338275

- 6 -



1967

1 das se incluyen los siguientes: ácidos poliacrílicos, ácidos  
polimetacrílicos, ácidos poli-2-haloacrílicos, ácidos poli-  
2-cianoacrílicos y los correspondientes poliésteres de estos  
5 ácidos en los que la porción alcohólica se deriva de (1) al-  
canoles de uno a unos veinte átomos de carbono, por ejemplo,  
metanol, etanol, butanol, octanol, alcohol laurílico, alcohol  
estearílico, etilenglicol, polietilenglicol; (2) haloalcano-  
les tales como 2-cloroetanol; (3) aminoalcanoles, por ejemplo  
2-(terc-butilamino) etanol y 2-dietilaminoetanol; (4) alcoxi-  
10 alcanoles ilustrados por 2-metoxietanol, 2-etoxietanol y 3-  
etoxipropanol; y (5) cicloalcanoles tales como ciclohexanol  
y ciclopropanol; las correspondientes poliamidas de éstos  
ácidos comprendidas las alquilen-bis-amidas y otras amidas  
N-sustituídas tales como N-terc-butilacrilamida, poliacrilo-  
15 nitrilo y resinas acrílicas derivadas de la copolimerización  
de dos o más de estos monómeros acrílicos, a saber, ácido  
acrílico, acrilonitrilo, ácido metacrílico, ácido 2-cloroacrí-  
lico, ácido 2-cianoacrílico y las correspondientes amidas y  
ésteres de estos ácidos. También se consideran los polímeros  
20 y copolímeros de las acrilamidas N-3-sustituídas con oxihidro-  
carburos del tipo descrito en la patente estadounidense núm.  
3.277.056.

Otras resinas poliméricas adecuadas son las celulósicas  
tales como nitratos de celulosa, acetatos de celulosa, propio-  
25 natos de celulosa, butiratos de celulosa, etilcelulosa y com-  
binaciones de éstas, como acetato-butirato de celulosa; las  
poliolefinas ilustradas por el polietileno, polipropileno, po-  
libutenos, poli-isobutilenos, copolímeros de etileno-propile-  
no, copolímeros de etileno-propileno conteniendo hasta alre-  
30 dedor del 3 % de una diolefina; polihaloolefinas, por ejemplo

338275

- 7 -



1 politetrafluoretílenos, policlorotrifluoretílenos; poliamidas, incluidas las policaprolactamas, poliamidas derivadas del ácido sebácico y/o del ácido adípico y alquilenpoliaminas tales como hexametilendiamina; la poliamida derivada de la polimerización del ácido 11-aminoundecanoico; copolímeros y terpolímeros que contienen poliestireno y estireno, tales como los copolímeros de estireno y acrilonitrilo o terpolímeros de estireno, 1,3-butadieno y acrilonitrilo; el poliéter clorado producido en la apertura de un anillo de oxetano clorado preparado a partir de pentaeritritol, por ejemplo el poliéter vendido bajo el nombre Penton por Hercules Powder Co.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
Todavía otras resinas adecuadas son los polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo; polivinilacetales como el propio polivinilacetal y el polivinilbutiral-resinas de urea-formaldehído; resinas de melamina-formaldehído; resinas de cumarona-indeno; resinas de fenol-formaldehído, resinas de fenol-furfural; y similares. También pueden ser utilizadas en las composiciones de esta invención diversas mezclas de estas resinas.

Las composiciones resinosas consideradas en el presente invento incluyen las resinas en dispersión, a saber: (1) plastisoles, (2) organosoles y (3) plastisoles modificados tales como las resinas plastificadas ilustradas por el cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, acetatos de celulosa, nitratos de celulosa y similares plastificados. Los sistemas dispersos coloidales se incorporan fácilmente a estas composiciones líquidas simplemente mezclando. Los términos "plastisol", "organosol" y "plastisol modificado" son términos téc-

338275



1 nicos utilizados para describir diversos materiales resinosos  
líquidos en forma de suspensiones o soluciones de resinas en  
polvo o en gránulos en diversos plastificantes, diluyentes,  
dispersantes, disolventes, etc. (Véase "Modern Plastics", su-  
5 pra, págs. 130-131, 413-415). De hecho, estas composiciones  
de resinas en suspensión constituyen una clase preferida de  
resinas poliméricas en las que emplear los sistemas dispersos  
coloidales.

Los plastificantes que pueden ser utilizados en las com-  
10 posiciones resinosas de este invento son los ftalatos, fosfa-  
tos, adipatos, azelatos, sebacatos y similares. Son ejemplos  
específicos los ftalatos de dialquilo como ftalatos de di-(2-  
etilhexilo), ftalato de dibutilo, ftalato de dietilo, ftalato  
de dioctilo, ftalato de butilooctilo, ftalato de dicitclohexilo,  
15 ftalato de butilbencilo; fosfatos de triarilo tales como fos-  
fato de tricresilo, fosfato de trifenilo, fosfato de cresildif-  
fenilo; fosfatos de trialquilo tales como fosfato de triocti-  
lo y fosfato de tributilo; fosfatos de alcoxiarquilo tales  
como fosfato de tributoxietilo; fosfatos de alquilarilo tales  
20 como fosfato de octildifenilo; adipatos de arquilo tales como  
adipato de di-(2-etilhexilo), adipato de di-iso-octilo, adipa-  
to de octildecilo; sebacatos de dialquilo tales como sebacato  
de dibutilo, sebacato de dioctilo, sebacato de di-iso-octilo;  
azelatos de arquilo tales como azelato de di-(2-etilhexilo)  
25 y azelato de di-(2-etilbutilo); y similares. Otros plastifi-  
cantes son los citratos tales como citrato de acetil-tri-n-  
butilo, citrato de acetil-trietilo, citrato de monoisopropilo,  
citrato de trietilo, citrato de mono-, di- y tri-estearilo;  
triacetina, salicilato de p-terc-butilfenilo, estearato de bu-  
30 tilo; ésteres del ácido benzoico derivados del dietilenglicol.

338275



1967

1 -dipropilenglicol, trietilenglicol y polietilenglicoles; sul-  
 fonamidas tales como toluensulfonamida, etc. Una lista de  
 plastificantes adecuados ilustrativos se encuentra en las  
 5 páginas 413 a 416 y 648 a 664 del citado volumen de "Modern  
 Plastics".

Si se utiliza un plastificante, la cantidad del mismo  
 empleada depende de la naturaleza de la resina polimérica y  
 del plastificante. Sin embargo, como puede observarse fácil-  
 mente remitiéndose a los pasajes citados de "Modern Plastics",  
 10 el uso de resinas plastificadas es corriente y la selección  
 del tipo y cantidad apropiados de plastificante o mezclas de  
 plastificantes para una resina polimérica o mezcla de resi-  
 nas particular se encuentra al alcance de los expertos.

Los sistemas dispersos coloidales

15 La terminología "sistemas dispersos" utilizada en la  
 memoria y reivindicaciones es un término de la técnica gené-  
 rico de los coloides o soluciones coloidales, es decir, "cual-  
 quier medio homogéneo que contenga entidades dispersadas de  
 cualquier tamaño y estado", Jingsons y Straumanis, pág. 1,  
 20 supra. Sin embargo, los sistemas particulares dispersos del  
 presente invento forman un subgénero dentro de esta amplia  
 clase de sistemas dispersos, estando caracterizado este sub-  
 género por varios rasgos importantes.

Este subgénero comprende aquellos sistemas dispersos en  
 25 los que por lo menos una porción de las partículas dispersa-  
 das en ellos son partículas sólidas que contienen metales,  
 formadas in situ. Por lo menos del 10 % al 50 % aproximadamen-  
 te son partículas de este tipo y, de preferencia, prácticamen-  
 te todas las partículas sólidas citadas se forman in situ.

30 Siempre que las partículas sólidas permanencen disper-

338275



1 -sadas en el medio dispersante como partículas coloidales, el  
tamaño de partícula no es crítico. En general, las partículas  
no serán mayores de 5000 Å. Sin embargo, es preferible que  
el tamaño máximo de la partícula unidad sea inferior a unos  
5 1000 Å. En un aspecto particularmente preferido de la inven-  
ción, el tamaño de la partícula unidad es menor de unos 400 Å.  
Los sistemas con un tamaño de partícula unidad comprendido  
entre 30 Å y 200 Å dan excelentes resultados. El tamaño mí-  
10 mo de la partícula unidad es de 20 Å por lo menos y preferi-  
blemente de unos 30 Å por lo menos.

El término "tamaño de la partícula unidad" se emplea  
para designar el tamaño medio de partícula de las partículas  
sólidas que contienen metales suponiendo la máxima dispersión  
de las partículas individuales en el medio disperso. Esto es,  
15 la partícula unidad es aquella partícula cuyo tamaño corres-  
ponde al tamaño medio de las partículas que contienen meta-  
les y es capaz de existir independientemente dentro del sis-  
tema disperso como partícula coloidal discreta. Estas parti-  
culas que contienen metales se encuentran en dos formas en  
20 los sistemas dispersos. Las partículas unidad individuales  
pueden estar dispersadas como tales en el medio o bien pueden  
formar un aglomerado en combinación con otros materiales (por  
ejemplo, otras partículas que contienen metales, el medio dis-  
perso, etc) que se encuentran presentes en los sistemas dis-  
25 persos. Estos aglomerados están dispersados en el sistema co-  
mo "partículas que contienen metales". Evidentemente, el "ta-  
maño de partícula" del aglomerado es considerablemente mayor  
que el tamaño de la partícula unidad. Además es igualmente  
evidente que este tamaño del aglomerado está sujeto a amplias  
30 variaciones, incluso dentro del mismo sistema disperso. Por

338275



1967

1 -ejemplo, el tamaño del aglomerado varía con el grado de ac-  
ción de cizalla empleado para dispersar las partículas uni-  
dad. Esto es, la agitación mecánica del sistema disperso  
5 tiende a romper los aglomerados en los componentes individuales  
les de los mismos y dispersar estos componentes individuales  
por el medio disperso. La dispersión última se alcanza, cuan-  
do cada partícula sólida que contiene metales está dispersa-  
da individualmente en el medio. Por consiguiente, los siste-  
mas dispersos se caracterizan por referencia al tamaño de la  
10 partícula unidad, siendo evidente para los expertos en la  
técnica que el tamaño de la partícula unidad representa el  
tamaño medio de las partículas sólidas que contienen metales,  
presentes en el sistema, que pueden existir independientemente.  
El tamaño medio de partícula de las partículas sólidas que  
15 contienen metales en el sistema puede hacerse próximo al va-  
lor del tamaño de partícula unidad mediante la aplicación de  
una acción de cizalla sobre el sistema existente o durante  
la formación del sistema disperso cuando las partículas se es-  
tán formando in situ. Para conseguir sistemas dispersos úti-  
20 les no es necesario que exista la dispersión máxima de las  
partículas. La agitación asociada con la homogeneización del  
material superbásico y del agente de conversión produce una  
dispersión de las partículas suficiente.

25 Las partículas sólidas que contienen metales se encuen-  
tran fundamentalmente en forma de sales metálicas de ácidos  
inorgánicos y de ácidos orgánicos de bajo peso molecular, hi-  
dratos de las mismas o mezclas de éstas. Estas sales son ge-  
neralmente los formiatos, acetatos, carbonatos, carbonatos  
ácidos, sulfuros ácidos, sulfitos, sulfitos ácidos y haluros,  
30 particularmente cloruros, de metales alcalinos y alcalino-té-



338275

1 rreos. En otras palabras, las partículas que contienen meta-  
les son ordinariamente partículas de sales metálicas, la par-  
tícula unidad es la partícula individual de sal y el tamaño  
de la partícula unidad es el tamaño medio de partícula de las  
5 partículas de sal que se averigua fácilmente, por ejemplo  
mediante las técnicas habituales de difracción con rayos X.  
Los sistemas dispersos coloidales que poseen partículas de es-  
te tipo se denominan algunas veces sistemas coloidales macro-  
moleculares.

10                   Debido a la composición de los sistemas dispersos coloi-  
dales de esta invención, las partículas que contienen metales  
también existen como componentes en las partículas coloidales  
micelares. Además de las partículas sólidas que contienen me-  
tales y del medio disperso, los sistemas dispersos coloidales  
15 de la invención están caracterizados por un tercer componente  
esencial, que es soluble en el medio y contiene en sus molé-  
culas una porción hidrófoba y un sustituyente polar por lo me-  
nos. Este tercer componente puede orientarse a lo largo de  
las superficies externas de las sales metálicas citadas, es-  
20 tando situados los grupos polares a lo largo de las superfi-  
cies de estas sales y extendiéndose las porciones hidrófobas  
desde las sales al seno del medio disperso, formando partícu-  
las coloidales micelares. Estos coloides micelares se forman  
mediante fuerzas intermoleculares débiles, por ejemplo fuer-  
25 zas de van der Waals, et. Los coloides micelares representan  
un tipo de partículas aglomeradas igual al discutido más arri-  
ba. Debido a la orientación molecular en estas partículas co-  
looidales micelares, tales partículas se caracterizan por con-  
tener una capa que contiene metales (por ejemplo, las partícu-  
30 las sólidas que contienen metales y cualquier metal presente

338275



1 -en el sustituyente polar del tercer componente, tal como el  
metal de un grupo salino de ácido sulfónico o carboxílico),  
una capa hidrófoba formada por las porciones hidrófobas de  
5 las moléculas del tercer componente y una capa polar forman-  
do un puente entre la citada capa que contiene metales y la  
capa hidrófoba mencionada, estando constituida dicha capa po-  
lar que forma el puente por los sustituyentes polares del ter-  
cer componente del sistema, por ejemplo el grupo  $-S-O-$  si el  
tercer componente es un petrosulfonato de metal alcalino-  
10 térreo.

El segundo componente esencial del sistema disperso co-  
loidal es el medio dispersante. La identidad del medio no es  
un aspecto particularmente crítico de la invención puesto  
que este medio sirve fundamentalmente como vehículo líquido  
15 en el que están dispersadas las partículas sólidas. El medio  
disperso estará constituido normalmente por líquidos orgáni-  
cos inertes, es decir, líquidos químicamente inactivos prác-  
ticamente en el medio particular en cuestión (la composición  
resinosa). Aunque muchos de estos líquidos orgánicos inertes  
20 son no polares, esto no es esencial. Por ejemplo, muchos de  
los plastificantes de los componentes resinosos de la composi-  
ción son ésteres, etc. Estos materiales polares pueden ser  
utilizados también como medio dispersante o como componentes  
del mismo. El medio puede contener componentes caracterizados  
25 por unos puntos de ebullición relativamente bajos, por ejem-  
plo, del orden de  $25^{\circ}C$  a  $120^{\circ}C$  para facilitar la subsiguiente  
separación de parte o prácticamente la totalidad del medio de  
la composición de resina polimérica o bien los componentes  
pueden tener un punto de ebullición más alto para protegerlos  
30 contra la separación de la composición resinosa al dejarlos

338275

9 MAY.



1 - en reposo o calentar. Evidentemente, no existe un límite crítico superior ni inferior del punto de ebullición de estos líquidos.

5 Los líquidos representativos comprenden los alcanos y haloalcanos de cinco a dieciocho átomos de carbono; polihaloalcanos y perhaloalcanos de hasta unos seis átomos de carbono, los cicloalcanos de cinco o más átomos de carbono; los correspondientes cicloalcanos alquil y/o halo-sustituídos, los hidrocarburos arílicos, los hidrocarburos alquilarílicos, 10 los hidrocarburos haloarílicos, éteres tales como éteres dialquílicos, éteres alquilarílicos, éteres cicloalquílicos, éteres cicloalquilalquílicos, alcoholes, glicoles alquilénicos, glicoles polialquilénicos, éteres alquílicos de glicoles alquilénicos y de glicoles polialquilénicos, dimetilformamida, 15 dimetilacetamida, diésteres de ácidos alcanóicos dibásicos, ésteres de silicato y mezclas de éstos. Los ejemplos específicos incluyen éter de petróleo, disolvente Stoddard, pentano, hexano, octano, isooctano, undecano, tetradecano, ciclo 20 pentano, ciclohexano, isopropilciclohexano, 1,4-dimetilciclohexano, ciclooctano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, terc-butilbenceno, halobencenos especialmente mono- y policl 25 orobencenos tales como el propio clorobenceno y 3,4-diclorotolueno, aceites minerales, éter n-propílico, éter isopropílico, éter isobutílico, éter n-amílico, éter metil-n-amílico, éter ciclohexílico, etoxiciclohexano, metoxibenceno, isopropoxibenceno, p-metoxitolueno, metanol, etanol, propanol, isopropanol, hexanol, alcohol n-octílico, alcohol n-decílico, glicoles alquilénicos tales como etilenglicol y propilenglicol, dietilcetona, dipropilcetona, metilbutilcetona, acetofe- 30 nona, 1,2-difluortetracloroetano, diclorofluormetano, 1,2-di-



1 -bromotetrafluoretano, triclorofluormetano, 1-cloropentano,  
1,3-diclorohexano, formamida, dimetilformamida, acetamida, di-  
metilacetamida, dietilacetamida, propionamida, azelato de di-  
isooctilo, etilenglicol, polipropilenglicoles, hexa-2-etilbu-  
5 toxidisiloxano, etc.

También son útiles como medios dispersantes los políme-  
ros líquidos de bajo peso molecular, generalmente classifica-  
dos como oligómeros, que comprenden los dímeros, tetrámeros,  
pentámeros, etc. Son ilustrativos de esta extensa clase de  
10 materiales líquidos como los tetrámeros de propileno, dímeros  
de isobutileno y similares.

Desde el punto de vista de disponibilidad, precio de  
coste y comportamiento, los hidrocarburos alquílicos, ciclo-  
alquílicos y arílicos representan una clase preferida de me-  
15 dios dispersantes. Las fracciones líquidas del petróleo re-  
presentan otra clase preferida de medios dispersantes. Dentro  
de estas clases preferidas están incluidos los bencenos y ben-  
cenos alquilados, cicloalcanos y cicloalcanos alquilados, ci-  
cloalquenos y cicloalquenos alquilados como los que se encuen-  
20 tran en las fracciones del petróleo a base de nafteno y los  
alcanos como los que se encuentran en las fracciones del pe-  
tróleo a base de parafinas. El éter de petróleo, las naftas,  
los aceites minerales, el disolvente Stoddard, el tolueno, el  
xileno, etc y las mezclas de éstos son ejemplos de fuentes  
25 económicas de líquidos orgánicos inertes adecuados que pueden  
funcionar como medio dispersante en los sistemas dispersos co-  
loidales del presente invento.

Los sistemas dispersos más preferidos son aquéllos que  
30 contienen por lo menos algo de aceite mineral como componente  
del medio disperso. Estos sistemas son particularmente efica-



1 -ces como lubricantes de la composición polimérica, caracterís-  
tica importante en los procesos de extrusión. Cualquier can-  
tidad de aceite mineral es beneficiosa en este aspecto. Sin  
embargo, en esta clase preferida de sistemas, es conveniente  
5 que el aceite mineral constituya por lo menos alrededor del  
1 % en peso del medio total, y preferiblemente por lo menos  
alrededor del 5 % en peso. Los medios que contienen por lo  
menos el 10 % en peso de aceite mineral son especialmente úti-  
les. Como se verá más adelante, el aceite mineral puede ser-  
10 vir como medio disperso exclusivo.

Además de las partículas sólidas que contienen metales  
en el medio disperso, los dos elementos esenciales de cual-  
quier sistema disperso, los sistemas dispersos empleados en  
las composiciones poliméricas de la invención requieren un  
15 tercer componente esencial. Este tercer componente es un com-  
puesto orgánico soluble en el medio disperso, cuyas moléculas  
están caracterizadas por contener una porción hidrófoba y por  
lo menos un sustituyente polar. Como se explicará más adelan-  
te, los compuestos orgánicos adecuados como tercer componente  
20 son extremadamente diversos. Estos compuestos son constituyen-  
tes inherentes de los sistemas dispersos como resultado de  
los métodos utilizados en la preparación de estos sistemas.  
Otras características de los componentes se ponen en eviden-  
cia en la siguiente discusión de los métodos de preparación  
25 de los sistemas dispersos coloidales.

#### Preparación de los sistemas dispersos

Hablando en términos generales, los sistemas dispersos  
coloidales de la invención se preparan tratando un sistema  
newtoniano, homogéneo, de una sola fase, de un compuesto or-  
gánico "sobrebásico", "superbásico" o "hiperbásico" con un  
30



338275

1 agente de conversión, generalmente un compuesto que contenga  
 hidrógeno activo, consistiendo simplemente la operación de  
 tratamiento en mezclar íntimamente los dos componentes entre  
 sí, es decir se trata de una homogeneización. Este tratamien-  
 5 to convierte estos sistemas de una sola fase en los sistemas  
 dispersos coloidales no newtonianos utilizados en combinación  
 con las resinas poliméricas del presente invento.

Los términos "sobrebásico", "superbásico" e "hiperbási-  
 co" son términos técnicos genéricos de clases bien conocidas  
 10 de materiales que contienen metales que generalmente han si-  
 do empleados como detergentes y/o dispersantes en composicio-  
 nes de aceites lubricantes. También se ha denominado a estos  
 materiales superbásicos "complejos", "complejos metálicos",  
 "sales de elevado contenido en metal", y similares. Los mate-  
 15 riales superbásicos se caracterizan por contener una propor-  
 ción de metal superior a la que se encontraría presente de  
 acuerdo con la estequiometría del metal y del compuesto orgá-  
 nico en particular que reacciona con el metal, por ejemplo un  
 ácido carboxílico o sulfónico. Así, si un ácido monosulfónico,  
 20  $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{S}-OH$ , se neutraliza con un compuesto metálico básico, por  
 ejemplo, hidróxido cálcico, la sal metálica "normal" produci-  
 da contendrá un equivalente de calcio por cada equivalente de  
 ácido, es decir  $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{S}-O-Ca-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{S}-R$ . Sin embargo, como es sabido  
 en la técnica, existen diversos procedimientos que dan por re-  
 25 sultado una solución en un líquido orgánico inerte de un pro-  
 ducto que contiene una cantidad de metal superior a la este-  
 quiométrica. Las soluciones de estos productos se demoninan  
 aquí materiales superbásicos. Siguiendo estos procedimientos,  
 se puede hacer reaccionar el ácido sulfónico o una sal de me-  
 30 tal alcalino o alcalino-térreo del mismo con una base metáli-



1 ca y el producto contendrá una cantidad de metal superior a  
la necesaria para neutralizar el ácido, por ejemplo 4,5 veces  
la cantidad de metal presente en la sal normal o un exceso de  
3,5 equivalentes de metal. El exceso estequiométrico efectivo  
5 de metal puede variar considerablemente, por ejemplo desde  
rededor de 0,1 equivalentes a unos 30 o más equivalentes, se-  
gún las reacciones, las condiciones del procedimiento y simi-  
lares. Estos materiales superbásicos útiles en la preparación  
de sistemas dispersos contendrán de unos 3,5 a unos 30 o más  
10 equivalentes de metal por cada equivalente de material que es  
superbasificado.

En la presente memoria y reivindicaciones el término  
"superbásico" se emplea para designar materiales que contie-  
nen un exceso estequiométrico de metal y, por lo tanto, inclu-  
15 ye aquellos materiales que han sido denominados en la técnica  
sobrebásicos, superbásicos, hiperbásicos, etc, como se ha dis-  
cutido más arriba.

La terminología "relación de metal" es utilizada en la  
técnica anterior y aquí para designar la relación entre los  
20 equivalentes químicos totales de metal en el material super-  
básico (por ejemplo, un sulfonato o un carboxilato metálico)  
y los equivalentes químicos de metal en el producto que po-  
dría esperarse que resultara en la reacción entre el material  
orgánico que se va a superbasificar (por ejemplo, ácido sul-  
25 fónico o carboxílico) y el reactivo que contiene el metal  
(por ejemplo, hidróxido cálcico, óxido bórico, etc), de acuer-  
do con la reactividad química y la estequiometría conocidas  
de las dos sustancias reaccionantes. Así, en el sulfonato cálcico normal discutido más arriba, la relación de metal es uno  
30 y en el sulfonato superbásico la relación de metal es 4,5.



AY. 1967

338275

1 Evidentemente, si en el material que se va a superbasificar se encuentra presente más de un compuesto capaz de reaccionar con el metal, la "relación de metal" del producto dependerá de si el número de equivalentes de metal en el producto superbásico se compara con el número de equivalentes que deben encontrarse presentes para un solo componente dado o para una combinación de todos estos componentes.

5 En general, estos materiales superbásicos se preparan tratando una mezcla de reacción constituida por el material orgánico que se va a superbasificar, un medio de reacción formado esencialmente por un disolvente orgánico inerte; por lo menos, de dicho material orgánico, un exceso estequiométrico de una base metálica y un promotor con un material ácido. Los métodos de preparación de materiales superbásicos, así como un grupo extremadamente diverso de materiales superbásicos, son bien conocidos en la técnica anterior y están descritos, por ejemplo, en las siguientes patentes estadounidenses:

10 2.616.904, 2.616.905, 2.616.906, 2.616.911, 2.616.924, 2.616.925, 2.617.049, 2.695.910, 2.723.234, 2.723.235, 20 2.723.236, 2.760.970, 2.767.164, 2.767.209, 2.777.874, 2.798.852, 2.839.470, 2.856.359, 2.859.360, 2.856.361, 2.861.951, 2.883.340, 2.915.517, 2.959.551, 2.968.642, 2.971.014, 2.989.463, 3.001.981, 3.027.325, 3.070.581, 3.108.960, 3.147.232, 3.133.019, 3.146.201, 3.152.991, 25 3.155.616, 3.170.880, 3.170.881, 3.172.855, 3.194.823, 3.223.630, 3.232.883, 3.242.079, 3.242.080, 3.250.710, 3.256.186, 3.274.135. En las memorias de estas patentes se describen ejemplos de procedimientos para sintetizar los materiales superbásicos utilizados en la producción de los sistemas dispersos de la invención y, por consiguiente, son in-

30

338275



1 -corporados aquí por referencia a las descripciones en estas  
patentes de estos procedimientos, materiales que pueden ser  
superbasificados, bases metálicas adecuadas, promotores y ma  
5 teriales ácidos, así como de una diversidad de productos su-  
perbásicos específicos.

Una característica importante de los materiales orgáni-  
cos que son superbasificados es su solubilidad en el medio de  
reacción particular utilizado en el proceso de superbasifica-  
ción. Como el medio de reacción utilizado previamente ha es-  
10 tado constituido normalmente por fracciones de petróleo, par-  
ticularmente aceites minerales, estos materiales orgánicos  
han sido en general solubles en aceites. Sin embargo, si se  
emplea otro medio de reacción (por ejemplo, hidrocarburos aro-  
máticos, hidrocarburos alifáticos, queroseno, etc) no es esen-  
15 cial que el material orgánico sea soluble en aceite mineral,  
siempre que sea soluble en el medio de reacción dado. Eviden-  
tamente, muchos de los materiales orgánicos que son solubles  
en los aceites minerales serán solubles en muchos de los otros  
medios de reacción adecuados indicados. Debe observarse que  
20 el medio de reacción usualmente se convierte en el medio dis-  
persante del sistema disperso coloidal o por lo menos en un  
componente del mismo, según se añada o no un líquido orgánico  
inerte adicional como parte del medio de reacción o del medio  
disperso.

25 Los materiales que pueden ser superbasificados son gene-  
ralmente ácidos orgánicos solubles en aceites que incluyen  
ácidos fosforados, ácidos tiofosforados, ácidos sulfurados,  
ácidos carboxílicos, ácidos tiocarboxílicos y similares, así  
como sus correspondientes sales de metales alcalinos y alcali-  
30 no-térreos. Son ejemplos representativos de cada una de estas

338275



1967

1 -clases de ácidos orgánicos así como de otros ácidos orgánicos  
por ejemplo ácidos nitrogenados, ácidos arsenicales, etc., los  
descritos junto con los métodos de preparación de productos  
superbásicos de los mismos en las patentes antes citadas y,  
5 por consiguiente, se incorporan aquí por referencia. En la pa-  
tente 2.777.874 se identifican ácidos orgánicos adecuados pa-  
ra la preparación de materiales superbásicos que pueden con-  
vertirse en sistemas dispersos para uso en las composiciones  
resinosas de la invención. Análogamente, en las patentes  
10 2.616.904, 2.695.910, 2.767.164, 2.767.209, 3.147.232 y  
3.274.135, etc., se describen una diversidad de ácidos orgáni-  
cos adecuados para la preparación de materiales superbásicos,  
así como ejemplos representativos de productos superbásicos pre-  
parados a partir de tales ácidos. Los ácidos superbásicos en los  
15 que el ácido es un ácido fosforado, un ácido tiofosforado, una  
combinación de ácido fosforado y ácido sulfurado y un ácido  
sulfurado preparados a partir de poliolefinas están descritos  
en las patentes 2.883.340, 2.915.517, 3.001.981, 3.108.960 y  
3.232.883. Los fenatos superbásicos están descritos en la pa-  
20 tente 2.959.551 mientras que las cetonas superbásicas se en-  
cuentran en la 2.798.852. En las patentes 2.968.642, 2.971.014  
y 2.989.463 se describen una diversidad de materiales super-  
básicos derivados de compuestos polares orgánicos, neutros y  
básicos, no tautómeros, exentos de metales y solubles en acei-  
25 tes, tales como ésteres, aminas, amidas, alcoholes, éteres,  
sulfuros, sulfóxidos y similares. Otra clase de materiales  
que pueden ser superbasificados son los hidrocarburos alifá-  
ticos nitrosustituídos, solubles en aceites, particularmen-  
te las poliolefinas nitrosustituídas, como polietileno, poli-  
30 propileno, poli-isobutileno, etc. Los materiales de este tipo



1967

338275

1 están ilustrados en la patente 2.959.551. Análogamente, pueden ser superbasificados los productos de reacción solubles en aceites de alquilenpoliaminas, tales como propilendiamina o N-alquilpropilendiamina, con formaldehído o un compuesto  
5 productor de formaldehído (por ejemplo paraformaldehído). Otros compuestos adecuados para superbasificar están descritos en las patentes citadas o son de otro modo conocidos en la técnica.

10 Los líquidos orgánicos utilizados como medio disperso en el sistema disperso coloidal pueden ser utilizados como disolventes en el proceso de superbasificación.

15 Los compuestos metálicos utilizados en la preparación de materiales superbásicos son normalmente sales básicas de los metales del Grupo IA y del Grupo IIA del Sistema Periódico, aunque pueden utilizarse otros metales tales como plomo, cinc, manganeso, etc, en la preparación de materiales superbásicos. La porción aniónica de la sal puede ser hidroxilo, óxido, carbonato, carbonato ácido, nitrato, sulfito, sulfito ácido, haluro, amida, sulfato, etc, como se describe en las  
20 patentes citadas. Para los fines de esta invención, los materiales superbásicos preferidos se preparan a partir de los óxidos, hidróxidos y alcoholatos de metales alcalino-térreos, tales como los alcóxidos inferiores de metales alcalino-térreos. Los sistemas dispersos más preferidos de la invención se preparan a partir de materiales superbásicos que contienen  
25 calcio y/o bario como metal.

30 Los promotores, es decir los materiales que permiten la incorporación del exceso de metal al material superbásico, son también bastante diversos y bien conocidos en la técnica, como evidencian las patentes citadas. Una discusión particu-

338275



1 larmente completa de los promotores adecuados se encuentra  
en las patentes 2.777.874, 2.695.910 y 2.616.904. Estos com-  
prenden los promotores alcohólicos y fenólicos preferidos.  
Los promotores alcohólicos incluyen los alcanoles de uno a  
5 unos doce átomos de carbono, tales como metanol, etanoi, al-  
cohol anílico, octanol, isopropanol, mezclas de éstos y simi-  
lares. Los promotores fenólicos incluyen una variedad de ben-  
cenos y naftalenos hidroxilados. Una clase particularmente  
útil de fenoles son los fenoles alquilados del tipo indica-  
10 do en la patente 2.777.874, por ejemplo, heptilfenoles, octil-  
fenoles y nonilfenoles. Algunas veces se utilizan mezclas de  
varios promotores.

Los materiales ácidos adecuados también están descritos  
en las patentes antes citadas, por ejemplo la 2.616.904. Den-  
15 tro del grupo conocido de materiales ácidos útiles se encuen-  
tran incluidos los ácidos líquidos tales como ácido fórmico,  
ácido acético, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhí-  
drico, ácido bromhídrico, ácido carbámico, ácidos carbámicos  
sustituídos, etc. El ácido acético es un material ácido muy  
20 útil aunque los materiales ácidos inorgánicos, tales como  
HCl, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc, se emplean ordinariamen-  
te como materiales ácidos. Los materiales ácidos más preferi-  
dos son el dióxido de carbono y el ácido acético.

Para la preparación de materiales superbásicos se mez-  
25 clan el material que se va a superbasificar, un disolvente del mis-  
mo orgánico, no polar e inerte, la base metálica, el promotor  
y el material ácido y se produce una reacción química. No se  
conoce la naturaleza exacta del producto superbásico resultan-  
te. Sin embargo, puede ser descrito adecuadamente para los fi-  
30 nes de la presente memoria como una mezcla homogénea de una



1967

338275

1 -sola fase del disolvente y (1) un complejo metálico formado  
a partir de la base metálica, el material ácido y el mate-  
5 rial que se está superbasicando y/o (2) una sal metálica  
amorfa formada en la reacción del material ácido con la base  
metálica y el material que se va a superbasicar. Así, si  
se utiliza como medio de reacción aceite mineral, ácido pe-  
trosulfónico como material a superbasicar,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como ba-  
se metálica y dióxido de carbono como material ácido, el ma-  
terial superbásico resultante puede ser descrito para los fi-  
10 nes de esta invención como una solución oleosa de un complejo  
metálico del material ácido, la base metálica y el ácido pe-  
trosulfónico o como una solución oleosa de carbonato cálcico  
amorfo y petrosulfonato cálcico. Puesto que los materiales  
superbásicos son bien conocidos y son empleados simplemente  
15 como intermediarios en la preparación de los sistemas disper-  
sos empleados aquí, la naturaleza exacta de los materiales  
no es crítica para el presente invento.

La temperatura a la cual el material ácido se pone en  
contacto con el resto de la masa reaccionante depende en gra-  
20 medida del agente promotor utilizado. Con un promotor fenóli-  
co, la temperatura generalmente varía entre unos  $80^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$   
y preferiblemente entre unos  $100^\circ\text{C}$  y unos  $200^\circ\text{C}$ . Cuando se  
utiliza como agente promotor un alcohol o mercaptano, la tem-  
peratura no supera generalmente a la temperatura de reflujo  
25 de la mezcla de reacción y preferiblemente no es superior a  
unos  $100^\circ\text{C}$ .

A la vista de lo que antecede, es evidente que los ma-  
teriales superbásicos pueden retener parte o la totalidad del  
promotor. Esto es, si el promotor no es volátil (por ejemplo  
un alquilfenol) o fácilmente separable de otra forma del ma-  
30

338275



9 MAY. 1967

1 -terial superbásico, por lo menos parte del promotor permane-  
 ce con el producto superbásico. Por consiguiente, los siste-  
 mas dispersos preparados a partir de tales productos también  
 pueden contener el promotor. La presencia o ausencia del pro-  
 5 motor en el material superbásico utilizado para preparar el  
 sistema disperso y, análogamente, la presencia o ausencia del  
 promotor en los sistemas dispersos coloidales propiamente di-  
 chos no representa un aspecto crítico de la invención. Evi-  
 dentemente, está al alcance de los expertos en la técnica la  
 10 selección de un promotor volátil tal como un alcohol infe-  
 rior, por ejemplo metanol, etanol, etc, de manera que pueda  
 separarse fácilmente el promotor antes de formar el sistema  
 disperso o después.

Una clase preferida de materiales superbásicos utiliza-  
 15 dos como materiales de partida en la preparación de los sis-  
 temas dispersos de la presente invención son los ácidos orgá-  
 nicos solubles en aceites, superbasificados con metales alcali-  
 no-térreos, preferiblemente los que contienen por lo menos  
 doce carbonos alifáticos, aunque los ácidos pueden contener  
 20 solamente ocho átomos de carbono alifático si la molécula de  
 ácido contiene un anillo aromático tal como fenilo, naftilo,  
 etc. En las patentes antes citadas se describen e identifican  
 con detalle los ácidos orgánicos representativos adecuados  
 para la preparación de estos materiales superbásicos. Parti-  
 25 cularmente en las patentes 2.616.904 y 2.777.874 se describe  
 una variedad de ácidos orgánicos muy adecuados. Por razones  
 de economía y comportamiento, son particularmente adecuados  
 los ácidos carboxílicos y sulfónicos solubles en aceites, su-  
 perbasificados. Son ilustrativos de los ácidos carboxílicos  
 30 el ácido palmítico, ácido esteárico, ácido mirístico, ácido

338275

9 MAY



1 oleico, ácido linoleico, ácido behénico, ácido hexatriacontanoico, ácido tetrapropilenglutárico, ácido succínico sustituido con poli-isobuteno (P.M. 5000), ácido succínico sustituido con polipropileno (P.M. 10.000), ácido octadeciladípico, ácido 5 cloroestearico, ácido 9-metilestearico, ácido dicloroestearico, ácido estearilbenzoico, ácido eicosanonaftoico, ácido dilaurildecahidronaftalencarboxílico, ácido didodeciltetralincarboxílico, ácido dioctilciclohexanocarboxílico, mezclas de estos ácidos, sus sales de metales alcalinos y alcalino-10 térreos y/o sus anhídridos. De los ácidos sulfónicos solubles en aceites son particularmente preferidos los ácidos arilsulfónicos mono-, di- y tri-sustituidos con hidrocarburos alifáticos y los ácidos sulfónicos del petróleo (ácidos petrosulfónicos). Son ejemplos ilustrativos de ácidos sulfónicos adecuados los ácidos mahoganosulfónicos, ácidos sulfónicos de 15 petrolato, ácidos naftalensulfónicos monoicosano-sustituidos, ácidos dodecilbencenosulfónicos, ácidos didodecilbencenosulfónicos, ácidos dinonilbencenosulfónicos, ácidos cetilclorobencenosulfónicos, ácidos dilauril- $\beta$ -naftalensulfónicos, el 20 ácido sulfónico derivado del tratamiento de poli-isobuteno de peso molecular 1500 con ácido clorosulfónico, ácido nitronaftalensulfónico, ácido sulfónico de la cera de parafina, ácido cetilciclopentanosulfónico, ácidos laurilciclohexanosulfónicos, ácidos polietilensulfónicos (P.M. 750), etc. Evidentemente, es necesario que el tamaño y número de grupos alifáticos 25 en los ácidos arilsulfónicos sea suficiente para hacer solubles a los ácidos. Normalmente los grupos alifáticos serán grupos alquilo y/o alquenilo tales que el número total de carbonos alifáticos sea doce por lo menos.

30 Dentro de este grupo preferido de ácidos carboxílicos



338275

1 y sulfónicos superbasificados, son especialmente preferidos -  
los ácidos mono-, di- y tri-alquilbencenopetrosulfónicos y  
mono-, di- y tri-alquilnaftalenpetrosulfónicos (incluidas las  
5 formas hidrogenadas de los mismos) y los ácidos grasos supe-  
riores superbasificados con bario y calcio. Son ilustrativos  
de los ácidos alquilbencenosulfónicos y alquilnaftalensulfóni-  
cos producidos sintéticamente los que contienen sustituyentes  
alquilo de ocho a unos treinta átomos de carbono. Tales áci-  
dos comprenden el ácido di-isododecylbencenosulfónico, ácido  
10 sulfónico de la cera sustituido con fenol, ácidos sulfónicos  
de la cera sustituidos con benceno, ácido sulfónico sustitui-  
do con polibuteno, ácido cetilclorobencenosulfónico, ácido  
dicetilnaftalensulfónico, ácido dilaurildifenil-éter-sulfó-  
nico, ácido di-isononilbencenosulfónico, ácido di-isooctade-  
15 cilbencenosulfónico, ácido estearilnaftalensulfónico y simi-  
lares. Los ácidos sulfónicos del petróleo son una clase de  
materiales reconocidos en la técnica que han sido utilizados  
como materiales de partida en la preparación de productos su-  
perbásicos desde la introducción de las técnicas de superba-  
20 sificación ilustradas en las patentes anteriores. Los ácidos  
sulfónicos del petróleo se obtienen tratando aceites de pe-  
tróleo refinados o semi-refinados con ácido sulfúrico concen-  
trado o fumante. Estos ácidos permanecen en el aceite después  
de la sedimentación de los lodos. Estos ácidos sulfónicos del  
25 petróleo, dependiendo de la naturaleza de los aceites de pe-  
tróleo a partir de los que son preparados, son ácidos alcan-  
sulfónicos, ácidos sulfónicos cicloalifáticos sustituidos  
con grupos alquilo, incluidos los ácidos cicloalquilsulfóni-  
cos y los ácidos cicloalquensulfónicos y ácidos sulfónicos  
30 de hidrocarburos aromáticos sustituidos con grupos alquilo,



MAY. 1967

338275

1 alcarilo o aralquilo incluyendo los núcleos aromáticos sim-  
ples y condensados así como las formas parcialmente hidroge-  
nadas de los mismos, solubles en aceites. Ejemplos de tales  
5 ácidos petrosulfónicos son el ácido mahoganosulfónico, ácido  
sulfónico del aceite blanco, ácido sulfónico del petrolato,  
ácido naftensulfónico del petróleo, etc. Este grupo especial-  
mente preferido de ácidos grasos alifáticos incluye los áci-  
dos grasos superiores saturados y no saturados que contienen  
de 12 a unos 30 átomos de carbono. Son ilustrativos de estos  
10 ácidos el ácido láurico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido  
linoleico, ácido linolénico, ácido oleosteárico, ácido es-  
teárico, ácido mirístico, ácido undecalínico, ácido  $\alpha$ -cloro-  
esteárico y ácido  $\alpha$ -nitroláurico.

15 Como indican los ejemplos representativos de las clases  
preferidas de ácidos sulfónicos y carboxílicos, los ácidos  
pueden contener sustituyentes no hidrocarbonados, tales como  
halógeno, nitro, alcoxi, hidroxilo y similares.

20 Es conveniente que los materiales superbásicos emplea-  
dos para preparar el sistema disperso tengan una relación de  
metal de por lo menos alrededor de 3,5 y preferiblemente al-  
rededor de 4,5. Un grupo especialmente adecuado de materia-  
les superbásicos de ácido sulfónico tiene una relación de me-  
tal de aproximadamente 7,0 por lo menos. Aunque se han prepa-  
rado materiales superbásicos con una relación de metal de 75,  
25 normalmente la relación de metal máxima no será superior a  
unos 30 y, en la mayor parte de los casos, no mayor de 20 apro-  
ximadamente.

30 Los materiales superbásicos empleados en la preparación  
de los sistemas dispersos coloidales utilizados en las compo-  
siciones poliméricas de la invención contienen aproximadamen-



338275

1 te del 10 % al 70 % en peso de componentes que contienen me-  
tales. Como se explicará más adelante, no se conoce la natu-  
raleza exacta de estos componentes que contienen metales. Se  
supone que la base metálica, el material ácido y el material  
5 orgánico que se superbasifica forman un complejo metálico,  
siendo este complejo el componente que contiene metales del  
material superbásico. Por otra parte, también se ha postulado  
que la base metálica y el material ácido forman compuestos me-  
tálicos amorfos que se disuelven en el medio de reacción or-  
10 gánico inerte y el material que se dice que se va a superbasi-  
ficar. El propio material superbasificado puede ser un com-  
puesto conteniendo metales, por ejemplo una sal metálica de  
ácido carboxílico o sulfónico. En tal caso, los componentes  
que contienen metales del material superbásico serían los com-  
15 puestos amorfos y la sal de ácido. Evidentemente, la natura-  
leza exacta de estos materiales superbásicos no es crítica en  
la presente invención puesto que estos materiales son utiliza-  
dos únicamente como intermediarios. El resto de material su-  
perbásico está constituido esencialmente por el medio de reac-  
20 ción orgánico inerte y por el promotor que no haya sido sepa-  
rado del producto superbásico. Para los fines de esta solici-  
tud, el material orgánico que se somete a la superbasifica-  
ción se considera parte de los componentes que contienen meta-  
les. Normalmente, el medio líquido de reacción constituye por  
25 lo menos alrededor del 30 % en peso de la mezcla de reacción  
utilizada para preparar los materiales superbásicos.

Como se ha mencionado antes, los sistemas dispersos co-  
loidales utilizados en la composición del presente invento se  
preparan homogeneizando un "agente de conversión" y el mate-  
30 rial de partida superbásico. La homogeneización se consigue



338275

1 por intensa agitación de los dos componentes, preferiblemen-  
te a la temperatura de reflujo o a una temperatura ligeramen-  
te inferior a la de reflujo. La temperatura de reflujo depen-  
5 derá normalmente del punto de ebullición del agente de con-  
versión. No obstante, la homogeneización puede conseguirse  
dentro de un intervalo comprendido entre unos 25°C y unos  
200°C o algo más.

Habitualmente no se consigue ninguna ventaja práctica  
trabajando por encima de 150°C.

10 La concentración del agente de conversión necesaria pa-  
ra conseguir la conversión del material superbásico se encuen-  
tra comprendida habitualmente entre el 1 % y el 80 % aproxima-  
damente, sobre el peso del material superbásico con exclusión  
del peso del disolvente orgánico inerte y del promotor que  
15 pudiera encontrarse presente. De preferencia se emplea por  
lo menos del orden del 10 % y generalmente menos de alrede-  
dor del 60 % en peso del agente de conversión. Al parecer,  
las concentraciones superiores al 60 % no proporcionan venta-  
jas adicionales.

20 Con la terminología "agente de conversión" en el senti-  
do utilizado en la memoria y reivindicaciones se pretende des-  
cribir una clase de materiales muy diversos que poseen la pro-  
piedad de poder convertir los materiales superbásicos homogé-  
neos, newtonianos, de una sola fase, en sistemas dispersos co-  
25 loidales no newtonianos. No se conoce por completo el mecanis-  
mo mediante el cual se realiza la conversión. No obstante,  
todos estos agentes de conversión poseen hidrógenos activos,  
a excepción del oxígeno, dióxido de carbono, aire y mezclas  
de dos o más de éstos. Entre los agentes de conversión se in-  
30 cluyen los ácidos carboxílicos alifáticos inferiores, agua,



1 alcoholes alifáticos, alcoholes cicloalifáticos, alcoholes  
arilalifáticos, fenoles, cetonas, aldehidos, aminas, ácidos  
del boro, ácidos del fósforo, oxígeno, aire y dióxido de car  
5 bono. También son útiles las mezclas de dos o más de estos  
agentes de conversión. Más adelante se discuten los agentes  
de conversión particularmente útiles.

Los ácidos carboxílicos alifáticos inferiores son los  
que contienen menos de unos ocho átomos de carbono en la mo-  
lécula. Ejemplos de esta clase de ácidos son el ácido fórmico,  
10 ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valé-  
rico, ácido isovalérico, ácido isobutírico, ácido capríli-  
co, ácido heptanoico, ácido cloroacético, ácido dicloroacéti-  
co, ácido tricloroacético, etc. Son preferidos el ácido fórmico,  
el ácido acético y el ácido propiónico, siendo especial-  
15 mente adecuado el ácido acético. Debe entenderse que también  
son útiles los anhídridos de estos ácidos y, para los fines  
de la memoria y reivindicaciones de la invención, el término  
ácido incluye el ácido propiamente dicho y el anhídrido del  
ácido.

20 Entre los alcoholes útiles se incluyen los alcoholes  
alifáticos, cicloalifáticos y arilalifáticos, mono y polihidroxilados.  
Son especialmente útiles los alcoholes con menos  
de unos doce átomos de carbono, mientras que por razones de  
economía y efectividad en el proceso son preferidos los alca-  
25 noles inferiores, es decir, los alcanoles con menos de unos  
ocho átomos de carbono. Son ilustrativos los alcanoles como  
metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, isobutanol, butanol  
terciario, isooctanol, dodecanol, n-pentanol, etc; alcoholes  
cicloalquílicos representados por ciclopentanol, ciclohexa-  
30 nol, 4-metilciclohexanol, 2-ciclohexiletanol, ciclopentilme-

338275<sup>2</sup>

9 MAY. 1967



1 -tanol, etc; alcanoles fenilalifáticos tales como alcohol ben-  
cílico, 2-feniletanol y alcohol cinámico; glicoles alquile-  
nicos de hasta unos seis átomos de carbono y éteres monoal-  
quílicos inferiores de los mismos, tales como éter monometí-  
5 lico de etilenglicol, dietilenglicol, trimetilenglicol, hexa-  
metilenglicol, trietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohe-  
xanodiol, glicerol y pentaeritritol.

Es especialmente eficaz para convertir los materiales  
superbásicos en sistemas dispersos coloidales el uso de una  
10 mezcla de agua y uno o mas de los alcoholes. Con frecuencia  
tales combinaciones reducen el tiempo neceserio para el pro-  
ceso. Es eficaz cualquier combinación agua-alcohol pero una  
combinación muy eficaz es una mezcla de uno o mas alcóholes  
y agua en una relación en peso de alcohol a agua comprendida  
15 aproximadamente entre 0,05:1 y 24:1. Preferiblemente , en el  
componente alcohólico de estas mezclas de agua-alcanol debe  
encontrarse presente un alcanol inferior. Las mezclas de  
agua-alcanol en las que la porción alcohólica es uno o mas  
alcanoles inferiores son especialmente adecuadas.

20 Los fenoles adeucados para uso como agentes de conver-  
sión incluyen fenol, naftol, orto-cresol, para-cresol, cate-  
col, mezclas de cresol, para-terc-butilfenol y otros fenoles  
sustituídos con grupos alquilo inferiores, fenol meta-susti-  
tuido con poli-isobuteno (P.M. 350) y similares.

25 Otros agentes de conversión útiles son los aldehidos  
y cetonas alifaticas inferiores, particularmente los aldehidos  
alquílicos inferiores y las cetonas alquílicas inferiores,  
tales como acetaldehidos, propionaldehidos, butiraldehidos,  
acetona, metiletilcetona, dietilcetona, También son útiles  
30 diversas aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y

330275



1 heterocíclicas con tal de que contengan por lo menos un grupo  
amino con un átomo de hidrógeno activo por lo menos unido al  
mismo. Son ilustrativas de estas aminas las mono- y di-alquil  
aminas, especialmente monoalquilaminas y dialquilaminas infe  
5 riores, tales como metilamina, etilamina, propilamina, dodec  
cilamina, metiletilamina, dietilamina; las cicloalquilaminas  
como ciclohexilamina, ciclopentilamina y las cicloalquilami  
nas sustituidas con grupos alquilo inferiores tales como  
3-metilciclohexilamina; 1,4-ciclohexilendiamina; arilaminas  
10 tales como anilina, fenilaminas mono-, di- y tri-sustituidas  
con grupos alquilo inferiores, naftilaminas, 1,4-fenilendia  
minas; alcanolaminas inferiores tales como etanolamina y di  
etanolamina; alquilendiaminas tales como etilendiamina; trie  
tilentetramina, propilendiaminas, octametilendiaminas; y ami  
15 nas heterocíclicas tales como piperacina, 4-aminoetilpiperac  
cina, 2-octadecilimidazolina y oxazolidina. Los ácidos del  
boro son también agentes de conversión útiles e incluyen los  
ácidos borónicos (por ejemplo alquil-B(OH)<sub>2</sub> o aril-B(OH)<sub>2</sub>),  
ácido bórico (es decir, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), ácido tetrabórico, ácido me  
20 tabórico y ésteres de estos ácidos del boro.

Los ácidos fosforados son agentes de conversión útiles  
y comprenden los diversos ácidos alquilo y arilo fosfínicos,  
ácidos fosfinosos, ácidos fosfónicos y ácidos fosfonosos. Los  
ácidos del fósforo obtenidos por reacción de alcoholes infe  
25 riores o hidrocarburos no saturados tales como poliisobute  
nos con óxidos de fósforo y sulfuros de fósforo, por ejemplo  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, son particularmente útiles.

Pueden utilizarse como agentes de conversión oxígeno,  
dióxido de carbono, aire y varias mezclas de oxígeno y dióxi  
30 do de carbono. No obstante, es preferible utilizar estos agen



338275

1 -tes de conversión en combinación con uno o más de los agentes  
de conversión anteriores. Por ejemplo, es particularmente efi  
caz la combinación de agua y dióxido de carbono como agente  
de conversión para transformar los materiales superbásicos en  
5 un sistema disperso coloidal.

Como se ha mencionado previamente, los materiales su-  
perbásicos son sistemas homogéneos de una sola fase. Sin em-  
bargo, dependiendo de las condiciones de reacción y de la  
elección de las sustancias reaccionantes en la preparación de  
10 los materiales superbásicos, algunas veces se encuentran pre-  
sentes en el producto sustancias contaminantes insolubles.  
Estos contaminantes son normalmente materiales básicos que  
no han reaccionado, tales como óxido cálcico, óxido bórico,  
hidróxido cálcico, hidróxido bórico u otros materiales bási-  
15 cos metálicos utilizados como reactivos en la preparación  
del material superbásico. Se ha hallado que se obtiene un sis-  
tema disperso coloidal más uniforme si se separan estos conta-  
minantes antes de homogeneizar el material superbásico con  
los agentes de conversión. Evidentemente, con un sistema dis-  
20 perso más uniforme es posible conseguir la reproducibilidad  
de propiedades en las composiciones resinosas que contienen  
tales sistemas. Por consiguiente, es preferible separar cual-  
quier contaminante insoluble de los materiales superbásicos  
antes de convertir el material en el sistema disperso coloi-  
25 dal. La separación de estos contaminantes se realiza fácil-  
mente mediante técnicas convencionales tales como filtración  
o centrifugación. No obstante, debe entenderse que la separa-  
ción de estos contaminantes, aunque conveniente por las razo-  
nes que acabamos de mencionar, no constituye un aspecto abso-  
30 lutamente esencial de la invención y pueden obtenerse produc-

338275

9 MAY



1 -tos útiles cuando se convierten materiales superbásicos que  
contienen contaminantes insolubles en sistemas dispersos co-  
loidales.

5 Los agentes de conversión o una parte de ellos pueden  
ser retenidos en el sistema disperso coloidal. No obstante,  
los agentes de conversión no son componentes esenciales de  
estos sistemas dispersos y generalmente es conveniente que  
la cantidad de agentes de conversión retenida en los sistemas  
dispersos sea lo más pequeña posible. Como estos agentes de  
10 conversión no reaccionan con el material superbásico de for-  
ma que queden permanentemente unidos al mismo mediante algún  
tipo de enlace químico, normalmente es sencillo separar una  
proporción importante de los agentes de conversión y, en ge-  
neral, prácticamente la totalidad de los mismos. Algunos de  
15 los agentes de conversión poseen propiedades físicas que los  
hacen fácilmente separables de los sistemas dispersos. Así,  
la mayor parte del dióxido de carbono libre y/o oxígeno esca-  
pa gradualmente del sistema disperso durante el proceso de  
homogeneización o después del mismo al dejarlo en reposo. Co-  
20 mo los agentes de conversión líquidos son generalmente más  
volátiles que los restantes componentes del sistema disperso,  
son separados fácilmente mediante técnicas convencionales de  
desvolatilización, por ejemplo, calefacción, calefacción a  
presiones reducidas y similares. Por esta razón, puede ser  
25 aconsejable seleccionar agentes de conversión cuyos puntos de  
ebullición sean más bajos que los de los restantes componen-  
tes del sistema disperso. Esta es otra razón por la que son  
agentes de conversión preferidos los alcanoles inferiores,  
mezclas de éstos y mezclas de agua y alcohol inferior.

30 De nuevo no es esencial separar la totalidad del agen-

338275



1967

1 te de conversión de los sistemas dispersos. De hecho, se ob-  
tienen sistemas dispersos útiles para ser empleados en las  
composiciones resinosas de la invención sin separar los agen-  
tes de conversión. Sin embargo, desde el punto de vista de  
5 la consecución de resultados uniformes, es aconsejable en ge-  
neral separar los agentes de conversión, particularmente cuan-  
do son volátiles. En algunos casos, los agentes de conver-  
sión líquidos pueden facilitar la mezcla del sistema disper-  
so coloidal con el material de resina polimérica. En tales  
10 casos, es ventajoso permitir que los agentes de conversión  
permanezcan en el sistema disperso hasta que se mezcla con  
la resina polimérica. Más tarde pueden separarse los agentes  
de conversión de la mezcla del sistema disperso y las resi-  
nas poliméricas por técnicas convencionales de desvolatiliza-  
ción si se desea.

15 Para ilustrar mejor los sistemas dispersos coloidales  
utilizados en la invención, se describe a continuación el pro-  
cedimiento empleado para preparar un sistema preferido:

El material superbásico:

20 Como se ha indicado anteriormente, los materiales esen-  
ciales para la preparación de un producto superbásico son:  
(1) el material orgánico que se va a superbasificar, (2) un  
disolvente orgánico no polar, inerte, del material orgánico,  
(3) una base metálica, (4) un promotor y (5) un material áci-  
do. En este ejemplo, estos materiales son: (1) petrosulfonato  
25 cálcico, (2) aceite mineral, (3) hidróxido cálcico, (4) una  
mezcla de metanol, isobutanol y n-pentanol y (5) dióxido de  
carbono.

30 Se calienta a 35°C una mezcla de reacción constituida  
por 1305 g de sulfonato cálcico con una relación de metal de

338275



MAY. 1967

1 - 2,5, disuelto en aceite mineral, 220 g de alcohol metílico,  
72 g de isobutanol y 38 g de n-pentanol y se somete cuatro  
veces al siguiente ciclo de operaciones: mezcla con 143 g  
de hidróxido cálcico al 90 % y tratamiento de la mezcla con  
5 dióxido de carbono hasta un índice de basicidad de 32-39.  
El producto resultante se calienta a continuación a 155°C  
durante un periodo de 9 horas para separar los alcoholes y  
después se filtra a esta temperatura. El filtrado es un pe-  
trosulfonato cálcico superbásico con una relación de metal  
10 de 12,2.

Conversión a sistema disperso coloidal:

Una mezcla de 150 partes del material superbásico, 15  
partes de alcohol metílico, 10,5 partes de n-pentanol y 45  
partes de agua se calienta en condiciones de reflujo a 71°-  
15 74°C durante 13 horas. La mezcla se convierte en un gel. A  
continuación se calienta a 144° durante un periodo de 6 ho-  
ras y se diluye con 126 partes de aceite mineral con una vis-  
cosidad de 2000 SUS a 100°F (37,8°C) y la mezcla resultante  
se calienta a 144°C durante 4,5 horas más con agitación. Es-  
20 te producto espesado es un sistema disperso coloidal del ti-  
po considerado en el presente invento.

Los sistemas dispersos de la invención están caracteri-  
zados por tres componentes esenciales: (A) partículas sólidas  
que contienen metales, formadas in situ, (B) un líquido orgá-  
25 nico inerte no polar, que funciona como medio disperso y (C)  
un compuesto orgánico soluble en el medio disperso y cuyas  
moléculas están caracterizadas por contener una porción hi-  
drófila y por lo menos un sustituyente polar. En el sistema  
disperso coloidal descrito más arriba, estos componentes son  
30 los siguientes: (A) carbonato cálcico en forma de partículas



338275

1 - sólidas, (B) aceite mineral y (C) petrosulfonato cálcico.

En el ejemplo anterior es evidente que el disolvente del material que es superbasificado se convierte en el medio disperso coloidal o en un componente del mismo. Naturalmente, el aceite mineral puede ser sustituido por mezclas de otros líquidos inertes o bien pueden utilizarse estas mezclas en combinación con el aceite mineral antes de formar el material superbásico. Además, después de haber preparado el material superbásico, puede añadirse si se desea un material líquido adicional, por ejemplo un plastificante de la resina para formar parte del medio disperso.

También se ha visto ya que las partículas sólidas que contienen metales formadas in situ poseen la misma composición química que tendrían los productos de reacción de la base metálica y el material ácido utilizados en la preparación de los materiales superbásicos. Así, la identidad química real de las partículas que contienen metales formadas in situ depende de la base o bases metálicas en particular empleadas y del material o materiales ácidos particulares que reaccionan con ellas. Por ejemplo, si la base metálica utilizada en la preparación del material superbásico fuera óxido básico y el material ácido una mezcla de ácidos fórmico y acético, las partículas que contienen metales formadas in situ serían formiatos de bario y acetatos de bario.

Sin embargo, las características físicas de las partículas formadas in situ en la etapa de conversión son bastante diferentes de las características físicas de cualquiera de las partículas presentes en el material superbásico homogéneo, de una sola fase, que es sometido a conversión. Particularmente son bastante diferentes las características fi-

338275



1987

1 - sicas tamaño de partícula y estructura. Las partículas sólidas que contienen metales de los sistemas dispersos coloidales son de un tamaño suficiente para su detección por difracción de rayos X. El material superbásico anterior a la  
5 conversión no se caracteriza por la presencia de estas partículas detectables.

Se han realizado estudios de difracción con Rayos X y en el microscopio electrónico de los materiales orgánicos superbásicos y de los sistemas dispersos coloidales preparados a partir de los mismos. Estos estudios establecen la  
10 presencia de las sales sólidas que contienen metales en los sistemas dispersos. Por ejemplo, en el sistema disperso preparado más arriba, el carbonato cálcico se encuentra presente en forma de carbonato cálcico sólido con un tamaño de  
15 partícula de unos 40 a 50 Å (tamaño de la partícula unidad) y una distancia entre planos (dÅ) de 3,035. Pero los estudios de difracción con rayos X del material superbásico a partir del cual se prepara, indican la ausencia de carbonato cálcico de este tipo. De hecho, el carbonato cálcico presente como tal, si hay alguno, parece que se encuentra en estado amorfo y en solución. Aunque el solicitante no pretende  
20 quedar ligado por ninguna teoría ofrecida para explicar los cambios que acompañan a la etapa de conversión, al parecer esta conversión permite la formación y el desarrollo de las  
25 partículas. Esto es, las sales o complejos que contienen metales amorfos y aparentemente disueltos, presentes en el material superbásico, forman partículas sólidas que contienen metales que por un proceso de crecimiento de partículas se convierten en partículas coloidales. Así, en el ejemplo anterior, la sal o complejo de carbonato cálcico amorfo disuel



338275

1 - to se transforma en partículas sólidas que después "crecen".  
 En este ejemplo, crecen hasta un tamaño de 40 a 50 Å. En mu-  
 chos casos, aparentemente estas partículas son cristalitas.  
 Independientemente de la corrección del mecanismo postulado  
 5 para la formación de partículas in situ, permanece el hecho  
 de que no se encuentran partículas del tipo predominante en  
 los sistemas dispersos en los materiales superbásicos a par-  
 tir de los cuales son preparados los primeros. Por consiguien-  
 te, incuestionablemente se forman in situ durante la conver-  
 10 sión.

Quando estas partículas sólidas que contienen metales,  
 formadas in situ, comienzan a existir, lo hacen en forma de  
 partículas sólidas previamente mojadas y previamente disper-  
 sadas que están inherentemente distribuidas de manera unifor-  
 me en el seno de los restantes componentes del sistema dis-  
 15 perso. El medio disperso líquido que contiene estas particu-  
 las dispersadas previamente mojadas se incorpora fácilmente  
 a las diversas composiciones poliméricas, facilitando así la  
 distribución uniforme de las partículas en el seno de la com-  
 20 posición de resina polimérica. Este caracter premojado y pre-  
 dispersado de las partículas sólidas que contienen metales,  
 resultante de su formación in situ, es por lo tanto una ca-  
 racterística extraordinariamente importante de los sistemas  
 dispersos.

25 En el ejemplo precedente, el tercer componente del sis-  
 tema disperso (es decir, el compuesto orgánico soluble en el  
 medio disperso y que se caracteriza porque sus moléculas tie-  
 nen una porción hidrófoba y un sustituyente polar) es petro-  
 sulfonato cálcico,  $R_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{S}-O-Ca-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{S}-R_1$  donde  $R_1$  es el resto del  
 30 ácido petrosulfónico. En este caso la porción hidrófoba de

338275

- 9 MAY



1 - la molécula es la porción hidrocarbonada del ácido petrosulfónico, es decir -R<sub>1</sub>. El sustituyente polar es la porción salina metálica,  $\text{-SO}_2\text{-O-Ca-O-SO}_2\text{-}$ .

5 La porción hidrófoba del compuesto orgánico es un radical hidrocarbonado o un radical sustancialmente hidrocarbonado que contiene por lo menos unos 12 átomos de carbono alifático. Generalmente la porción hidrocarbonada es un radical hidrocarbonado alifático o cicloalifático, aunque también son adecuados los radicales hidrocarbonados aromáticos  
10 sustituidos con grupos alifáticos o cicloalifáticos. En otras palabras, la porción hidrófoba del compuesto orgánico es el resto del material orgánico que es superbasificado menos sus sustituyentes polares. Por ejemplo, si el material superbasificado es un ácido carboxílico, ácido sulfónico o un ácido  
15 del fósforo, la porción hidrófoba es el resto de estos ácidos que resultaría de la eliminación de las funciones ácido. Análogamente, si el material que se va a superbasificar es un fenol, una nitropoliiolefina o una amina, la porción hidrófoba del compuesto orgánico es el radical resultante de  
20 la eliminación del grupo hidroxilo, nitro o amino respectivamente. Es la porción hidrófoba de la molécula la que hace al compuesto orgánico soluble en el disolvente utilizado en el proceso de superbasificación y más tarde en el medio disperso.

25 Evidentemente, la porción polar de estos compuestos orgánicos son los sustituyentes polares tales como la porción salina ácida discutida más arriba. Cuando el material que se va a superbasificar contiene sustituyentes polares que reaccionan con el compuesto metálico básico utilizado en la  
30 superbasificación, por ejemplo grupos ácidos tales como car-



1967

338275

1 -boxilo, sulfino, hidroxisulfonilo y grupos de ácidos del fós-  
foro o grupos hidroxilo, el sustituyente polar del tercer  
componente es el grupo polar formado en la reacción. Así,  
el sustituyente polar es el correspondiente grupo salino de  
5 metal y ácido o derivado metálico del grupo hidroxilo, por  
ejemplo un sulfonato, carboxilato, sulfinato, alcoholato o  
fenato de metales alcalinos o alcalino-térreos.

Por otra parte, algunos de los materiales que se van  
a superbasificar contienen sustituyentes polares que normal-  
mente no reaccionan con las bases metálicas. Estos sustituyentes  
10 son los grupos nitro, amino, ceto-carboxilo, carboal-  
coxi, etc. En los sistemas dispersos derivados de los mate-  
riales superbásicos de este tipo, la identidad de los susti-  
tuyentes polares en el tercer componente es la misma que en  
15 el material superbasificado originalmente.

La identidad del tercer componente esencial del siste-  
ma disperso depende de la identidad de los materiales de par-  
tida (es decir, del material que se va a superbasificar y  
del compuesto metálico básico) utilizados en la preparación  
20 del material superbásico. Una vez conocida la identidad de  
estos materiales de partida, queda establecida automáticamente  
la identidad del tercer componente en el sistema disper-  
so coloidal. Así, a partir de la identidad del material ori-  
ginal, se establece fácilmente la identidad de la porción  
25 hidrófoba del tercer componente del sistema disperso como el  
resto de ese material menos los sustituyentes polares unidos  
al mismo. La identidad de los sustituyentes polares del ter-  
cer componente se establece químicamente. Si los grupos pola-  
res del material que se va a superbasificar reaccionan con  
30 la base metálica, por ejemplo si se trata de funciones ácido



MAY. 1967

1 grupos hidroxilo, etc., el sustituyente polar en el produc-  
to final corresponderá al producto de reacción del sustituy-  
yente original con la base metálica. Por otra parte, si el  
sustituyente polar del material que se va a superbasificar  
5 no reacciona con las bases metálicas, entonces el sustituyen-  
te polar del tercer componente es el mismo sustituyente ori-  
ginal.

Como se ha mencionado previamente, este tercer compo-  
nente puede orientarse alrededor de las partículas que con-  
10 tienen metales para formar partículas coloidales micelares.  
Por consiguiente, puede existir en el sistema disperso en  
forma de componente líquido individual disuelto en el medio  
disperso o bien puede estar asociado con las partículas que  
contienen metales como un componente de las partículas coloi-  
15 dales micelares.

#### Preparación de las composiciones resinosas

Los medios específicos mediante los cuales un sistema  
disperso dado se incorpora a una composición resinosa parti-  
cular no constituyen un rasgo crítico del presente invento.  
20 Los expertos en la técnica preparan constantemente composicio-  
nes resinosas que contienen un grupo extremadamente diverso  
de aditivos, tanto sólidos como líquidos, mediante una diver-  
sidad de técnicas conocidas. Las cargas, pigmentos, estabili-  
zantes, plastificantes, agentes tixotrópicos, etc., forman  
25 parte rutinariamente de las composiciones resinosas poliméri-  
cas. Por lo tanto, para los expertos en la técnica son evi-  
dentes diversos métodos adecuados para la incorporación de  
los sistemas dispersos a las composiciones resinosas. Por  
ejemplo, cuando los sistemas dispersos coloidales de la in-  
30 vención son líquidos o semi-líquidos (es decir, geles) pue-

338275

9 MAY. 1968



1 den mezclarse directamente con un plastisol u organosol an-  
tes del "curado". O bien los sistemas dispersos pueden mez-  
clarse previamente con la totalidad o parte de cualquier  
5 otro aditivo o componente líquido (por ejemplo, plastifican-  
tes, disolventes, estabilizantes, etc.) utilizado en las com-  
posiciones resinosas y esta mezcla resultante se incorpora  
a la composición polimérica. En otras palabras, estos siste-  
mas dispersos se mezclan con los restantes componentes de  
una composición polimérica en la misma forma que cualquier  
10 otro agente tixotrópico o aditivo. En los ejemplos que se  
presentan a continuación se ilustran técnicas representati-  
vas de incorporación de los sistemas dispersos a los mate-  
riales poliméricos.

15 Los sistemas dispersos se añaden a la composición re-  
sinosa en cantidades comprendidas entre 0,1 % y 25 % en pe-  
so aproximadamente, basado sobre el peso de polímero presen-  
te en la composición. Preferiblemente se empleará del 2 % al  
15 % aproximadamente. Las composiciones particularmente úti-  
les contienen del 4 % al 8 % aproximadamente de los sistemas  
20 dispersos. La cantidad óptima para cualquier composición da-  
da depende de la resina o combinación de resinas particulares  
contenidas en la composición, de la cantidad y tipo de los  
restantes componentes presentes, de la aplicación particular  
en la que va a ser utilizada la composición y del sistema dis-  
25 perso particular. No obstante, utilizando como guía las ante-  
riores concentraciones, está al alcance de los expertos la  
determinación de la cantidad óptima de un sistema disperso  
dado para una composición resinosa particular destinada a una  
aplicación especial.

30 Los siguientes ejemplos ilustran diversos materiales



AY. 1967

338275

1 - superbásicos y sistemas dispersos coloidales preparados a par  
tir de estos materiales superbásicos y composiciones resino-  
sas que contienen diversos sistemas dispersos coloidales. A  
5 menos que se indique lo contrario, "porcentajes" y "partes"  
se refieren a porcentajes en peso y partes en peso. Cuando  
las temperaturas son superiores a los puntos de ebullición  
de los componentes de la mezcla de reacción, se emplean, co-  
mo es evidente, condiciones de reflujo, a no ser que los pro-  
ductos de reacción se calienten para eliminar los componen-  
10 tes volátiles.

Los Ejemplos 1 a 43 se refieren a la preparación de  
materiales superbásicos ilustrativos de los tipos que pueden  
ser utilizados para preparar los sistemas dispersos coloida-  
les no newtonianos utilizados en las composiciones resinosas  
15 poliméricas de la invención. El término "nafta" utilizado en  
los siguientes ejemplos se refiere a destilados de petróleo  
que hierven en el intervalo comprendido entre unos 90°C y  
150°C, denominados habitualmente "naftas de pintores y fabri-  
cantes de barnices".

20 EJEMPLO 1

Sobre una mezcla de 3245 g (12,5 equivalentes) de una  
solución en aceite mineral de pètrosulfonato de bario  
(cenizas de sulfato 7,6 %), 32,5 partes de octilfenol y 197  
partes de agua se añaden 73 partes de óxido bórico a lo lar-  
25 go de un periodo de 30 minutos, a 57-84°C. La mezcla se ca-  
lienta a 100°C durante 1 hora para eliminar prácticamente to-  
da el agua y se hacen pasar 75 partes de dióxido de carbono  
a 133-170°C dentro de un periodo de 3 horas. Se calienta a  
100°C una mezcla de 1000 g del anterior producto intermedio  
30 carbonatado, 121,8 partes de octilfenol y 234 partes de hi-

338275

- 9 MA



1 -dróxido bórico y después a 150°C durante 1 hora. A continua-  
ción se hace pasar por la mezcla dióxido de carbono a 150°C  
durante 1 hora a una velocidad de 3 pies cúbicos por hora  
(.84 dm<sup>3</sup>/hora). Se filtra el producto carbonatado y se halla  
5 que el filtrado tiene un contenido en cenizas de sulfato de  
39,8 % y una relación de metal de 9,3.

EJEMPLO 2

Sobre una mezcla de 3245 g (12,5 equivalentes) de pe-  
trosulfonato de bario, 1460 g (7,5 equivalentes) de hep-  
tilfenol y 2100 g de agua en 8045 g de aceite mineral se aña-  
10 den 7400 g (96,5 equivalentes) de óxido bórico a 180°C. La  
adición de óxido bórico hace que la temperatura aumente a  
143°C, temperatura que se mantiene hasta que toda el agua ha  
destilado. Entonces se hace pasar por la mezcla dióxido de  
15 carbono hasta que es prácticamente neutra. El producto se di-  
luye con 5695 g de aceite mineral y se filtra. Se halla que  
el filtrado tiene un contenido en cenizas de sulfato bórico  
del 30,5 % y una relación de metal de 8,1. La totalidad o  
parte del aceite mineral puede ser sustituida por otro lí-  
20 quido inerte tal como benceno, tolueno, hepteno, etc.

EJEMPLO 3

Una mezcla de 1285 g (1,0 equivalentes) de petrosul-  
fonato de bario al 40 % y 500 ml (12,5 equivalentes) de  
metanol se agita a 55-60°C mientras se añaden en porciones  
25 301 g (3,9 equivalentes) de óxido bórico, a lo largo de un  
periodo de 1 hora. La mezcla se agita durante 2 horas más a  
45-55°C y después se trata con dióxido de carbono a 55-65°C  
durante 2 horas. La mezcla resultante se libera de metanol  
calentando a 150°C. El residuo se filtra a través de un coad-  
30 yuvante de filtración silíceo y el filtrado transparente de

338275



1 - color pardo da los siguientes resultados por análisis: cenizas de sulfato, 33,2 %; ligeramente ácido; relación de metal, 4,7.

EJEMPLO 4

5 Una mezcla agitada de 57 g (0,4 equivalentes) de alcohol nonílico y 3,01 g (3,9 equivalentes) de óxido bórico se calienta a 150-175°C durante 1 hora y después se enfría a 80°C, añadiendo a continuación 400 g (12,5 equivalentes) de metanol. La mezcla resultante se agita a 70-75°C durante 30 minutos y después se trata con 1,285 g (1,0 equivalentes) de petrosulfonato de bario al 40 %. Esta mezcla se agita a la temperatura de reflujo durante 1 hora y después se trata con dióxido de carbono a 60-70°C durante 2 horas. A continuación la mezcla se calienta a 160°C y una presión de 18 mm de mercurio y después se filtra. El filtrado es un material oleoso transparente, de color pardo, cuyo análisis da los siguientes resultados: cenizas de sulfato, 32,5 %; índice de neutralización - nulo; relación de metal, 4,7.

EJEMPLO 5

20 (a) Sobre una mezcla de 1145 g de una solución en aceite mineral de una solución al 40 % de mahoganosulfonatos de bario (1,0 equivalentes) y 100 g de alcohol metílico a 55°C, se añaden 220 g de óxido bórico mientras se hace pasar por la mezcla dióxido de carbono a una velocidad de 2 a 3 pies cúbicos por hora (56-84 dm<sup>3</sup>/hora). Sobre esta mezcla se añaden 78 g más de alcohol metílico y después 460 g de óxido bórico mientras se hace pasar por la misma dióxido de carbono. El producto carbonatado se calienta a 150°C durante 1 hora y se filtra. Se halla que el filtrado tiene un contenido en cenizas de sulfato bórico del 53,8 % y una relación de

25

30

338275



MAY, 1967

1 - metal de 8,9.

(b) Se prepara una sal metálica básica carbonatada siguiendo el procedimiento de (a) a excepción de que se utilizan 16 equivalentes de óxido bórico por cada equivalente de mahoganosulfonato bórico. El producto posee una relación de metal de 13,4.

EJEMPLO 6

Una mezcla de 520 partes (en peso) de un aceite mineral, 480 partes de un petrosulfonato de sodio (peso molecular 480) y 84 partes de agua se calienta a 100°C durante 4 horas. A continuación la mezcla se calienta con 86 partes de una solución acuosa al 76 % de cloruro cálcico y 72 partes de cal (pureza 90 %) a 100°C durante 2 horas, se deshidrata calentando hasta un contenido en agua menor del 0,5 %, se enfría a 50°C, se mezcla con 130 partes de alcohol metílico y después se hace pasar dióxido de carbono a 50°C hasta que prácticamente es neutra. A continuación se calienta la mezcla a 150°C para separar el alcohol metílico y el agua y la solución oleosa resultante del sulfonato cálcico básico se filtra. Se halla que el filtrado posee un contenido en cenizas de sulfato cálcico del 16 % y una relación de metal de 2,5.

Se prepara una mezcla de 1305 g del sulfonato cálcico carbonatado anterior, 930 g de aceite mineral, 220 g de alcohol metílico, 72 g de alcohol isobutílico y 38 g de alcohol amílico primario, se calienta a 35°C y se somete cuatro veces al siguiente ciclo de operaciones: mezcla con 143 g de hidróxido cálcico al 90 % y tratamiento de la mezcla con dióxido de carbono hasta que presenta un índice de basicidad de 32-39. A continuación el producto resultante se calienta

338275

- 9



1 - a 155°C durante un periodo de 9 horas para separar los al-  
coholes y se filtra a esta temperatura a través de un coadyu-  
vante de filtración silícico. El filtrado posee un contenido  
5 en cenizas de sulfato cálcico de 39,5 % y una relación de  
metal de 12,2.

EJEMPLO 7

Se prepara una sal metálica básica por el procedimien-  
to descrito en el Ejemplo 6, a excepción de que el sulfonato  
cálcico ligeramente básico, con una relación de metal de 2,5,  
10 se sustituye por una mezcla de este sulfonato cálcico (280  
partes en peso) y ácido del tall-oil (970 partes en peso,  
con un peso equivalente de 340) y de que la cantidad total  
de hidróxido cálcico utilizado es 930 partes en peso. La sal  
metálica altamente básica resultante del proceso presenta un  
15 contenido en cenizas de sulfato cálcico del 48 %, una rela-  
ción de metal de 7,7 y un contenido en aceite del 31 %.

EJEMPLO 8

Se prepara una sal metálica altamente básica por el  
procedimiento del Ejemplo 7, a excepción de que el material  
20 de partida sulfonato cálcico ligeramente básico, con una re-  
lación de metal de 2,5, se sustituye por ácidos del tall-oil  
(1250 partes en peso, con un peso equivalente de 340) y de  
que la cantidad total de hidróxido cálcico utilizado es de  
772 partes en peso. La sal metálica altamente básica resultan-  
25 te tiene una relación de metal de 5,2, un contenido en cen-  
zas de sulfato cálcico del 41 % y un contenido en aceite del  
33 %.

EJEMPLO 9

Se prepara un mahoganosulfonato cálcico normal por  
30 metátesis de una solución oleosa al 60 % de mahoganosulfona-

338275



1967

1 -to sódico (750 partes en peso) con una solución de 67 partes  
de cloruro cálcico y 63 partes de agua. La masa reaccionante  
se calienta durante 4 horas a 90-100°C para efectuar la con-  
5 versión del mahoganosulfonato sódico en mahoganosulfonato  
cálcico. A continuación se añaden 54 partes de cal y el con-  
junto se calienta a 150°C durante 5 horas. Cuando la mezcla  
se ha enfriado a 40°C, se añaden 98 partes de metanol y se  
introducen 152 partes de dióxido de carbono a lo largo de un  
10 periodo de 20 horas, a 42-43°C. A continuación se separan el  
agua y el alcohol calentando la masa a 150°C. El residuo de  
la vasija de reacción se diluye con 100 partes de aceite mi-  
neral de viscosidad baja. La solución oleosa filtrada del  
material superbásico de sulfonato cálcico carbonatado desea-  
do, da los siguientes resultados por análisis: contenido en  
15 cenizas de sulfato, 16,4 %; índice de neutralización, 0,6  
(ácido); relación de metal, 2,50. Añadiendo óxido o hidróxi-  
do bórico o cálcico a este producto, con ulterior carbonata-  
ción, la relación de metal puede aumentarse hasta un valor  
de 3,5 o mayor si se desea.

20

EJEMPLO 10

25

30

Se introduce en una vasija de reacción y se agita vi-  
gorosamente una mezcla de 880 g (0,968 moles), de una solu-  
ción oleosa al 57,5 % del sulfonato cálcico de colas de tri-  
decilbenceno (las colas están constituidas por una mezcla de  
mono-, di- y tri-decilbenceno), 149 g de metanol y 59 g  
(1,58 equivalentes) de hidróxido cálcico. El conjunto se ca-  
lienta a 40-45°C y se introduce dióxido de carbono durante  
0,5 horas a una velocidad de 2 pies cúbicos por hora (56  
dm<sup>3</sup>/hora). A continuación la mezcla de reacción carbonatada  
se calienta a 150°C para separar el alcohol y el agua que



1 puede encontrarse presente y el residuo se filtra para pu-  
rificarlo. El análisis del producto, una solución oleosa al  
61 % del material superbásico deseado de sulfonato cálcico  
5 carbonatado, da los siguientes resultados: contenido en ce-  
nizas, 16,8 %; índice de neutralización, 7,0 (ácido); y re-  
lación de metal, 2,42. Por nueva carbonatación en presencia  
de un óxido, hidróxido o alcóxido de metal alcalino o alcali-  
lino-térreo, la relación de metal puede aumentarse fácilmen-  
te hasta 3,5 o más.

10

EJEMPLO 11

Una mezcla de 2090 g. (2,0 equivalentes) de una solu-  
ción oleosa al 45 % de mahoganosulfonato cálcico que contie-  
ne 1 % de agua, 74 g (2,0 equivalentes) de hidróxido cálcico  
15 y 251 g de etilenglicol, se calienta durante 1 hora a  
100°C. A continuación se burbujea dióxido de carbono a tra-  
vés de la mezcla a 40-45°C, durante 5,5 horas. El etilengli-  
col y el agua que puede encontrarse presente se eliminan ca-  
lentando la mezcla a una temperatura de 185°C y 10,2 mm de  
mercurio. Se filtra el residuo dando el material superbásico  
20 deseado de sulfonato cálcico, que por análisis da los siguien-  
tes resultados: cenizas de sulfato, 12,9 %; índice de neu-  
tralización, 5,0 (ácido); y relación de metal, 2,0, que pue-  
de ser aumentada hasta 3,5 o más, a voluntad, por carbonata-  
ción en presencia de óxido o hidróxido cálcico.

25

EJEMPLO 12

Se agita vigorosamente a 40°C una mezcla constituida  
por 1595 partes del material superbásico del Ejemplo 9 (1,54  
equivalentes, basados en el anión ácido sulfónico), 167 par-  
tes del fenato cálcico preparado como se indica más adelan-  
30 te (0,19 equivalentes), 616 partes de aceite mineral, 157

338275

- 9 MAY.



1 partes de hidróxido cálcico al 91 % (3,86 equivalentes), 288  
partes de metanol, 88 partes de isobutanol y 56 partes de  
una mezcla de alcoholes amílicos primarios isómeros (que con-  
tiene alrededor del 65 % de alcohol amílico normal, 3 % de  
5 alcohol isoamílico y 32 % de alcohol 2-metil-1-butílico) y  
se introducen 25 partes de dióxido de carbono a lo largo de  
un periodo de 2 horas, a 40-50°C. A continuación se añaden  
tres porciones adicionales de hidróxido cálcico, cada una  
de ellas de 1,57 partes y cada adición va seguida de intro-  
10 ducción de dióxido de carbono como se ha indicado anterior-  
mente. Una vez completada la cuarta adición de hidróxido cálcico y la operación de carbonatación, la masa reaccionante se carbonata durante 1 hora más a 43-47°C, para reducir el índice de neutralización de la masa a 4,0 (básico). La mezcla de reacción carbonatada, prácticamente neutra, se libera del alcohol y del agua de reacción calentándola a 150°C y haciendo pasar nitrógeno simultáneamente. El residuo de la vasija de reacción se filtra. El filtrado, una solución oleosa del material superbásico deseado de sulfonato cálcico carbonatado, prácticamente neutro, con una elevada relación de metal, da por análisis los siguientes resultados: contenido en cenizas de sulfato, 41,11 %; índice de neutralización, 0,9 (básico); y relación de metal, 12,55.

15  
20  
25 El fenato cálcico utilizado anteriormente se prepara añadiendo 2250 partes de aceite mineral, 960 partes (5 moles de heptilfenol y 50 partes de agua a una vasija de reacción y agitando a 25°C. Se calienta la mezcla a 40°C y se añaden, a lo largo de un periodo de 1 hora, 7 partes de hidróxido cálcico y 231 partes (7 moles) de paraformaldehído comercial  
30 al 91 %. El conjunto se calienta a 80°C y se añaden 200 par-

338275



1967

1 -tes más de hidróxido cálcico (haciendo un total de 207 partes  
tes o 5 moles), a lo largo de un periodo de 1 hora, a 60-  
90°C. La mezcla se calienta a 150°C y se mantiene a esa tem-  
peratura durante 12 horas mientras se hace pasar nitrógeno a  
5 través de la mezcla para favorecer la eliminación del agua.  
Si se forma espuma, pueden añadirse algunas gotas de inhibi-  
dor de la espuma de dimetilsilicona polimerizada, para con-  
trolar la formación de espuma. A continuación se filtra la  
masa de reacción. Se halla que el filtrado, una solución  
10 oleosa al 33,6 % del producto de condensación deseado de fe-  
nato cálcico de heptilfenol - formaldehído, contiene 7,56 %  
de cenizas de sulfato.

EJEMPLO 13

15 Una mezcla de 574 g (0,5 equivalentes) de sulfonato  
bárico de petróleo al 40 %, 98 g (1,0 equivalentes) de al-  
cohol furfurílico y 762 g de aceite mineral se calienta con  
agitación durante 1 hora a 100°C y después se trata en por-  
ciones, a lo largo de un periodo de 15 minutos con 230 g  
(3,0 equivalentes) de óxido bárico. Durante este último pe-  
riodo, la temperatura sube a 120°C (debido a la naturaleza  
20 exotérmica de la reacción del óxido bárico con el alcohol).  
A continuación la mezcla se calienta a 150-160°C durante 1  
hora y después se trata a esta temperatura durante 1,5 horas  
con dióxido de carbono. El material se concentra calentando  
25 a una temperatura de 150°C y una presión de 10 mm de mercurio  
y después se filtra para dar un filtrado transparente,  
soluble en aceites, que por análisis da los siguientes re-  
sultados: contenido en cenizas de sulfato, 21,4 %; índice de  
neutralización, 2,6 (básico); y relación de metal, 6,1.

30



9 MAY. 1967

338275

1.

EJEMPLO 14

5

10

Se prepara un material superbásico por el procedimiento del Ejemplo 6, a excepción de que el material de partida, sulfonato cálcico ligeramente básico, tiene una relación de metal de 1,6 y de que la cantidad utilizada de este sulfonato cálcico es 1050 partes (en peso) y la cantidad total de cal utilizada es 630 partes. La sal metálica resultante posee un contenido en cenizas de sulfato cálcico del 40%, una relación entre el grupo metálico inorgánico y el grupo bivalente que forma el puente de 16 y un contenido en aceite de 35 %.

EJEMPLO 15

15

20

25

30

Sobre una mezcla de 1614 partes (3 equivalentes) de un anhídrido poli-isobutenilsuccínico (preparado por reacción de un poli-isobuteno clorado, con un contenido medio en cloro del 4,3 % y 67 átomos de carbono por término medio, con anhídrido maleico a unos 200°C), 4313 partes de aceite mineral, 345 partes (1,8 equivalentes) de heptilfenol y 200 partes de agua, a 80°C, se añaden 1038 partes (24,7 equivalentes) de hidróxido de litio monohidrato, a lo largo de un periodo de 0,75 horas, mientras se calienta a 105°C. Se añaden 75 partes de isooctanol mientras se calienta la mezcla a 150°C durante un periodo de 1,5 horas. La mezcla se mantiene a 150-170°C y se hace pasar dióxido de carbono durante 3,5 horas, a una velocidad de 4 pies cúbicos por hora (113 dm<sup>3</sup>/hora). La mezcla de reacción se filtra a través de un coadyuvante de filtración y el filtrado es el producto deseado, con un contenido en cenizas de sulfato del 18,9 % y una relación de metal de 8,0.

338275



1

EJEMPLO 16

Se repite el procedimiento del Ejemplo 6, con la diferencia de que en lugar de óxido cálcico se utiliza una cantidad equivalente de hidróxido sódico. El producto es el correspondiente material sódico superbásico.

5

EJEMPLO 17

Se calienta a 70°C una mezcla de 244 partes (0,87 equivalentes) de ácido oleico, 180 partes de isooctanol primario y 400 partes de aceite mineral y después se añaden 172,6 partes (2,7 equivalentes) de óxido de cadmio. La mezcla se calienta durante 3 horas a una temperatura de 150-160°C para separar el agua. A continuación se añaden sobre la mezcla 324 partes (3,39 equivalentes) de hidróxido bórico monohidrato, a lo largo de un periodo de 1 hora, mientras se continúa eliminando agua mediante un separador de agua de rama lateral. Se hace pasar dióxido de carbono a través de la mezcla a una temperatura de 150-160°C, hasta que esta última da reacción ligeramente ácida frente a la fenolftaleína. Una vez completada la carbonatación, la mezcla se destila a una temperatura de 150°C y 35 mm de mercurio, para eliminar prácticamente toda el agua restante y el alcohol. El residuo es el producto superbásico deseado que contiene los metales bario y cadmio.

10

15

20

EJEMPLO 18

Se repite el procedimiento del Ejemplo 13, con la diferencia de que el sulfonato bórico se sustituye por una cantidad equivalente de sulfonato potásico y se utiliza óxido potásico en lugar de óxido bórico, obteniéndose el correspondiente material potásico superbásico.

25

30



MAY. 1967

338275

EJEMPLO 19

1 Se prepara un sulfóxido tratando un poli-isobutileno  
(peso molecular medio 750), durante 4,5 horas a 220°C, con  
el 47,5 % de su peso de  $\text{SOCl}_2$ . Una mezcla de 787 g (1,0 equi-  
5 valentes) de este sulfóxido, 124 g (0,6 equivalentes) de di-  
isobutilfenol, 550 g de aceite mineral y 200 g de agua, se  
calienta a 70°C y se trata con 360 g (4,0 equivalentes) de  
óxido bórico. Esta mezcla se calienta a la temperatura de re-  
flujo durante 1 hora y se trata a 150°C con dióxido de car-  
10 bono hasta que la mezcla es prácticamente neutra y después  
se filtra dando un líquido transparente, soluble en aceites,  
que por análisis da los siguientes resultados: cenizas de  
sulfato, 22,8 %; índice de neutralización, 5,8 (básico); y  
relación de metal, 5,8.

EJEMPLO 20

15 Se añaden 308 g (4,0 equivalentes) de óxido bórico  
sobre una mezcla de 268 g (1,0 equivalentes) de alcohol oleí-  
lico, 675 g de aceite mineral, 124 g (0,6 equivalentes) de  
di-isobutilfenol y 146 g de agua, a 70°C. Esta mezcla se ca-  
20 lienta a la temperatura de reflujo durante 1 hora y después  
a 150°C, mientras se hace pasar dióxido de carbono a través  
de la misma hasta que la mezcla es prácticamente neutra. Se  
filtra la masa de reacción resultante dando un filtrado trans-  
parente, de color castaño, soluble en aceites, que por aná-  
25 lisis da los siguientes resultados: contenido en cenizas de  
sulfato, 29,8 %; índice de neutralización 2,6 (básico); y  
relación de metal, 6,0.

EJEMPLO 21

30 Sobre una mezcla de 423 g (1,0 equivalentes) de acei-  
te de esperma, 124 g (0,6 equivalentes) de heptilfenol, 500 g



1967

338275

1 -de aceite mineral y 150 g de agua, se añaden a 70°C, 308 g  
(4,0 equivalentes) de óxido bórico. Esta mezcla se calienta  
a la temperatura de reflujo durante 1 hora, se seca calentando  
5 a unos 150°C y después se carbonata por tratamiento con  
dióxido de carbono a la misma temperatura, hasta que la masa  
de reacción es ligeramente ácida. Por filtración se obtiene  
un material líquido superbásico, no viscoso, de color casta-  
ño claro y transparente, que por análisis da los siguientes  
10 resultados: contenido en cenizas de sulfato, 32,0 %; índice  
de neutralización, 0,5 (básico); y relación de metal,  
6,5.

EJEMPLO 22

Sobre una mezcla de 174 g (1,0 equivalentes) de N-  
octadecilpropilendiamina, 124 g (0,6 equivalentes) de di-  
15 isobutilfenol, 766 g de aceite mineral, y 146 g de agua, se  
añaden 306 g (4,0 equivalentes) de óxido bórico y el conjun-  
to se refluje durante 1 hora. A continuación se elimina el  
agua elevando la temperatura a 150°C y después se hace pasar  
dióxido de carbono a través de la mezcla mantenida a esta  
20 temperatura. Cuando la masa de reacción es prácticamente neu-  
tra, se interrumpe la adición de dióxido de carbono y se fil-  
tra la masa de reacción produciendo un líquido transparente,  
soluble en aceites, que por análisis da los siguientes resul-  
tados: contenido en cenizas de sulfato, 28,9 %; índice de  
25 neutralización, 2,5 (básico); relación de metal, 5,8.

EJEMPLO 23

Una mezcla de 6000 g de una solución al 30 % de pe-  
trosulfonato de bario (cenizas de sulfato, 7,6 %), 348 g  
de p-terc-butilfenol y 2911 g de agua, se calienta a una tem-  
30 peratura de 60°C mientras se añaden lentamente 1100 g de



1967

# 338275

1 - óxido bórico y se eleva la temperatura a 94-98°C. Se man-  
tiene la temperatura dentro de este intervalo durante 1 ho-  
ra y después se eleva lentamente, a lo largo de un periodo  
de 7,5 horas hasta 150°C y se mantiene a esta temperatura du-  
5 rante 1 hora más asegurando prácticamente la eliminación de  
la totalidad del agua. El material superbásico resultante es  
un líquido pardo que por análisis da los siguientes resul-  
tados: contenido en cenizas de sulfato, 26,0 %; relación de  
metal, 4,35.

10 Este producto se trata a continuación con SO<sub>2</sub> hasta  
que 327 g de la masa se combinan con el material superbásico.  
El producto así obtenido tiene un índice de neutralización  
de cero. El material tratado con SO<sub>2</sub> es líquido y de color  
pardo.

15 Se mezclan 1000 g del material superbásico tratado  
con SO<sub>2</sub>, producido según se ha descrito en el párrafo ante-  
rior, con 286 g de agua y se calientan a una temperatura de  
unos 60°C. A continuación se añaden lentamente 107,5 g de  
20 óxido bórico y se mantiene la temperatura a 94-98°C, durante  
1 hora. Después se calienta la masa de reacción total hasta  
150°C a lo largo de un periodo de 1 hora y 10 minutos y se  
mantiene a esa temperatura durante un periodo de 1 hora. El  
material superbásico resultante se purifica por filtración,  
siendo el filtrado el material superbásico líquido, de color  
25 pardo que por análisis da los siguientes resultados: conte-  
nido en cenizas de sulfato, 33,7 %; índice de basicidad,  
38,6; relación de metal, 6,3.

### EJEMPLO 24

30 (a) Se prepara un poli-isobutileno, con un peso mole-  
cular de 700-800, por polimerización de isobutileno a 0-30°C,

336275



1 - catalizada con cloruro de aluminio y se nitra con un 10 % de  
exceso (1,1 moles) de solución acuosa al 70 % de ácido nítri  
co a 70-75°C, durante 4 horas. Los componentes volátiles de  
la mezcla producida se separan calentando a 75°C y una pre-  
5 sión de 75 mm de mercurio. Sobre una mezcla de 151 g (0,19  
equivalentes) de este poli-isobutileno nitrado, 113 g (0,6  
equivalentes) de heptilfenol, 155 g de agua y 2057 g de acei  
te mineral, se añaden 612 g (8 equivalentes) de óxido báric  
co a 70°C. Esta mezcla se calienta a 150°C durante 1 hora y  
10 después se trata con dióxido de carbono a esta misma tempera  
tura hasta que la mezcla es neutra (indicador, fenolftaleína;  
procedimiento ASTM D-974-53T a 25°C; medida del grado de con  
versión del reactivo metálico, por ejemplo, óxido bórico; bi-  
carbonatación). La mezcla producida se filtra y se halla que  
15 el filtrado da por análisis los siguientes resultados: conte  
nido en cenizas de sulfato, 27,6 %; porcentaje de nitrógeno,  
0,06; y relación de metal, 9.

(b) Una mezcla de 611 g (0,75 moles) del poli-isobuti-  
leno nitrado del Ejemplo 1, 96 g (0,045 moles) de heptilfe-  
20 nol, 2104 g de aceite mineral, 188 g de agua y 736 g (4,8 mo  
les) de óxido bórico, se calienta a la temperatura de reflu-  
jo durante 1 hora. Se evapora el agua y se pasa dióxido de car  
bono por la mezcla a 150°C hasta que no da reacción básica.  
Se filtra esta mezcla carbonatada y el filtrado fluído trans  
25 parente da por análisis los siguientes resultados: contenido  
en cenizas de sulfato, 26,3 %; porcentaje de nitrógeno, 0,15;  
índice de basicidad, 2,4; relación de metal, 6,7.

EJEMPLO 25

(a) Una mezcla de 1 equivalente de un polipropileno  
30 nitrado, con un peso molecular de 3000 aproximadamente, 2

338275



1967

1 -equivalentes de cetilfenol, aceite mineral, y 3 equivalentes  
de hidróxido bórico se calienta a la temperatura de reflujo  
durante 1 hora. A continuación se eleva la temperatura a  
150°C y se hace pasar dióxido de carbono a través de la mez-  
5 cla a esta temperatura. El producto de reacción se filtra y  
el filtrado es el material superbásico deseado.

(b) Un aceite lubricante de petróleo de Pensilvania,  
tratado con ácido y refinado con disolvente, se nitra por  
tratamiento con 1,5 moles de solución acuosa al 70% de áci-  
10 do nítrico a 54-78°C, durante 8 horas. Después de separar  
los componentes volátiles de la mezcla producida calentando  
durante 2 horas a 103°C y a una presión de 15 mm de mercurio,  
se trata una porción de 787 g (1,0 equivalentes) del  
producto nitrado con 2 g (0,3 equivalentes) de heptilfenol,  
15 495 g de aceite mineral, 90 g de agua y 378 g (5 equivalen-  
tes) de óxido bórico. Esta mezcla se calienta a la temperatu-  
ra de reflujo durante 1 hora y después se libera del agua  
por destilación. Se eleva la temperatura a 150°C y a conti-  
nuación se hace pasar dióxido de carbono por la mezcla hasta  
20 que se hace neutra. Por filtración se obtiene un filtrado  
transparente que por análisis da los siguientes resultados:  
cenizas de sulfato, 27,6 %; porcentaje de nitrógeno, 0,5; y  
relación de metal, 3,1.

EJEMPLO 26

25 (a) Una mezcla de 1000 partes de aceite mineral, 2  
equivalentes de hidróxido bórico, 1 equivalente de 1-nitro-  
3-octadecilciclohexano y 1 equivalente (es decir, 0,5 moles)  
de 4,4'-metilen-bis(heptilfenol), se carbonata a 100-150°C  
durante 4 horas hasta que la mezcla de reacción es práctica-  
30 mente neutra frente al indicador de fenolftaleína. Se filtra



1 -la masa de reacción y el filtrado es el producto deseado.

(b) Una mezcla de 1000 partes de aceite mineral, 3 equivalentes de hidróxido de litio, 1 equivalente de poli-isobuteno nitrado (preparado mezclando 500 partes en peso de poli-isobuteno, con un peso molecular medio de 1000, con 62,5 partes de solución acuosa al 67 % de ácido nítrico a 65-70°C durante 11 horas) y p-butilfenol (1 equivalente) se carbonata siguiendo la técnica de (a), para producir el correspondiente material superbásico de litio.

10

#### EJEMPLO 27

Un copolímero de isobuteno y piperileno (relación en peso, 98,2), con un peso molecular de 2000 aproximadamente, se nitra por el procedimiento utilizado en el ejemplo anterior para la nitración de poli-isobuteno. A continuación se prepara un producto superbásico a partir de este reactivo nitrado mezclando un equivalente del mismo con un equivalente de  $\alpha$ -butil- $\beta$ -naftol y 7 equivalentes de hidróxido bórico, diluyendo la mezcla con aceite mineral hasta el 50 % de aceite y después carbonatando la mezcla a 120-160°C hasta que da reacción prácticamente neutra utilizando fenolftaleína como indicador. Se filtra el producto de reacción y el filtrado es el producto superbásico deseado.

20

#### EJEMPLO 28

Una mezcla de 630 g (2 equivalentes) de una amina de resina de pino (constituída esencialmente por deshidroabietilamina), con un contenido en nitrógeno del 44 %, y 245 g (1,2 equivalentes) de heptilfenol, con un contenido en hidroxilo del 8,3 %, se calienta a 90°C y después se mezcla con 230 g (3 equivalentes) de óxido bórico a 90-140°C. La mezcla se purga con nitrógeno a 140°C. Una porción de 600 g

30



MAY. 1957

338275

1 - se diluye con 400 g de aceite mineral y se filtra. Se hace  
pasar dióxido de carbono por el filtrado, se diluye con ben-  
ceno, se calienta para eliminar el benceno, se mezcla con  
xileno y se filtra. El filtrado, una solución al 20 % en xi-  
5 leno del producto, tiene un contenido en cenizas de sulfato  
bárico del 25,1 %, un contenido en nitrógeno del 2 % y un  
índice de basicidad a reflujo de 119. (La basicidad de la  
composición metálica se expresa en miligramos de KOH que son  
equivalentes a un gramo de la composición. Por comodidad, la  
10 basicidad así determinada se denomina en la memoria "índice  
de basicidad a reflujo").

#### EJEMPLO 29

Se obtiene un producto de condensación amina-aldehído  
de la forma siguiente: Se añaden en pequeñas porciones 420 g  
15 (14 moles) de formaldehído sobre una mezcla constituida por  
1392 g (4 moles) de N-octadecilpropilendiamina, 300 g de  
aceite mineral, 200 g de agua y 42 g de hidróxido cálcico  
(catalizador de la condensación) a la temperatura de reflu-  
jo, es decir, 100-105°C. La velocidad de adición del formal-  
dehído se ajusta para evitar una excesiva formación de espu-  
ma. Se calienta la mezcla a la temperatura de reflujo duran-  
te 1 hora, se calienta lentamente hasta 155°C y se hace pa-  
sar nitrógeno a 150-155°C durante 2 horas para separar todos  
20 los componentes volátiles. A continuación se filtra. El fil-  
trado, con un 93 % del rendimiento teórico, es una solución  
oleosa al 65,4 % del producto de condensación de amina-alde-  
hído, con un contenido en nitrógeno del 2,4 %.

Una porción de 1850 g (3,2 equivalentes de nitrógeno)  
se mezcla con 1850 g (0,97 equivalentes) de heptilfenol,  
30 1485 g de aceite mineral y 1060 g de óxido bárico del 90 %

338275



1 de pureza (12,6 equivalentes) y se calienta a 70°C. Se añaden 500 g de agua a lo largo de un periodo de 1 hora, manteniendo la temperatura entro 70° y 100°C. La mezcla se calienta a 110-115°C durante 4,7 horas y después a 150°C. Manteniendo la temperatura dentro del intervalo 140-150°C, se carbonata la mezcla de reacción y después se filtra. El filtrado es una solución oleosa al 57,8 % del producto de condensación superbásico de amina-aldehído, con un contenido en nitrógeno del 0,87 % y un contenido en cenizas de sulfato bórico del 29,5 %.

EJEMPLO 30

Se prepara un reactivo de poliamina parcialmente acilada de la forma siguiente: 565 partes en peso de una mezcla de alquilenaminas mezcladas constituidas por trietilente-tramina y dietilentriamina en una proporción en peso de 3:1, se añade a 20-80°C sobre una mezcla de ácido nafténico, con un índice de acidez de 180 (1270 partes) y ácido oleico (1110 partes). La cantidad total utilizada de los dos ácidos es tal que proporciona 1 equivalente de ácido por cada 2 equivalentes de la mezcla de aminas utilizada. La reacción es exotérmica. Se hace pasar nitrógeno a través de la mezcla mientras se calienta hasta 240°C en 4,5 horas y después se calienta a esta temperatura durante 2 horas. En el destilado se recoge agua.

25 Sobre el residuo anterior se añaden 140 partes de óxido de etileno a 170-180°C, a lo largo de un periodo de 2 horas, mientras se hace pasar nitrógeno a través de la mezcla de reacción. Se continúa pasando nitrógeno durante 15 minutos más y después se diluye con 940 partes de xileno para dar una solución que contiene 25 % en peso de xileno. La so-



MAY, 1967

338275

1 -lución resultante tiene un contenido en nitrógeno del 5,4 %  
y un índice de basicidad de 82 a pH 4, indicando ésto último  
la presencia de grupos amino libres.

5 Una porción de 789 g de la solución en xileno ante-  
rior (3 equivalentes de nitrógeno) se calienta a 150°C a una  
presión de 2 mm de mercurio, para separar por destilación el  
xileno y después se mezcla con 367 g de heptilfenol (con un  
contenido en hidroxilo de 8,3 %; 1,8 equivalentes). Sobre es-  
ta mezcla se añaden 345 g (4,5 equivalentes) de óxido bórico  
10 en pequeñas porciones, a 90-111°C. La mezcla se calienta a  
90-120°C durante 2,5 horas y se hace pasar dióxido de carbono  
durante 1,75 horas. Se diluye con 130 g de xileno y des-  
pués se calienta a 150°C durante 3,5 horas. A continuación  
se diluye con el 20 % en peso de xileno y se filtra. El fil-  
15 trado presenta un contenido en cenizas de sulfato bórico del  
33,2 %, un contenido en nitrógeno del 3,52 % y un índice de  
basicidad a reflujo de 134.

EJEMPLO 31

20 Sobre una mezcla de 408 g (2 equivalentes) de heptil-  
fenol, con un contenido en hidroxilo de 8,3 %, y 264 g de  
xileno, se añaden 383 g (5 equivalentes) de óxido bórico en  
pequeñas porciones, a 85-110°C. A continuación se añaden 6 g  
de agua y la mezcla se carbonata a 100-130°C y se filtra. El  
filtrado se calienta a 100°C y se diluye con xileno hasta  
25 formar una solución al 25 % en xileno. Esta solución presen-  
ta un contenido en cenizas de sulfato bórico del 41 % y un  
índice de basicidad a reflujo de 137.

EJEMPLO 32

30 Una mezcla de 5846 partes (4,0 equivalentes) de un  
sulfonato cálcico neutro, con un contenido en cenizas de sul-

330275



MAY. 1967

1 -ato cálcico del 4,68 % (66 % en aceite mineral), 464 partes  
(2,4 equivalentes) de heptilfenol y 3,4 partes de agua, se  
calienta a 80°C y después se añaden 1480 partes (19,2 equi-  
valentes) de óxido bórico, a lo largo de un periodo de 0,6  
5 horas. La reacción es exotérmica y la temperatura de la mez-  
cla de reacción asciende a 100°C. La mezcla se calienta a  
150°C y se carbonata a esta temperatura. Durante la carbona-  
tación, se añaden a la mezcla 24 partes de cloruro bórico.  
Durante el proceso de carbonatación se separa el aceite de  
10 la mezcla de reacción. La carbonatación se prosigue a esta  
temperatura hasta que la mezcla tiene un índice de basicidad  
(fenolftaleína) de 80. Se añaden a la mezcla 164 partes de  
alcohol octílico y un coadyuvante de filtración y se filtra  
en caliente. El filtrado es el sulfonato bórico superbásico  
15 deseado, material brillante, con un contenido en cenizas de  
sulfato bórico del 26,42 %, una relación de metal de 4,6 y  
un índice de basicidad a reflujo de 104.

EJEMPLO 33

20 Siguiendo el procedimiento de preparación de sulfona-  
tos superbásicos de bario y de calcio ilustrado más arriba,  
se carbonatan 0,26 equivalentes de manganosulfonato sódico,  
1 equivalente de fenol y 5,3 equivalentes de óxido de estron-  
cio hasta que la mezcla de reacción es casi neutra. El mate-  
rial superbásico resultante se filtra y el filtrado es el  
25 producto deseado, con una relación de metal de 4,6.

EJEMPLO 34

30 Se prepara un ácido carboxílico superbásico bórico  
carbonatando una mezcla de 9,8 equivalentes de hidróxido bá-  
rico, 1 equivalente de heptilfenol y 0,81 equivalentes de un  
anhídrido succínico sustituido con poli-isobuteno, cuya por-

338275



1 -ción poli-isobutenflica tiene un peso molecular medio de  
1000.

EJEMPLO 35

5 Se prepara a la temperatura ambiente una mezcla de  
1000 partes en peso de un poli-isobuteno, con un peso molecu  
lar de 1000, y 90 partes de pentasulfuro de fósforo, se ca  
lienta a 260°C durante 5 horas y se mantiene a esta tempera  
tura durante 5 horas más. A continuación se enfría la masa  
de reacción a 106°C y se hidroliza por tratamiento con vapor  
10 a esta temperatura durante 5 horas. El ácido hidrolizado tie  
ne un contenido en fósforo de 2,4 % y un contenido en azu  
fre de 2,8 %. En una vasija independiente, se prepara una mez  
cla de aceite e hidróxido bórico mezclando 2200 partes de un  
aceite mineral y 1150 partes de óxido de bario a 88°C y ha  
15 ciendo pasar vapor a través de la mezcla durante 3 horas, a  
150°C. Sobre esta mezcla se añaden en porciones, a lo largo  
de un periodo de 3 horas, 1060 partes del ácido hidrolizado  
anterior mientras se mantiene la temperatura a 145-150°C y  
después se añaden 360 partes de heptilfenol a lo largo de un  
20 periodo de 1,5 horas. Se hace pasar dióxido de carbono a tra  
vés de la mezcla resultante, a razón de 100 partes por hora,  
durante 3 horas a 150-157°C. El producto carbonatado se mez  
cla con 850 partes de un aceite mineral y se seca haciendo  
pasar nitrógeno a través del mismo a una temperatura de 150°C.  
25 Se filtra el producto seco y el filtrado se diluye con acei  
te mineral hasta formar una solución con un contenido en ce  
nizas de sulfato bórico del 25 %. La solución final tiene un  
contenido en fósforo de 0,38 %, un contenido en azufre de  
0,48 %, un índice de neutralización menor de 5 (básico), un  
30 índice de basicidad a reflujo de 109 y una relación de metal

338275



de 7,2.

EJEMPLO 36

(A) Sobre una mezcla de 268 g (1,0 equivalentes) de alcohol oleílico, 124 g (0,6 equivalentes) de heptilfenol, 988 g de aceite mineral y 160 g de agua, se añaden 168 g (4,0 equivalentes) de hidróxido de litio monohidrato. La mezcla se calienta a la temperatura de reflujo durante una hora y después se carbonata a 150°C hasta que es prácticamente neutra. Por filtración de esta mezcla carbonatada se obtiene un líquido con un contenido en sulfato de litio del 12,7%.

(B) Sobre una mezcla de 1614 partes (3 equivalentes) de un anhídrido succínico poli-isobutenílico, preparado por reacción de un poli-isobuteno clorado, con un contenido medio en cloro del 4,3 % y 67 átomos de carbono por término medio, con anhídrido maleico a unos 200°C, 4313 partes de aceite mineral, 345 partes (1,8 equivalentes) de heptilfenol y 200 partes de agua, a 80°C, se añaden 1038 partes (24,7 equivalentes) de hidróxido de litio monohidrato a lo largo de un período de 0,75 horas, mientras se calienta a 105°C. Se añaden 75 partes de isooctanol mientras la mezcla se calienta a 105°C a lo largo de 1,5 horas aproximadamente. Se mantiene la mezcla a 150-170°C y se hace pasar dióxido de carbono a una velocidad de 4 pies cúbicos por hora (113 dm<sup>3</sup>/hora), durante 3,5 horas. La mezcla de reacción se filtra a través de un coadyuvante de filtración y el filtrado es el producto deseado con un contenido en cenizas de sulfato de 18,9 y una relación de metal de 8.

EJEMPLO 37

Se prepara un ácido tiofosforado en la forma indicada en el anterior Ejemplo 35. Se prepara una mezcla de 890 g

338275<sup>68</sup>



1967

1 de este ácido (0,89 equivalentes), 2945 g de aceite mineral  
445 g de heptilfenol (2,32 equivalentes) y 874 g de hidróxi-  
do de litio monohidrato (20,8 equivalentes), añadiendo la  
base metálica sobre la solución del ácido en aceite mineral  
5 y el heptilfenol a lo largo de un periodo de 1,5 horas, man-  
teniendo la temperatura a 100-110°C y después secando a  
150°C durante 2 horas y se hace pasar dióxido de carbono a  
una velocidad de 4 pies cúbicos por hora (113 dm<sup>3</sup>/hora) has-  
ta que la mezcla de reacción es ligeramente ácida frente a  
la fenolftaleína, alrededor de 3,5 horas, mientras se mantie-  
ne la temperatura entre 150 y 160°C. A continuación, la mez-  
cla de reacción se filtra dos veces a través de un filtro de  
tierra de diatomáceas. El filtrado es el material deseado de  
ácido tiosforado superbásico de litio, con una relación de  
15 metal de 6,3.

#### EJEMPLO 38

(a) Una mezcla de reacción constituida por 2442 g (2,8 equiva-  
lentes) de petrosulfonato de estroncio 3117g de aceite mineral  
150g de isooctanol y 910g de metanol se calienta a 55°C y des-  
20 púes se añaden 615g (11,95 equivalentes) de óxido de estroncio  
a lo largo de un periodo de 10 minutos, mientras se mantiene  
la reacción a una temperatura de 55-65°C. Esta mezcla se ca-  
lienta durante una hora más dentro de este mismo intervalo de  
temperaturas y después se hace pasar dióxido de carbono a una  
25 velocidad de 4 pies cúbicos por hora (113 dm<sup>3</sup>/hora), durante  
unas 3 horas, hasta que la mezcla de reacción es ligeramente  
ácida frente a la fenolftaleína. A continuación la mezcla de  
reacción se calienta a 160°C y se mantiene a esta temperatu-  
ra durante 1 hora aproximadamente mientras se hace pasar ni-  
30 trógeno a una velocidad de 5 pies cúbicos por hora (141 dm<sup>3</sup>/

338275-9



1 -hora). Después se filtra el producto y el filtrado es el ma-  
terial superbásico deseado, con una relación de metal de 3,8.

(b) Sobre una mezcla de 3800 partes (4 equivalentes)  
de una solución al 50 % en aceite mineral de petrosulfonato  
5 de litio (cenizas de sulfato, 6,27 %), 460 partes (2,4 equi-  
valentes) de heptilfenol, 1920 partes de aceite mineral y  
300 partes de agua, se añaden a 70°C 1216 partes (28,9 equi-  
valentes) de hidróxido de litio monohidrato, a lo largo de  
un periodo de 0,25 horas. Esta mezcla se agita a 100°C duran-  
10 te una hora, se calienta a 150°C a lo largo de un periodo de  
2,5 horas y se hace pasar dióxido de carbono a una velocidad  
de 4 pies cúbicos por hora (113 dm<sup>3</sup>/hora), durante un perio-  
do de 3,5 horas aproximadamente, hasta que la mezcla de reac-  
ción es prácticamente neutra. Se filtra la mezcla y el fil-  
15 traído es el producto deseado, con un contenido en cenizas de  
sulfato de 25,23 % y una relación de metal de 7,2.

EJEMPLO 39

Se prepara una mezcla de ácidos alquilbencenosulfóni-  
cos y nafta añadiendo 1000 g de una solución en aceite mine-  
20 ral del ácido que contiene el 18 % en peso de aceite mineral  
(1,44 equivalentes de ácido) y 222 g de nafta. Mientras se  
agita la mezcla se añaden 3 g de cloruro cálcico disuelto en  
90 g de agua y 53 g de cal de Mississippi (hidróxido cálcico).  
Esta mezcla se calienta a 97-99°C y se mantiene a esta tem-  
25 peratura durante 0,5 horas. A continuación se añaden 80 g de  
cal de Mississippi a la mezcla de reacción, con agitación y  
se hace pasar nitrógeno gaseoso para eliminar el agua, mien-  
tras se calienta a 150°C, a lo largo de un periodo de 3 ho-  
ras. A continuación la mezcla de reacción se enfría a 50°C y  
30 se añaden 170 g de metanol. Por la mezcla resultante se hace

338275



1967

1 - pasar dióxido de carbono a una velocidad de 2 pies cúbicos -  
por hora ( $56 \text{ dm}^3/\text{hora}$ ) hasta que es prácticamente neutra. Se  
interrumpe el paso de dióxido de carbono y se separan el agua  
y el metanol de la mezcla de reacción calentando y haciendo  
5 pasar nitrógeno gaseoso a través de la misma. Mientras se ca-  
lienta para separar el agua y el metanol, la temperatura as-  
ciende a  $146^\circ\text{C}$  a lo largo de un periodo de 1,75 horas. En es-  
te momento la relación de metal del material superbásico es  
de 2,5 y el producto es un líquido viscoso, transparente,  
10 de color pardo oscuro. Se deja enfriar este material a  $50^\circ\text{C}$   
y después se mezclan 1256 g del mismo con 574 g de nafta,  
222 g de metanol, 496 g de cal de Mississippi y 111 g de una  
mezcla equimolecular de isobutanol y alcohol amílico. Se agi-  
ta a fondo la mezcla y se hace pasar dióxido de carbono a  
15 través de la misma a una velocidad de 2 pies cúbicos por ho-  
ra ( $56 \text{ dm}^3/\text{hora}$ ), durante 0,5 horas. Se añaden a la mezcla,  
con agitación, 124 g adicionales de cal de Mississippi y se  
continúa pasando  $\text{CO}_2$ . Se añaden a la mezcla de reacción dos  
porciones más de 124 g de cal de Mississippi, mientras se con-  
20 tinúa la carbonatación. Después de la adición de la última  
porción, se pasa dióxido de carbono a través de la mezcla du-  
rante una hora más. A continuación se calienta gradualmente  
la mezcla de reacción hasta unos  $146^\circ\text{C}$ , a lo largo de un pe-  
riodo de 3,25 horas, mientras se hace pasar nitrógeno para  
25 eliminar el agua y el metanol de la mezcla. Después se deja  
enfriar la mezcla a la temperatura ambiente y se filtra dan-  
do 1895 g del material superbásico deseado, con una relación  
de metal de 11,3. El material contiene 6,8 % de aceite mine-  
ral, 4,18 % de isobutanol-alcohol amílico y 30,1 % de nafta.



338275

EJEMPLO 40

1 Una mezcla de 406 g de nafta y 214 g de alcohol amílico se coloca en un matraz de tres litros, provisto de condensador de reflujo, conductos de entrada de gas y agitador. La  
5 mezcla se agita rápidamente mientras se calienta a 38°C y se añaden 27 g de óxido bórico. A continuación se añaden lentamente 27 g de agua y la temperatura aumenta a 45°C. Se continúa agitando mientras se añaden lentamente 73 g de ácido oleico a lo largo de 0,25 horas. La mezcla se calienta a  
10 95°C mientras se sigue agitando. Se interrumpe la calefacción y se añaden lentamente sobre la mezcla 523 g de óxido bórico. La temperatura asciende a unos 115°C y se deja enfriar la mezcla a 90°C, después de lo cual se añaden lentamente 67 g de agua sobre la mezcla, subiendo la temperatura  
15 a 107°C. A continuación la mezcla se calienta a 107-120°C para eliminar el agua a lo largo de un periodo de 3,3 horas, mientras se hace pasar nitrógeno a través de la masa. Después se añaden 427 g de ácido oleico a lo largo de 1,3 horas, mientras se mantiene una temperatura de 120-125°C. A continuación se interrumpe la calefacción y se añaden 236 g de nafta. Se comienza la carbonatación haciendo pasar dióxido de carbono a través de la masa a razón de 2 pies cúbicos por hora (56 dm<sup>3</sup>/hora), durante 1,5 horas, durante las cuales se mantiene la temperatura a 108-117°C. La mezcla se calienta  
25 en corriente de nitrógeno para separar el agua. La mezcla de reacción se filtra dos veces, produciendo un filtrado que por análisis da los siguientes resultados: contenido en cenizas de sulfato, 34,42 %; relación de metal, 3,3. El filtrado contiene 10,7 % de alcohol amílico y 32 % de nafta.

338275<sup>9</sup> MA



EJEMPLO 41

1 Una mezcla de reacción constituida por 1800 g de un  
ácido petrosulfónico superbásico cálcico que contiene 21,7  
5 % en peso de aceite mineral y 36,14 % en peso de nafta, 426 g  
de nafta, 255 g de metanol y 127 g de una mezcla equimolecu-  
lar de isobutanol y alcohol amílico, se calienta a 45°C en  
condiciones de reflujo y se añaden a la misma 148 g de cal  
de Mississippi (hidróxido cálcico comercial). A continuación  
se hace pasar a través de la masa de reacción dióxido de car-  
10 bono a una velocidad de 2 pies cúbicos por hora (56 dm<sup>3</sup>/hora)  
y después se añaden 148 g adicionales de cal de Mississippi.  
La carbonatación se prosigue durante otra hora a la misma ve-  
locidad. Se añaden a la mezcla de reacción dos porciones adi-  
cionales de 147 g de cal de Mississippi, yendo seguida cada  
15 adición de 1 hora aproximadamente de carbonatación. A conti-  
nuación se calienta la masa de reacción a una temperatura de  
138°C mientras se hace pasar nitrógeno a través de la misma  
para separar agua y metanol. Después de filtrar, se obtienen  
2220 g de una solución del ácido petrosulfónico bórico super  
20 básico, con una relación de metal de 12,2 y conteniendo 12,5  
% en peso de aceite mineral, 34,15 % en peso de nafta y 4,03  
% en peso de la mezcla de isobutanol y alcohol amílico.

EJEMPLO 42

25 (a) Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2 anterior,  
se prepara el correspondiente producto de plomo sustituyendo  
el petrosulfonato bórico por petrosulfonato de plomo (1 equi-  
valente) y el óxido bórico por óxido de plomo. (25 equivalen-  
tes).

30 (b) Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 5 (a) ante-  
rior se prepara el correspondiente sulfonato sódico superbá-

338275



1967

sico substituyendo el óxido bórico por hidróxido sódico.

Los ejemplos anteriores ilustran diversos métodos de preparación de materiales superbásicos adecuados para su conversión en los sistemas dispersos coloidales no newtonianos utilizados en el presente invento. Evidentemente, está al alcance de los expertos en la técnica variar estos ejemplos para producir cualquier material superbásico deseado. Así, el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y ácido acético utilizados en los ejemplos anteriores pueden ser substituidos por otros materiales ácidos como los mencionados con anterioridad. Análogamente, en lugar de la base metálica utilizada en cualquiera de los ejemplos dados pueden emplearse otras bases metálicas. También pueden emplearse mezclas de bases y/o mezclas de materiales que pueden ser superbasificados. Análogamente, la cantidad de aceite mineral o de otro líquido orgánico, inerte, no polar, utilizado como medio de superbasificación puede variar ampliamente durante la superbasificación y en el producto superbásico.

Los siguientes ejemplos ilustran la conversión de los materiales superbásicos newtonianos en sistemas dispersos coloidales no newtonianos por homogeneización con agentes de conversión.

EJEMPLO I

Sobre 733 g del material superbásico del Ejemplo 5(a) se añaden 179 g de ácido acético y 275 g de un aceite mineral (con una viscosidad de 2000 SUS a  $100^\circ\text{F}$ ,  $37,8^\circ\text{C}$ ) a  $90^\circ\text{C}$ , durante 1,5 horas, con vigorosa agitación. A continuación la mezcla se homogeneiza a  $150^\circ\text{C}$  durante 2 horas y el material resultante es el sistema disperso coloidal deseado.

EJEMPLO II

Una mezcla de 960 g del material superbásico del Ejemplo 5 (b), 256 g de ácido acético y 300 g de un aceite mineral (con una viscosidad de 2000 SUS a 100°F, 37,8°C) se homogeiniza mediante intensa agitación a 150°C durante 2 horas. El producto resultante es un sistema disperso coloidal no newtoniano del tipo considerado para el uso en el presente invento.

Los materiales superbásicos de los Ejemplos I y II pueden ser convertidos sin adición de más aceite mineral o si el aceite mineral se sustituye por otro líquido orgánico inerte.

EJEMPLO III

Una mezcla de 150 partes del material superbásico del Ejemplo 6, 15 partes de alcohol metílico, 10,5 partes de alcohol amílico y 45 partes de agua, se calienta en condiciones de reflujo a 71-74°C durante 13 horas, con lo que la mezcla gelifica. El gel se calienta durante 6 horas a 144°C, se diluye con 126 partes de un aceite mineral del tipo utilizado en el Ejemplo I anterior y la mezcla diluida se calienta a 144°C durante 4,5 horas más. El producto espesado resultante es un sistema disperso coloidal. Tampoco aquí es necesario diluir el material con aceite mineral para que sea útil. El propio gel que resulta de la homogeneización inicial del material superbásico y la mezcla de alcoholes inferiores es un sistema disperso coloidal especialmente útil para su incorporación a las composiciones resinosas.

EJEMPLO IV

Una mezcla de 1000 g del producto del Ejemplo 12, 80 g de metanol, 40 g de alcoholes amílicos primarios mixtos (con-

9 MAY



338275

1 -teniendo alrededor del 65 % en peso de alcohol amílico nor--  
mal, 3 % en peso de alcohol isoamílico y 32 % en peso de al-  
cohol 2-metil-1-butílico) y 80 g de agua se introduce en una  
5 vasija de reacción y se calientan a 70°C, manteniendo esta  
temperatura durante 4,2 horas. El material superbásico se  
convierte en una masa gelatinosa y esta última se agita y ca-  
lienta a 150°C durante un periodo de unas 2 horas para elimi-  
nar prácticamente la totalidad de los alcoholes y del agua.  
El residuo es un gel de color verde oscuro, que es un siste-  
ma disperso coloidal particularmente útil.

EJEMPLO V

Se repite el procedimiento del Ejemplo IV a excepción  
de que se utilizan 120 g de agua para sustituir a la mezcla  
de agua y alcohol utilizada allí como agente de conversión.  
15 La conversión del material superbásico newtoniano en el sis-  
tema disperso coloidal no newtoniano requiere unas 5 horas  
de homogeneización. El sistema disperso se encuentra en for-  
ma de gel.

EJEMPLO VI

20 Sobre 600 partes en peso del material superbásico del  
Ejemplo 6, se añaden 300 partes de ftalato de dioctilo, 48  
partes de metanol, 36 partes de alcohol isopropílico y 36 par-  
tes de agua. La mezcla se calienta a 70-77°C y se mantiene a  
esta temperatura durante 4 horas, durante las cuales la mez-  
25 cla se vuelve más viscosa. A continuación se hace pasar por  
la solución viscosa dióxido de carbono durante 1 hora, hasta  
reacción prácticamente neutra frente a la fenolftaleína. Los  
alcoholes y el agua se separan calentando a 150°C aproxima-  
damente. El residuo es el sistema disperso coloidal deseado.

338275



1967

EJEMPLO VII

1 Sobre 800 partes del material superbásico del Ejem-  
plo 6, se añaden 300 partes de queroseno, 120 partes de una  
mezcla de alcohol y agua formada por 64 partes de metanol,  
5 32 partes de agua y 32 partes de la mezcla de alcoholes ami-  
licos primarios del Ejemplo IV. La mezcla se calienta a 75°C  
y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas, durante cu-  
yo tiempo la viscosidad de la mezcla aumenta. Los alcoholes  
y el agua se separan calentando la mezcla a unos 150°C mien-  
10 tras se hace pasar nitrógeno durante 1 hora. El residuo es  
el sistema disperso coloidal deseado, que tiene la consisten-  
cia de un gel.

EJEMPLO VIII

15 Una mezcla de 340 partes del producto del Ejemplo 6,  
68 partes de una solución de alcohol y agua formada por 27,2  
partes de metanol, 20,4 partes de alcohol isopropílico y  
20,4 partes de agua, y 170 partes de heptano se calienta a  
65°C. Durante este periodo, la viscosidad de la mezcla aumen-  
ta desde un valor inicial de 6250 a 54.000.

20 El sistema disperso coloidal espesado se sigue neutra-  
lizando haciendo pasar dióxido de carbono a una velocidad de  
5 libras por hora (2,268 kg/hora), durante 1 hora. Se halla  
que la masa resultante tiene un índice de neutralización de  
0,87 (ácido frente al indicador fenolftaleína).

EJEMPLO IX

25 Se repite el procedimiento del Ejemplo VIII con la  
diferencia de que el material superbásico cálcico del Ejem-  
plo 6 se sustituye por una cantidad equivalente del material  
superbásico de cadmio y de bario del Ejemplo 17. En lugar de  
30 heptano se emplean 200 partes de xileno y se suprime la últi-

338275

-9 MAY



1 una operación de carbonatación.

EJEMPLO X

5 Se prepara una mezcla de 500 partes del material superbásico del Ejemplo 6, 312 partes de queroseno, 40 partes de metiletilcetona, 20 partes de alcohol isopropílico y 50 partes de agua y se calienta a 75°C. La mezcla se mantiene a una temperatura de 70-75°C durante 5 horas y después se calienta a 150°C para eliminar los componentes volátiles. A continuación se hace pasar amoníaco por la mezcla durante 30 minutos, para separar la mayor parte de las trazas finales de materiales volátiles y después se deja enfriar a la temperatura ambiente. El residuo es un sistema disperso coloidal, de color castaño parduzco, en forma de gel.

EJEMPLO XI

15 Una mezcla de 500 partes del producto del Ejemplo 6, 312 partes de queroseno, 40 partes de acetona y 60 partes de agua se calienta a reflujo y se mantiene a esta temperatura durante 5 horas, con agitación. A continuación se eleva la temperatura del material a unos 155°C para separar los componentes volátiles. El residuo es un material viscoso semejante a un gel, que es el sistema disperso coloidal deseado.

EJEMPLO XII

25 Se repite el procedimiento del Ejemplo XI sustituyendo el queroseno por 312 partes de heptano y la mezcla de agua y acetona por 60 partes de agua. Una vez terminada la homogeneización, se hace pasar hidrógeno gaseoso a través del gel para facilitar la separación del agua y de cualquier otro componente volátil.

EJEMPLO XIII

30 Sobre 500 partes del material superbásico del Ejem-

338275



1967

1 plo 9, se añaden 312 partes de queroseno, 40 partes de o-cre  
sol y 50 partes de agua. Esta mezcla se calienta a la tempe-  
ratura de reflujo (70-75°C) y se mantiene a esta temperatura  
durante 5 horas. A continuación se separan los componentes  
5 volátiles de la mezcla calentando a 150°C durante un periodo  
de 2 horas. El residuo es el sistema disperso coloidal desea-  
do que contiene alrededor del 16 % en peso de queroseno.

EJEMPLO XIV

10 Una mezcla de 500 partes del material superbásico del  
Ejemplo 5(a) y 312 partes de heptano se calienta a 60°C y des-  
pués se añaden gota a gota 149 partes de ácido acético gla-  
cial (al 99,8 % en peso), durante un periodo de 5 horas. A  
continuación la mezcla se calienta a 150°C para eliminar los  
componentes volátiles. El material resultante, semejante a un  
15 gel, es el sistema disperso coloidal deseado.

EJEMPLO XV

Se repite el procedimiento del Ejemplo XIV, con la di-  
ferencia de que en lugar de ácido acético se emplean 232 par-  
tes de ácido bórico. Se produce el gel deseado.

20

EJEMPLO XVI

Se repite el procedimiento del Ejemplo XIII con la di-  
ferencia de que el agua es sustituida por 40 partes de meta-  
nol y 40 partes de dietilentriamina. Una vez completada la  
homogeneización, se produce un sistema disperso coloidal se-  
mejante a un gel.  
25

EJEMPLO XVII

30

Una mezcla de 500 partes del producto del Ejemplo 6  
y 300 partes de heptano se calienta a 80°C y se añaden 68 par-  
tes de ácido antranílico, a lo largo de un periodo de 1 hora,  
mientras se mantiene la temperatura de reacción entre 80° y



1937

338275

1 -95°C. A continuación se calienta la mezcla de reacción a  
150°C durante un periodo de 2 horas y se hace pasar nitróge-  
no durante 15 minutos para separar los componentes volátiles.  
El sistema disperso coloidal resultante es un gel moderada-  
5 mente rígido.

EJEMPLO XVIII

Se repite el procedimiento del Ejemplo XVII, con la di-  
ferencia de que el ácido antranílico es sustituido por 67 par-  
tes de ácido adípico. El producto resultante es muy viscoso y  
10 es el sistema disperso coloidal deseado. Si se desea, este gel  
puede diluirse con aceite mineral u otro cualquiera de los ma-  
teriales mencionados como adecuados para los medios dispersos.

EJEMPLO XIX

Una mezcla de 500 partes del producto del Ejemplo 8  
15 y 300 partes de heptano se calienta a 80°C y después se aña-  
den 148 partes de ácido acético glacial, a lo largo de un pe-  
riodo de 1 hora, mientras se mantiene la temperatura a unos  
30-38°C. A continuación la mezcla se calienta a 150°C para se-  
parar los componentes volátiles. El residuo es un gel visco-  
20 so útil para su incorporación a las resinas poliméricas del  
presente invento.

También puede ser diluido con un material adecuado co-  
mo medio dispersante para facilitar la incorporación a las  
composiciones resinosas.

EJEMPLO XX

25 Una mezcla de 300 partes de tolueno y 500 partes de  
un material superbásico preparado siguiendo el procedimiento  
del Ejemplo 7 y con un contenido en cenizas de sulfato del  
41,3 %, se calienta a 80°C y después se añaden 124 partes de  
30 ácido acético glacial, a lo largo de un periodo de 1 hora.

338275



1 -A continuación la mezcla se calienta a 175°C para separar los  
componentes volátiles. Durante esta calefacción, la mezcla de  
reacción se hace muy viscosa y para facilitar la separación  
de los componentes volátiles se añaden 380 partes de aceite  
5 mineral. El sistema disperso coloidal resultante es un mate-  
rial muy viscoso semejante a una grasa.

EJEMPLO XXI

Una mezcla de 700 partes del material superbásico del  
Ejemplo 5(b), 70 partes de agua y 350 partes de tolueno se  
10 calienta a reflujo y se hace pasar dióxido de carbono a una  
velocidad de 1 pie cúbico por hora (28 dm<sup>3</sup>/hora), durante 1  
hora. El producto de reacción es un gel blando.

EJEMPLO XXII

Se repite el procedimiento del Ejemplo XVIII con la  
15 diferencia de que el ácido adípico es sustituido por 450 g  
de ácido di(4-metilamilo)fosforoditioico. El material resul-  
tante es un gel.

EJEMPLO XXIII

Se repite el procedimiento del Ejemplo XVI, con la di-  
20 ferencia de que la mezcla de metanol-amina se sustituye por  
250 partes de un ácido de fósforo obtenido tratando con vapor  
a 150°C el producto obtenido en la reacción de 1000 partes de  
poli-isobuteno, con un peso molecular de 60.000 aproximadamen-  
te, con 24 partes de pentasulfuro de fósforo. El producto es  
25 un sistema disperso coloidal, viscoso, de color pardo, seme-  
jante a un gel.

EJEMPLO XXIV

Se repite el procedimiento del Ejemplo XX, con la di-  
ferencia de que el material superbásico de dicho ejemplo se  
30 sustituye por una cantidad equivalente del material superbá-

338275



MAY 1967

1 -sico potásico del Ejemplo 18 y el heptano se sustituye por  
una cantidad equivalente de tolueno.

EJEMPLO XXV

5 El material superbásico del Ejemplo 6 se aísla en forma  
de polvo seco por precipitación en una solución bencénica  
mediante la adición a la misma de acetona. El precipitado se  
lava con acetona y se seca.

10 Una mezcla de 45 partes de una solución en tolueno del  
polvo anterior (364 partes de tolueno añadidas sobre 500 par-  
tes de polvo para producir una solución con un contenido en  
cenizas de sulfato del 43 %), 36 partes de metanol, 27 par-  
tes de agua y 18 partes de una mezcla de isómeros de alcoho-  
les amílicos primarios (descrita en el Ejemplo IV), se calien-  
ta a una temperatura comprendida entre 70° y 75°C. La mezcla  
15 se mantiene a esta temperatura durante 2,5 horas y después se  
calienta para eliminar los alcanoles. El material resultante  
es un sistema disperso coloidal prácticamente exento de acei-  
te mineral. Si se desea, el tolueno presente en el sistema  
disperso coloidal como medio dispersante puede ser eliminado  
20 diluyendo primero el sistema disperso con aceite mineral y  
calentando después la mezcla diluida a una temperatura de  
unos 160°C, con lo que se evapora el tolueno.

EJEMPLO XXVI

25 Se prepara un material superbásico cálcico semejante  
al preparado en el Ejemplo 6 sustituyendo el aceite mineral  
utilizado allí por xileno. El material superbásico resultante  
tiene un contenido en xileno del 25 % aproximadamente y un  
contenido en cenizas de sulfato del 39,3 %. Este material su-  
perbásico se convierte en un sistema disperso coloidal homo-  
30 geneizando 100 partes del material superbásico con 8 partes

338275



MAY, 1967

1 de metanol, 4 partes de la mezcla de alcoholes amílicos del  
 Ejemplo IV y 6 partes de agua. La masa de reacción se mezcla  
 durante 6 horas mientras se mantiene la temperatura a 75-78°C.  
 A continuación el sistema disperso se calienta para separar  
 5 los alcoholes y el agua. Si se desea, el gel puede diluirse  
 mediante adición de aceite mineral, tolueno, xileno o cual-  
 quier otro medio dispersante adecuado.

EJEMPLO XXVII

10 Se hace pasar aire a una velocidad de 5 pies cúbicos  
 por hora (141 dm<sup>3</sup>/hora) a través de un material superbásico  
 del tipo preparado de acuerdo con el Ejemplo 6, con un conte-  
 nido en cenizas de sulfonato cálcico del 44,1 %, mientras se  
 agita rápidamente a 205°C durante 24 horas. El producto, al  
 enfriar, es un gel con un contenido en cenizas de sulfato cálcico  
 15 del 48,14 % y un índice de basicidad a reflujo de 368.

EJEMPLO XXVIII

Se obtiene un sistema disperso coloidal del tipo pre-  
 20 parado en el Ejemplo XXVII siguiendo la misma técnica y hacien-  
 do pasar aire durante 28 horas a una temperatura de 190°C.

EJEMPLO XXIX

Una solución de 1000 g. del sistema disperso coloidal  
 semejante a un gel del Ejemplo III se disuelve en 1000 g de  
 tolueno por agitación continua de estos dos componentes duran-  
 te unas 3 horas. Se introducen en un matraz de 3 litros una  
 25 mezcla de 1000 gel de la solución resultante, 20 g de agua y  
 20 g de metanol y a continuación se añaden lentamente al ma-  
 traz 92,5 g de hidróxido cálcico, con agitación. Se produce  
 una reacción exotérmica que eleva la temperatura a 32°C. A  
 continuación se calienta toda la masa reaccionante a unos  
 30 60°C a lo largo de un periodo de 0,25 horas. Después se hace

-9 MA



338275

1 pasar dióxido de carbono por la masa caliente a una veloci-  
dad de 3 pies cúbicos standard por hora ( $113 \text{ dm}^3/\text{hora}$ ), du-  
rante 1 hora, mientras se mantiene la temperatura  $60-70^\circ\text{C}$ .  
Al terminar la carbonatación, la masa se calienta a unos  $150^\circ\text{C}$   
5 durante un periodo de 0,75 horas para separar el agua, el me-  
tanol y el tolueno. El producto resultante es un sistema dis-  
perso coloidal, transparente, de color castaño claro, en for-  
ma de gel. En esta forma se incorporan al sistema disperso  
coloidal cantidades adicionales de partículas que contienen  
10 metales.

Al terminar la operación de carbonatación y antes de  
separar el agua, el metanol y el tolueno, podría haberse aña-  
dido más hidróxido cálcico a la mezcla, repitiendo la opera-  
ción de carbonatación, para añadir todavía más partículas que  
15 contienen metales al sistema disperso coloidal.

EJEMPLO XXX

Se hace pasar dióxido de carbono a una velocidad de  
2 pies cúbicos standard por hora ( $56 \text{ dm}^3/\text{hora}$ ) durante 1 ho-  
ra, mientras se mantiene la temperatura a  $55-65^\circ\text{C}$ , por una  
20 mezcla de 1200 g del gel producido de acuerdo con el Ejem-  
plo III, 600 g de tolueno y 48 g de agua. A continuación la  
masa de reacción carbonatada se calienta a  $150^\circ\text{C}$  durante 1,75  
horas para separar el agua y el tolueno. Este procedimiento  
mejora la textura de los sistemas dispersos coloidales y con-  
25 vierte el óxido cálcico o hidróxido cálcico presente en el  
gel producido de acuerdo con el Ejemplo III en partículas de  
carbonato cálcico.

EJEMPLO XXXI

Una mezcla formada por 300 g de agua, 70 g de la mez-  
30 cla de alcoholes amílicos identificada en el anterior Ejem-

338275



9 MAY, 1967

1 -plo IV, 100 g de metanol y 1000 g de un ácido oleico super-  
básico bórico, preparado siguiendo la técnica general del  
Ejemplo 3 sustituyendo el ácido petrosulfónico utilizado allí  
por ácido oleico y con una relación de metal de 3,5 aproxima-  
5 damente, se mezcla a fondo durante unas 2,5 horas, mientras  
se mantiene la temperatura a unos 72-74°C. En este punto el  
sistema disperso coloidal resultante se encuentra en forma de  
un gel muy blando. Este material se calienta después a unos  
150°C durante un periodo de 2 horas para expulsar el metanol,  
10 los alcoholes amílicos y el agua. Al separarse estos líquidos,  
el sistema disperso coloidal es un material en forma de gel,  
moderadamente rígido.

EJEMPLO XXXII

15 Se prepara un sistema disperso coloidal, de color par-  
do oscuro, en forma de gel muy rígido, a partir del producto  
del Ejemplo 40 utilizando una mezcla de 64 g de metanol y 80  
g de agua como agente de conversión para convertir 600 g del  
material superbásico. Después del proceso de conversión, el  
sistema disperso resultante se calienta a unos 150°C para se-  
20 parar el alcohol y el agua.

EJEMPLO XXXIII

25 Utilizando como agente de conversión una mezcla de  
100 g de metanol y 300 g de agua, se convierten 1000 g del  
material superbásico del Ejemplo 39 en un sistema disperso co-  
loidal. La mezcla se agita durante 7 horas a una temperatura  
comprendida entre 72° y 80°C. Al terminar la operación de mez-  
clado la masa resultante se calienta gradualmente a una tem-  
peratura de unos 150°C, a lo largo de un periodo de 3 horas,  
para separar todo el líquido volátil que contiene. Al elimi-  
30 nar todos los disolventes volátiles, se obtiene un polvo de

338275



1967

1 color castaño. Mezclando íntimamente este polvo castaño con un líquido orgánico adecuado tal como nafta, se transforma de nuevo en un sistema disperso coloidal.

EJEMPLO XXXIV

5 Una mezcla de 1000 g del producto del Ejemplo 41, 100 g de agua, 80 g de metanol y 300 g de nafta se agita y calienta a 72°C en condiciones de reflujo durante unas 5 horas. Se forma un material líquido viscoso, de color pardo claro, que es el sistema disperso coloidal deseado. Se retira este líquido y constituye el sistema disperso coloidal en el que alrededor del 11,8 % del medio disperso es aceite mineral y el 88 % es nafta.

15 Siguiendo las técnicas del Ejemplo III, otros materiales superbásicos indicados a continuación se convierten en los correspondientes sistemas dispersos coloidales.

<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Material superbásico convertido en sistema disperso coloidal</u>
XXXV	Ejemplo 15
XXXVI	Ejemplo 21
20 XXXVII	Ejemplo 23
XXXVIII	Ejemplo 24(a)
XXXIX	Ejemplo 28
XL	Ejemplo 31
XLI	Ejemplo 39
25 XLII	Ejemplo 40

30 El cambio en las propiedades reológicas asociado con la conversión de un material superbásico newtoniano en un sistema disperso coloidal no newtoniano es demostrado por los datos obtenidos en el viscosímetro Brookfield para los materiales superbásicos y los sistemas dispersos coloidales pre-

- 9 MAY



338275

1 -parados a partir de los mismos. En las siguientes muestras, -  
el material superbásico y los sistemas dispersos coloidales  
se preparan siguiendo las técnicas discutidas e ilustradas  
anteriormente. En todos los casos, después de la preparación  
5 del material superbásico y del sistema disperso coloidal, ca-  
da uno de ellos se mezcla con ftalato de dioctilo (FDO) de  
forma que las composiciones ensayadas en el viscosímetro con-  
tienen 33,3 % en peso de FDO (Muestras A, B y C) o 50 % en  
10 peso de FDO (Muestra D). En las Muestras A-C, el material  
ácido utilizado en la preparación del material superbásico es  
dióxido de carbono mientras que en la Muestra D se utiliza  
ácido acético. Cada una de las muestras se identifica por dos  
números, (1) y (2). El primero es la composición de material  
superbásico - FDO y el segundo la composición de sistema dis-  
15 perso coloidal - FDO. Los materiales superbásicos de las mues-  
tras se caracterizan además como sigue:

Muestra A

Acido petrosulfónico superbásico cálcico, con una  
relación de metal de 12,2 aproximadamente.

20 Muestra B

Acido oleico superbásico bórico, con una relación de  
metal de 3,5 aproximadamente.

Muestra C

25 Acido petrosulfónico superbásico bórico, con una re-  
lación de metal de 2,5 aproximadamente.

Muestra D

Mezcla comercial de ácidos grasos superiores superbá-  
sicos cálcicos, con una relación de metal de 5 aproximademen-  
te.

30 Los datos obtenidos en el viscosímetro Brookfield para

338275



1967

1 estas composiciones están tabulados a continuación. Los datos de todas las muestras se toman a 25°C.

TABLA

Resultados del viscosímetro Brookfield, centipoises

5

rpm	Muestra A		Muestra B		Muestra C		Muestra D	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
6	230	2620	80	15.240	240	11.320	114	6820
12	235	2053	90	8.530	230	6.980	103	5220
30	239	(Fuera de escala)	88	(Fuera de escala)	224	4.008	100	2892

10

Los ejemplos siguientes son ilustrativos de las composiciones poliméricas del presente invento que contienen los sistemas dispersos coloidales. En los ejemplos se han utilizado diversos materiales resinosos. En algunos casos, se dan los resultados del viscosímetro Brookfield para las composiciones resultantes, para demostrar el caracter no newtoniano de las composiciones poliméricas que contienen los sistemas dispersos coloidales no newtonianos. El uso de las viscosidades Brookfield para determinar el caracter no newtoniano de una composición plástica dada es el tema del artículo "A Method for the Interpretation of Brookfield Viscosities" por R.L. Bowles et al., publicado en "Modern Plastics", volumen 33, nº 3, páginas 140-148 (1955).

15

20

25

Las composiciones poliméricas siguientes se preparan mezclando los componentes indicados en una mezcladora Hobart.

30



MAY. 1967

# 338275

Componentes de la composición (partes en peso)

<u>Ej. nº</u>	<u>CPV<sub>1</sub></u>	<u>FDO<sub>2</sub></u>	<u>Sistema disperso</u>
A	100	80	5 partes - Ejemplo III
B	100	80	10 partes - Ejemplo III
C	100	80	5 partes - Ejemplo XXXI
D	100	80	5 partes - Sistemas dispersos conteniendo bario

<sup>1</sup> Resina de cloruro de polivinilo granulado comercial de B.F. Goodrich Chemical Co., denominada Geon 121.

<sup>2</sup> Ftalato de dioctilo - plastificante

<sup>3</sup> Sistema disperso preparado a partir de un ácido petrosulfónico superbásico bórico (relación de metal, 2,5)

Datos del viscosímetro Brookfield, centipoises

<u>rpm</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
2	44.000	121.500	14.000	26.000
4	23.250	72.750	10.000	16.000
10	17.000	39.400	6.600	10.250
20	12.300	26.300	5.200	7.600

Estos datos demuestran claramente las marcadas diferencias en la viscosidad aparente asociadas con un aumento en el grado de cizalla (rpm).

Las siguientes composiciones de resinas epóxicas se preparan mezclando los materiales indicados:

Componentes de la composición (partes en peso)

<u>Ej. nº</u>	<u>Resina epóxida<sup>1</sup></u>	<u>FDO</u>	<u>Sistema disperso<sup>2</sup></u>
E	194	194	12
F	190	190	20
G	186	186	28
H	180	180	40

<sup>1</sup> Resina epóxida comercial de Shell Chemical Co., denomina-

338275



1 da Epon 828

2 El sistema disperso del Ejemplo XXXIII

Datos del viscosímetro Brookfield, centipoises

rpm	E	F	G	H
5 2	2.900	6.050	9.000	21.900
4	2.100	4.050	5.800	13.500
10	1.500	2.610	3.640	7.220
20	1.250	1.980	2.800	4.960

EJEMPLO I

10 Se preparan plastisoles de cloruro de polivinilo por inmersión en frío con las composiciones siguientes, mezclando los materiales apropiados en las proporciones indicadas en partes en peso.

	(a)	(b)	(c)
15 OPV granulado	400	400	400
Plastificante	286	316	316
Disolvente Stoddard	80	54	54
Estabilizantes, etc.	24	24	24
Medio disperso	.90 <sup>1</sup>	86 <sup>2</sup>	86 <sup>3</sup>

20 1. Composición formada por un producto del tipo del Ejemplo III y 33 % en peso de FDO

2 Composición formada por un producto del tipo del Ejemplo III y 30 % en peso de xileno

25 3 Composición formada por un producto del tipo del Ejemplo III y 30 % en peso de disolvente Stoddard.

338275



Datos del viscosímetro Brookfield, centipoises

rpm	(a)	(b)	(c)
2	51.000	53.000	56.000
4	29.000	29.000	31.000
10	14.400	14.800	15.600
20	9.800	10.000	10.000

EJEMPLO J

Se introduce una mezcla de 3410g de ácido petrosulfónico ( 5 equivalentes) y 2048 g de nafta en un matraz de 12 litros, provisto de agitador, condensador de reflujo, con ducto de entrada de gas y termómetro. Esta mezcla se calienta a 95°C en condiciones de reflujo y se añade lentamente sobre la masa de reacción una solución de 283 g. de cloruro calcico en 283 g de agua, a lo largo de un periodo de 1 hora aproximadamente. Se continua mezclando durante 0,5 horas más y después se añaden lentamente a la masa 278 g (7,5 equivalentes) de cal Mississippi y se sigue agitando durante 0,5 horas más. A continuación se calienta la masa para separar el agua mientras se hace pasar nitrógeno gaseoso a través de la misma para facilitar la eliminación del agua. Después de la operación de eliminación del agua, la masa se enfría a 60°C y se añaden 580g de metanol que producen un nuevo descenso de la temperatura a 50°C. Después se mantiene la masa de reacción a una temperatura de 45-60°C mientras se hace pasar dióxido de carbono a través de la misma a una velocidad de 4 pies cúbicos por hora (113 dm<sup>3</sup>/hora), durante 1 hora. Se termina la carbonatación y se eleva la temperatura a unos 150°C, purgando con nitrógeno para separar el agua y el metanol. Después de filtrar se recuperan 4795 g de material en forma de líquido transparente, de color pardo oscuro, con una relación de



1 metal de 2,5 y conteniendo 21,07 % de aceite mineral (del  
ácido petrosulfónico de partida) y 36,14 % de nafta.

5 En un matraz de 12 litros equipado como se ha indicado  
antes se colocan 3600 g del material producido arriba, 1706 g  
de nafta y 510 g de metanol. La mezcla se calienta a unos  
45°C y se añaden sobre la misma 295 g de hidróxido cálcico.  
Mientras se mantiene la temperatura a 45-50°C, se hace pasar  
dióxido de carbono a través de la masa a una velocidad de  
3,5 pies cúbicos por hora (99 dm<sup>3</sup>/hora), durante 0,5 horas.  
10 Se añaden 295 g adicionales de hidróxido cálcico y se pro-  
sigue la carbonatación durante 1 hora más. De nuevo se aña-  
den 295 g de hidróxido cálcico y se continúa carbonatando  
durante otra hora, añadiendo todavía otra porción de 295 g  
de hidróxido cálcico seguida de una carbonatación adicional  
15 durante 2,75 horas. Purgando con nitrógeno y calentando a  
unos 150°C se separa el agua y el metanol del producto. Se  
añade a la masa un material coadyuvante de la filtración  
comercial y el conjunto se filtra dando 5347 g de filtrado.  
Este filtrado es un líquido transparente, de color pardo os-  
20 curo, y está constituido por un material superbásico de áci-  
do petrosulfónico cálcico con una relación de metal de 11,95  
y un contenido en aceite de 11 % y en nafta de 45 %, con un  
contenido en cenizas de sulfato bórico del 37,43 %.

25 Una mezcla constituida por 500 g del material superbá-  
sico producido arriba, 500 g de nafta, 50 g de agua y 40 g  
de metanol se coloca en un matraz de 3 litros provisto de  
condensador de reflujo y agitador. Esta mezcla se calienta  
a 73°C a lo largo de un periodo de 1 hora y se mantiene a  
72-74°C durante 2 horas más mientras se continúa mezclando.  
30 A continuación la mezcla resultante se transfiere a una



338275

1 mezcladora Hobart y se añaden a la misma 420 g de ftalato  
de dioctilo. Se mezcla a fondo durante un periodo de 2 horas  
mientras se eleva la temperatura a unos 155°C para separar  
metanol, agua y nafta. El sistema disperso coloidal resul-  
5 tante está formado por un material blando semejante a un gel,  
con un contenido en cenizas de sulfato del 27,06 %, un con-  
tenido en ftalato de dioctilo del 60,3 % y un contenido en  
aceite del 7,9 %.

El sistema disperso coloidal así producido se incorpo-  
10 ra a una mezcla de resinas epóxidas comerciales (270 g de  
Epon 828), 240 g de ftalato de dioctilo y 60 g del sistema  
disperso. Debido a la gran dilución de este sistema disper-  
so coloidal particular, es decir, alrededor del 70 % del sis-  
tema disperso es ftalato de dioctilo y aceite mineral, la  
15 cantidad de partículas que contienen metales en el mismo es-  
tá muy reducida. De hecho, el contenido en calcio de todo el  
sistema disperso es menor del 8 %. Por consiguiente, los va-  
lores de la viscosidad Brookfield indican una menor eficacia  
en la alteración de la viscosidad del material resinoso. No  
20 obstante, si se reduce el contenido en ftalato de dioctilo  
del sistema disperso en un 40 a 60 %, se consigue una modi-  
ficación de la viscosidad mucho más eficaz.

EJEMPLO K

Se prepara una composición resinosa mezclando 180 par-  
25 tes de la resina epóxida comercial del Ejemplo J, 180 par-  
tes de ftalato de dioctilo y 40 partes del sistema disperso  
coloidal del tipo preparado en el Ejemplo III, con la dife-  
rencia de que se utiliza una cantidad equivalente de ácido  
acético como agente de conversión en lugar de la mezcla de  
30 alcanol-agua. Los datos del viscosímetro Brookfield indican

338275<sup>9</sup> M



1 - unos valores en centipoises de 4400, 3100, 1970 y 1500 para  
2, 4, 10 y 20 rpm. Una muestra de control formada por 120  
partes de resina epóxida y 120 partes de ftalato de dioctilo  
5 presenta unas viscosidades de 700, 675, 630 y 620 centipoi-  
ses a los mismos valores de rpm, en condiciones idénticas.

EJEMPLO I

Se prepara un sistema disperso prácticamente exento de  
aceite, convirtiendo un material de ácido petrosulfónico cálcico  
10 ácido superbásico (que se forma en una solución en nafta del  
ácido, como se indica en el Ejemplo J), con una mezcla de  
alcanol-agua como agente de conversión. La mezcla de alcanol-  
agua está constituida por 80 partes de agua, 60 partes de  
metanol y 60 partes de isopropanol. La conversión se reali-  
za en presencia de 570 partes de ftalato de di-isodécilo. Al  
15 terminarse la conversión, se separan los materiales volátiles  
de la masa resultante calentando durante un período de 2 ho-  
ras a unos 120°C. El sistema disperso resultante está cons-  
tituido por pesos aproximadamente iguales de ftalato de di-  
isodécilo y de material de ácido petrosulfónico superbásico  
convertido, en forma de gel rígido, de color pardo claro,  
20 con un contenido en cenizas de sulfato cálcico del 36 % apro-  
ximadamente. Este material en forma de gel se mezcla a con-  
tinuación con ftalato de dioctilo en una relación en peso  
de gel a ftalato de dioctilo de 100:50.

25 La mezcla se incorpora al material de polisulfuro lí-  
quido comercial utilizado para juntas herméticas en una pro-  
porción de resina de polisulfuro a mezcla de 120:10. Los  
ensayos en el viscosímetro Brookfield dan los valores de  
64.000, 56.000, 49.600 y 43.200 centipoises a 2, 4, 10 y  
30 20 rpm.



1

EJEMPLO M

5

10

15

Un ácido oleico superbásico b á rico (relación de metal, 3,5 aproximadamente) se disuelve en nafta para formar 1000 partes de una solución que contiene alrededor del 57,6 % de nafta. Se mezclan esta solución y 100 partes de isopropanol y después se añade una solución de 100 partes de agua que contiene 2,85 partes de una solución cáustica al 50 %. El material se mezcla a fondo durante un periodo de 4 horas aproximadamente, en condiciones de reflujo, a una temperatura de 72-77°C. Se produce un material disperso, de color amarillo claro, que tiene la consistencia de un gel. A continuación se añaden 576 partes de ftalato de dioctilo sobre el sistema disperso y se mezcla manteniendo la temperatura a unos 55-60°C. Después se eleva la temperatura a unos 150°C durante unas 2 horas para separar nafta, agua y alcoholes.

20

EJEMPLO N

25

Un sistema disperso del tipo producido en el Ejemplo III se mezcla con xileno de forma que la mezcla resultante contiene alrededor del 30 % en peso de xileno. Esta mezcla se añade al material de polisulfuro del Ejemplo M en la misma proporción en peso. Las viscosidades de las composiciones poliméricas resultantes son de 32.000, 28.000, 27.200 y 26.400 centipoises.

30

EJEMPLO O

Una mezcla polimérica para calafateo de estructuras que contiene como componente resinoso principal alrededor de

338275 9 MAY



1 -50 % en peso de una resina líquida de polisulfuro (LP-12 ven-  
cida por Thiokol Chemical Company) presenta unas viscosidades  
de 440.000, 296.000, 194.000 y 155.000 centipoises en los en-  
sayos en el viscosímetro Brookfield a 2, 4, 10 y 20 rpm. Se  
5 mezcla un sistema disperso coloidal del tipo descrito en el  
Ejemplo III con otra porción de una mezcla para calafateo idéan-  
tica, en una proporción igual al 10 % en peso, basada en el  
peso del polímero de polisulfuro. A los valores de rpm dados  
10 más arriba, la mezcla para calafateo resultante presenta  
unas viscosidades de 1.100.000, 700.000, 400.000 y 200.000  
centipoises.

EJEMPLO P

Una mezcla para calafateo blanca, para uso en archi-  
tectura, que contiene como única resina polimérica principal  
15 alrededor del 25 % en peso de una resina de polimercaptano  
comercial, se mezcla con un sistema disperso del tipo indicado  
do en el Ejemplo III en una proporción del 5 % y del 10 % en  
peso, sobre el peso del polimercaptano.

EJEMPLO Q

20 Una mezcla para calafateo de caucho butílico, que con-  
tiene alrededor del 36 % en peso de caucho butílico como úni-  
co componente resinoso polimérico principal, se mezcla con  
el 10 % en peso del sistema disperso del Ejemplo III, basado  
en el peso del caucho butílico.

EJEMPLO R

25 Se incorpora un sistema disperso a una resina de clo-  
ruro de polivinilo rígido mediante la siguiente técnica. Se  
introducen 400 partes de cloruro de polivinilo rígido comer-  
cial (Geon 103 EP) en una mezcladora de gran velocidad que  
30 funciona a 5000 rpm, hasta que la temperatura asciende a



1 -unos 98°C. Una composición previamente mezclada constituida  
por 20 partes del sistema disperso del Ejemplo III, 2 par-  
tes de estearato cálcico, 4 partes de cera de parafina y 16  
partes de un estabilizante para la resina de cloruro de po-  
5 livinilo, se añade sobre el cloruro de polivinilo y se con-  
tinúa mezclando a gran velocidad mientras la temperatura de  
la mezcla se eleva a unos 120°C. La composición polimérica  
resultante es particularmente adaptada a los procesos de  
extrusión.

10 Siguiendo esta misma técnica, se incorpora el mismo  
tipo de sistema disperso a formulaciones similares de cloru-  
ro de polivinilo rígido en unas proporciones de 5, 7,5 y  
10 partes en peso, basado en el peso del cloruro de polivi-  
nilo presente en las mismas. El resto de la composición es  
15 la siguiente: cloruro de polivinilo, 100 partes; estabilizan-  
tes, 2 partes; dióxido de titanio, 5 partes; y negro de hu-  
mo, 2 partes.

Se prepara otra formulación de cloruro de polivinilo  
constituida por 100 partes de cloruro de polivinilo, 2 par-  
tes del mismo estabilizante, 5 partes de un coadyuvante de  
20 la elaboración comercial para cloruro de polivinilo, 2 par-  
tes de estearato cálcico, 0,7 partes de cera de parafina, 5  
partes de dióxido de titanio y 0,2 partes de negro de humo.

Esta última composición y la composición que contiene  
25 5 partes del sistema disperso, 2 partes de estabilizante,  
5 partes de dióxido de titanio, 2 partes de negro de humo  
y 100 partes de cloruro de polivinilo se utilizan para ex-  
truir tubos. Para extruir 15 libras (6,804 kg) de las formu-  
laciones de cloruro de polivinilo de la técnica anterior en  
30 1 hora, se requiere una velocidad del tornillo de la extrui-

- 97 -  
338275



MAY, 1967

1 -dora de unas 95 rpm, mientras que la misma cantidad de la  
formulación que contiene el sistema disperso coloidal re-  
quiere una velocidad del tornillo de solamente 68 rpm, o des-  
de otro punto de vista, una velocidad de tornillo de 70 rpm,  
5 A esta velocidad se extruyen alrededor de 11,5 libras (5,217  
Kg) del material de la técnica anterior por hora y unas 15,5  
libras (7,031 Kg) de la formulacion de cloruro de polivinilo  
del presente invento. Además , la formulación del presente  
invento requiere un total de 5 partes en peso del sistema  
10 disperso coloidal para reemplazar a 7,7 partes en peso de los  
coadyuvantes de elaboración, lubricantes, etc. de la técni-  
ca anterior. En otras palabras, la cantidad de aditivo uti-  
lizada en la técnica anterior se reduce en un 35 % en peso  
aproximadamente, sin reducción de la calidad del producto y  
15 con un considerable aumento de la velocidad de extrusión.

EJEMPLO S

Se prepara una composición resinosa mezclando 100 par-  
tes de cloruro de polivinilo granulado, 100 partes de ftalato  
de dioctilo y 7,5 partes del sistema disperso del Ejemplo IX.

EJEMPLO T

20 Se prepara una composición similar a la del Ejemplo S  
sustituyendo el sistema disperso del mismo con un peso igual  
del sistema disperso del Ejemplo XXV.

EJEMPLO U

25 Sustituyendo el sistema disperso del Ejemplo S por un  
peso igual del sistema disperso del Ejemplo XXX, se prepara  
otra composición resinosa ilustrativa del presente invento.

Otros ejemplos ilustrativos de las composiciones resi-  
nosas de la invención se preparan incorporando 6 partes en  
30 peso (basado en el peso de las resinas poliméricas del pro-

338275<sup>9</sup> MAY



1 - ducto del Ejemplo III a las siguientes composiciones convencionales de resina y plastificante, encontrándose presente el plastificante en una cantidad igual a la de resina.

Ejemplo	Resina polimérica	Plastificante
5 V	Acetato de polivinilo	Ftalato de dicitclohexilo
W	Nitrato de celulosa	Ftalato de di(2-ethylhexilo)
X	Acetato de celulosa	Ftalato de dietilo
Y	Polietileno	Ftalato de dicitclohexilo

10

También pueden encontrarse presentes en estas composiciones otros aditivos convencionales, tales como cargas, estabilizantes, pigmentos, etc.

EJEMPLO Z

15

Se prepara una composición polimérica siguiendo la técnica del Ejemplo S pero sustituyendo el sistema disperso del Ejemplo IX por una cantidad equivalente del sistema disperso del Ejemplo XXXIX.

EJEMPLO AA

20

Un ácido oleico superbásico de bario preparado en nafta y exento de aceite mineral se convierte en un sistema disperso utilizando como agente de conversión una mezcla de isopropanol y agua (200 partes de isopropanol y 600 partes de agua). A continuación se mezcla el sistema disperso con ftalato de dioctilo y se calienta a unos 130°C para expulsar el agua, el isopropanol y la nafta. La mezcla resultante está constituida por 25 partes en peso de ftalato de dioctilo y tiene un contenido en cenizas de sulfato bórico del 45 % aproximadamente. Se añade una cantidad adicional de ftalato de dioctilo para dar un contenido total en este últi

25

30

9 MAY.



338275

1 -mo de 70 partes aproximadamente.

5 (A) Se prepara una composición polimérica que contiene 77 partes de un copolímero de acrilonitrilo y polibutadieno terminado en grupos mercaptanos, 19 partes de una resina epóxida (Epon 828) y 4,8 partes del sistema disperso coloidal que contiene ftalato de dioctilo preparado antes, mezclando estos componentes. La composición resultante presenta unas viscosidades de 114.000, 102.000, 84.400 y 74.800 centipoises, determinadas en el viscosímetro Brookfield a 10 2, 4, 10 y 20 rpm.

15 (B) Se prepara una composición similar empleando 84 partes de un copolímero de acrilonitrilo y polibutadieno terminado en carboxilo, 12 partes de la misma resina epóxida y 4,8 partes del mismo sistema disperso que contiene ftalato de dioctilo. Para las mismas rpm, presenta unas viscosidades de 222.000, 201.000, 171.200 y 144.800 centipoises.

EJEMPLO BB

20 Se mezcla una resina de poliuretano comercial (Wyandotte WUC 3006-T) con un sistema disperso coloidal constituido por 2 partes en peso del sistema disperso que contiene ftalato de dioctilo del Ejemplo AA y una parte del sistema disperso del Ejemplo II. La relación en peso de resina de poliuretano a mezcla de sistemas dispersos es de 100:5. La composición resultante presenta unos valores en el viscosímetro Brookfield de 84.000, 78.000, 68.000 y 62.600 centipoises.

EJEMPLO CC

30 La mezcla de sistema disperso coloidal y ftalato de dioctilo del Ejemplo AA, que contiene 25 partes de ftalato de dioctilo, se mezcla con estireno en una mezcladora Hobart

338275



MAY 1967

1 en una relación en peso de 8:7. Se mezclan 20 partes en pe-  
so de la mezcla resultante con 400 partes de una resina de  
poliéster comercial (Plaskon Polyester de Allied Chemical  
Co.). El ensayo en viscosímetro Brookfield da los siguien-  
5 tes valores: 10.600, 8.200, 5750 y 3660 centipoises a 2,  
4, 10 y 20 rpm.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

10 1. Un método para comunicar propiedades tixotrópicas  
o pseudoplásticas a una composición polimérica que contiene  
resina, excepto composiciones de calafateo que consiste en  
incorporar a dicha composición aproximadamente desde el 0,1  
% al 25 % en peso, sobre el peso de la resina polimérica, de  
15 un sistema disperso coloidal no newtoniano constituido por

- (1) partículas coloidales sólidas que contienen me-  
tales constituidas esencialmente por sales de me-  
tales alcalino-térreos, caracterizadas por haberse  
formadas in situ en el sistema disperso y dis-  
persadas en  
20 (2) un medio dispersante líquido y  
(3) como tercer componente esencial por lo menos un  
compuesto orgánico que es soluble en el medio dis-  
perso y que esta seleccionado entre el grupo for-  
mado por sales de metales alcalino-térreos de á-  
cidos sulfónicos y carboxílicos solubles en  
25 aceites.

30 2. Un método según la Reivindicación 1 en el que di-  
chas partículas solidas que contienen metales están selec-  
cionadas entre el grupo formado por carbonatos y acetatos  
de calcio y bario y en el que dicho tercer componente es un



967 338275

1

miembro por lo menos seleccionado entre el grupo formado por sales de calcio y bario de ácidos petrosulfónicos solubles en aceites y ácidos grasos solubles en aceites.

5

3. Un método según la Reivindicación 2 en el que dichas partículas sólidas que contienen metales están caracterizadas por un tamaño de partícula unidad comprendido entre unos 20 Å y unos 1000 Å.

10

4. Un método según la Reivindicación 3 en el que dicho medio dispersante está constituido por una fracción líquida del petróleo.

5. Un método según la Reivindicación 4 en el que dicha resina polimérica es cloruro de polivinilo.

15

6. Un método para comunicar propiedades tixotrópicas o pseudoplásticas a una composición polimérica que contiene resina, excepto composiciones de calafateo, que consiste en mezclar dicho material con una cantidad eficaz para comunicar dichas propiedades de un sistema disperso.

20

7. Un método para comunicar propiedades tixotrópicas o pseudoplásticas a una composición polimérica que contiene resina, excepto composición de calafateo que consiste en mezclar dicho material con una cantidad eficaz para comunicar dichas propiedades de un sistema disperso.

25

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de invención que se solicita: "UN METODO PARA COMUNICAR PROPIEDADES TIXOTROPICAS O PSEUDOPLASTICAS A UNA COMPOSICION POLIMERICA QUE CONTIENE RESINA"

30

.....

338275<sup>9</sup>

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

Madrid, 20 de marzo de 1.967

BERNARDO UNGRIA  
p.p.