



PATENTE DE INVENCION

366922

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

" PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COMPOSICIONES INHIBIDORAS
DE LA HERRUMBRE Y GRASAS EN SUPERFICIES METALICAS "

Solicitante: CONTINENTAL OIL COMPANY, entidad norteamericana,
domiciliada en 1000 South Pine Street, PONCA CI-
TY, Oklahoma, U. S. A.

Inventor: Mr. Lynn C. ROGERS.



Extracto del Descubrimiento

- Composiciones altamente básicas, inhibidoras de la herrumbre y grasas que contienen metal conteniendo un agente dispersante óleosoluble y un carbonato de metal alcalino térreo. Además del agente dispersante y el carbonato de metal alcalino térreo, las composiciones contienen un agente orgánico reductor de la viscosidad y de la acción de la intemperie que se selecciona del grupo consistente en ceras naturales y sintéticas, y ácidos carboxílicos de un peso molecular relativamente alto y sus sales metálicas. Las composiciones inhibidoras de la herrumbre tienen sensiblemente la misma composición que las composiciones de grasas excepto que las primeras se disuelven en un disolvente orgánico para facilitar la aplicación.

15.

Fondo de la Invención

Campo de la Invención

- Esta invención se refiere a unas composiciones altamente básicas, inhibidoras de la herrumbre y grasas y, más particularmente, a composiciones de este tipo que son de baja viscosidad y tienen buenas propiedades de resistencia a la intemperie.

20.

Breve Descripción de la Técnica Conocida.

- Se ha fabricado recientemente composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas que contienen sales metálicas altamente básicas. En la mayor parte de los casos, estas composiciones son soluciones de aceites minerales de una sal de agente dispersante óleosoluble que contiene disuelta o dispersa, una sal de metal alcalino térreo básica o un complejo de la misma. Se ha preparado tales composiciones por varios procedimientos, algunos de los cuales comprenden un proceso bá-

30.



17 MAY

- sico en dos fases, en el que se forma inicialmente una solución de aceite mineral de una sal carbonatada, de metal alcalino térreo básico, y luego, en la segunda fase, se trata con un compuesto de hidrógeno activo para dar las composiciones
5. de grasas. Se describe un procedimiento típico en dos fases para la fabricación de tales composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en la patente estadounidense de McMillen nº 3.242.079 y en la Patente estadounidense de McMillen núm. 3.372.115. Otros procedimientos no comprenden más que una se-
10. la fase en la que se calienta bajo condiciones controladas una mezcla de un agente dispersante óleosoluble, transportador no volátil, agua, alcohol y complejo de carbonato-metal alcalino térreo para efectuar la conversión en grasa. Un procedimiento típico de este tipo se describe en la solicitud
15. de Patente en España nº 366.563, a favor de la firma solicitante de esta Patente y titulada: "Método para preparar composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas altamente - básicas",

- Las composiciones inhibidoras de la herrumbre y
20. grasas del tipo descrito contienen, en su mayor parte, una gran cantidad de un aceite diluyente no volátil que actúa como agente plastificante y suavizador. Las composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas resultantes son por consiguiente relativamente suaves al tacto y viscosas. Cuando se
25. utiliza estas composiciones como revestimientos superficiales para los metales, tal viscosidad es indeseable, tanto por razones estéticas como de seguridad. Otro problema que se ha encontrado con las composiciones inhibidoras de la herrumbre de este tipo es la tendencia de las películas o re-
30. vestimientos depositados a partir de las composiciones so-



bre las superficies metálicas a hacerse yescosos y quebradizos, y finalmente a desconcharse y exponer el substrato metálico cuando está sometido el revestimiento a diversas condiciones de tiempo atmosférico durante largos períodos de tiempo.

5.

Breve Descripción de la Presente Invención

He comprobado ahora que se puede mejorar ciertas propiedades importantes de las composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas del tipo descrito modificando el contenido químico de las composiciones actualmente conocidas, bien por eliminación sensible del aceite diluyente no volátil o material transportador normalmente incluidos, o más importantemente y preferentemente, por adición a la composición de ciertos materiales orgánicos reductores de la viscosidad y de la adición de la intemperie. Estos materiales se pueden incorporar a las composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en lugar de la totalidad, o de una parte, del aceite diluyente no volátil o material transportador usualmente incluidos, o se puede añadir los materiales reductores de viscosidad y de la acción de la intemperie además de tal aceite diluyente no volátil o material transportador.

10.

15.

20.

25.

30.

Ampliamente descrito, las composiciones de grasas de la invención consisten esencialmente en un agente dispersante óleosoluble, y un carbonato de metal alcalino térreo, siendo no colables dichas composiciones, antes de rebajarlas con disolvente, (teniendo un punto de goteo superior a 259°C, presentando una penetración A. S. T. M., de menos de 400 a 25°C, y un número de base de ácido acético de por lo menos 50. En la forma más simple de la invención, una realización de la composición está caracterizada además por pre-



sentar una sensible reducción en la cantidad de materiales diluentes no volátiles contenidos en la composición y tener un punto de ebullición inicial superior a 230°C.

- En las composiciones preferidas formuladas de acuerdo con la invención, sin embargo, la composición comprende un agente dispersante de sulfonato óleosoluble, un carbonato de metal alcalino térreo, y un agente reductor de viscosidad y de la acción de la intemperie orgánica que es seleccionado del grupo consistente en ceras naturales y sintéticas, y ácidos carboxílicos de peso molecular relativamente alto y las sales metálicas de los mismos. Se puede incluir también en la composición mezclas de estos agentes reductores de la viscosidad y de la acción de la intemperie orgánicos, con gran ventaja, con fines de reducción de la viscosidad y mejorar la resistencia a la acción de la intemperie. El efecto de incluir la cera y/o ácido y aditivos de sal ácida descritos en la composición es reducir la viscosidad de los productos degreasas, y de una ventaja más importante y práctica, de las películas aplicadas a las superficies utilizando composiciones inhibitoras de la herrumbre producidas por incorporación de las grasas de la invención en disolventes volátiles. La incorporación de los aditivos descritos mejora también la resistencia de las grasas a la intemperie, y más importante, de las películas inhibitoras de la herrumbre derivadas de las mismas. Por resistencia a la intemperie se quiere dar a entender la resistencia de las composiciones a la luz sola intensa, a la lluvia y las altas temperaturas durante largos períodos de tiempo y a través de ciclos periódicos.
5. do con la invención, sin embargo, la composición comprende un agente dispersante de sulfonato óleosoluble, un carbonato de metal alcalino térreo, y un agente reductor de viscosidad y de la acción de la intemperie orgánica que es seleccionado del grupo consistente en ceras naturales y sintéticas, y ácidos carboxílicos de peso molecular relativamente alto y las sales metálicas de los mismos. Se puede incluir también en la composición mezclas de estos agentes reductores de la viscosidad y de la acción de la intemperie orgánicos, con gran ventaja, con fines de reducción de la viscosidad y mejorar la resistencia a la acción de la intemperie. El efecto de incluir la cera y/o ácido y aditivos de sal ácida descritos en la composición es reducir la viscosidad de los productos degreasas, y de una ventaja más importante y práctica, de las películas aplicadas a las superficies utilizando composiciones inhibitoras de la herrumbre producidas por incorporación de las grasas de la invención en disolventes volátiles. La incorporación de los aditivos descritos mejora también la resistencia de las grasas a la intemperie, y más importante, de las películas inhibitoras de la herrumbre derivadas de las mismas. Por resistencia a la intemperie se quiere dar a entender la resistencia de las composiciones a la luz sola intensa, a la lluvia y las altas temperaturas durante largos períodos de tiempo y a través de ciclos periódicos.
10. dos carboxílicos de peso molecular relativamente alto y las sales metálicas de los mismos. Se puede incluir también en la composición mezclas de estos agentes reductores de la viscosidad y de la acción de la intemperie orgánicos, con gran ventaja, con fines de reducción de la viscosidad y mejorar la resistencia a la acción de la intemperie. El efecto de incluir la cera y/o ácido y aditivos de sal ácida descritos en la composición es reducir la viscosidad de los productos degreasas, y de una ventaja más importante y práctica, de las películas aplicadas a las superficies utilizando composiciones inhibitoras de la herrumbre producidas por incorporación de las grasas de la invención en disolventes volátiles. La incorporación de los aditivos descritos mejora también la resistencia de las grasas a la intemperie, y más importante, de las películas inhibitoras de la herrumbre derivadas de las mismas. Por resistencia a la intemperie se quiere dar a entender la resistencia de las composiciones a la luz sola intensa, a la lluvia y las altas temperaturas durante largos períodos de tiempo y a través de ciclos periódicos.
15. la resistencia a la acción de la intemperie. El efecto de incluir la cera y/o ácido y aditivos de sal ácida descritos en la composición es reducir la viscosidad de los productos degreasas, y de una ventaja más importante y práctica, de las películas aplicadas a las superficies utilizando composiciones inhibitoras de la herrumbre producidas por incorporación de las grasas de la invención en disolventes volátiles. La incorporación de los aditivos descritos mejora también la resistencia de las grasas a la intemperie, y más importante, de las películas inhibitoras de la herrumbre derivadas de las mismas. Por resistencia a la intemperie se quiere dar a entender la resistencia de las composiciones a la luz sola intensa, a la lluvia y las altas temperaturas durante largos períodos de tiempo y a través de ciclos periódicos.
20. nes inhibitoras de la herrumbre producidas por incorporación de las grasas de la invención en disolventes volátiles. La incorporación de los aditivos descritos mejora también la resistencia de las grasas a la intemperie, y más importante, de las películas inhibitoras de la herrumbre derivadas de las mismas. Por resistencia a la intemperie se quiere dar a entender la resistencia de las composiciones a la luz sola intensa, a la lluvia y las altas temperaturas durante largos períodos de tiempo y a través de ciclos periódicos.
25. das de las mismas. Por resistencia a la intemperie se quiere dar a entender la resistencia de las composiciones a la luz sola intensa, a la lluvia y las altas temperaturas durante largos períodos de tiempo y a través de ciclos periódicos.
30. La cantidad de los aditivos incorporados a las -



- composiciones de grasa pueden oscilar entre el 0,5 en peso por ciento y el 60 por ciento en peso aproximadamente, basado en el peso total de la composición, y dependiendo del aditivo particular empleado, y se debería hacer constar que
5. las mezclas o combinaciones de los diversos aditivos pueden ser empleadas efectivamente en algunos ejemplos. En todos los casos, se incorpora una cantidad efectiva del aditivo con el fin de reducir la viscosidad de la composición y mejorar su resistencia a la intemperie. Esta cantidad puede
 10. ser determinada por experimentación rutinaria dentro de ciertos amplios límites aquí identificados.

- En cada ejemplo, el aditivo utilizado en las composiciones para reducir la viscosidad y mejorar la resistencia a la intemperie es compatible, y preferentemente miscible, con el agente dispersante de sulfonato óleosoluble que
15. se utilice, y también con cualquier aceite diluyente no volátil que pueda ser empleado en la composición. También resulta deseable que el aditivo utilizado sea resistente a la formación de emulsiones con el agua, y que sea sólido a temperaturas inferiores a los 37,7°C.
 - 20.

- De la presente descripción de la invención, será evidente que es un objeto importante de la invención la obtención de nuevas composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas que están caracterizadas por tener baja viscosidad (en
25. caso de las composiciones inhibidoras de la herrumbre, se refiere a las películas que se depositan sobre las superficies a partir de las composiciones inhibidoras de la herrumbre a base de disolvente), y que soportan las severas condiciones del tiempo atmosférico mejor que las composiciones generalmente
 30. similares fabricadas y vendidas hasta el presente.



Otro objeto de la invención es facilitar unas composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas que están menos sujetas a la emulsificación con el agua que las composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas que contienen metal altamente básicas, actualmente vendidas.

5.

Otro objeto más específico de la invención es facilitar una composición inhibidora de la herrumbre que dé una película o revestimiento relativamente grueso para los metales, película que no se rompe ni desconcha bajo severas condiciones de tiempo atmosférico que comprenden la luz solar intensa, alta humedad relativa, y lluvia periódica.

10.

Aparte de los objetos y ventajas descritos de la invención, otros objetos y ventajas aparecerán con la lectura de la siguiente descripción detallada de la invención.

15. Descripción Detallada de las Realizaciones Preferidas de la Invención.

Según se ha indicado previamente, las composiciones de esta invención se derivan por modificación de las composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas preparadas por (a) procedimientos en dos fases de los tipos generales descritos en la Patente estadounidense de McMillen nº 3.242.079 ó (b) un procedimiento en una fase del tipo general descrito en la solicitud de Patente española nº 366.563, a favor de la firma solicitante de ésta, a la que ya se ha hecho referencia en la página 3 de esta solicitud, utilizando reactivos o materiales de partida cualitativamente similares a los empleados colectivamente en las dos fases de los procedimientos en dos fases. Con el fin de permitir apreciar de una manera más completa el modo en que se prepara las composiciones de la presente invención, será útil describir inicialmente el términos relativamen-

20.

25.

30.



te generales, los métodos en una y dos fases de preparación de las composiciones inhibitoras de la herrumbre y grasas que contienen metal, altamente básicas conocidas por la técnica anterior.

5. En el procedimiento en dos fases descrito en la patente estadounidense de McMillen nº 3.242.079, se prepara en primer lugar una solución de aceite mineral, de sal de metal alcalino térreo básica, carbonatada. Se fabrica la sal por carbonatación de una mezcla de una sal de metal alcalino térreo de un ácido sulfónico, y una base de metal alcalino térreo. Teóricamente debe producir un complejo de carbonato de metal alcalino térreo y la sal ácida. La mezcla carbonatada está caracterizada por tener una "relación de metal" de por lo menos 4,5. La relación de metal se puede definir como la
10. relación de los equivalentes químicos totales del metal en la sal metálica con los equivalentes químicos del metal que se halla en forma de una sal normal o neutra de los ácidos sulfónicos empleados. El complejo es soluble, o se puede dispersar, en disolventes de aceites minerales. Cuando está así
15. dispersado, se puede decir que hay presente, un agente dispersante de sulfonato óleosoluble, un aceite diluyente no volátil, y un complejo de carbonato metal alcalino térreo.
- 20.

- Ahora para preparar las composiciones inhibitoras de la herrumbre o grasas deseadas a partir de la solución o
25. dispersión de aceite mineral del complejo, se trata la solución o dispersión con un compuesto de hidrógeno activo, tal como alcohol o agua, o una mezcla de alcohol y agua. Para llevar a cabo esta fase de la preparación de la grasa, la solución de aceite mineral debería contener por lo menos aproximadamente 10 por ciento en peso de la sal básica carbonata-
- 30.



- da, y preferentemente por lo menos 30 por ciento en peso del aceite mineral. La fuente del aceite mineral no es crítica, pero el aceite tiene preferentemente una viscosidad comprendida entre 50 segundos Universales Saybolt a 37,7°C y 500 segundos Universales Saybolt a 98,8°C. La cantidad del compuesto del hidrógeno activo o mezcla de compuestos de hidrógeno activo utilizada para el tratamiento de la solución de aceite mineral está comprendida entre el 1 por ciento en peso y el 80 por ciento en peso aproximadamente, basado en el
5. peso de la sal metálica presente (tanto en el agente dispersante de sal metálica neutra como presente en el complejo). La reacción entre el compuesto de hidrógeno activo y la sal de metal alcalino térreo básica, carbonatada, se lleva a cabo preferentemente por calentamiento de la mezcla de reacción
10. en reflujo para eliminar los disolventes volátiles y convertir la mezcla en el producto de grasa deseado. Los productos de grasa se pueden disolver en un disolvente de hidrocarburo ligero apropiado para formar una composición inhibidora de la herrumbre que pueda ser aplicada en forma de película o
15. revestimiento a las superficies metálicas.
- 20.

- En otro procedimiento en dos fases recientemente propuesto, se prepara en primer lugar una dispersión coloidal que contiene un aceite diluyente no volátil, un agente dispersante óleosoluble y un compuesto de carbonato-metal
25. alcalino térreo. El compuesto de carbonato se forma preferentemente in situ en la dispersión coloidal en forma de partículas que tienen un diámetro medio de 0,25 micra o menos. Los métodos para la preparación de estas dispersiones coloidales se describen en la Patente estadounidense nº 3.150.089,
30. a favor de Mack W. Hunt, que fué publicada el 22 de Setiembre



- de 1964, y se titula: "Agente aditivo que contiene magnesio altamente básico", en la Patente estadounidense nº 3.150.088, a favor de Mack W. Hunt y otros, que fué publicada el 22 de setiembre de 1964, y se titula: "Agente aditivo que contiene calcio altamente básico", en la Patente estadounidense n.º 2.956.018, a favor de Robert L. Carlyle y otros, que fué publicada el 11 de Octubre de 1960, y se titula "Composiciones orgánicas que contienen metal y método de preparación de las mismas", en la patente estadounidense nº 2.937.991, a favor de Robert L. Carlyle, que fué publicada el 24 de Mayo de 1960, y se titula "Método de dispersión del carbonato cálcico en un transportador no volátil", y en la patente estadounidense n.º 2.895.913, a favor de Robert L. Carlyle y otros, que fué publicada el 21 de julio de 1959 y titulada "Composiciones - Orgánicas que Contienen Magnesio y Método de Preparación de las mismas", Patentes que forman parte de este descubrimiento.

- En la segunda fase de este procedimiento en dos fases, se trata la dispersión coloidal con una pequeña cantidad (por lo menos 3 por ciento en peso) de agua en presencia de una pequeña cantidad de agua (de 0,5 por ciento en peso aproximadamente a 10 por ciento en peso aproximadamente) de un alcohol que puede ser típicamente un alcohol en $C_1 - C_{10}$, un monoéter alcohol de etilenglicol conteniendo hasta 8 átomos de carbono, un monoéter alcohol de dietilenglicol o mezclas de los mismos. Se aplica calor a la mezcla de la dispersión coloidal, agua y alcohol hasta que se produzca una reacción modificadora en la que la mezcla líquida sufre un cambio sensible en su viscosidad y se convierte en grasa. Bien conduciendo la reacción en presencia de un disolvente volátil, o por adición de tal disolvente al producto en forma de grasa,



se puede producir una composición inhibidora de la herrumbre de fácil aplicación.

- En el método en una fase de preparación de las composiciones inhibidores de la herrumbre y grasas que contienen metal, altamente básicas, tal como se ha propuesto hasta aquí, se incorpora pequeñas cantidades de agua y alcohol a una mezcla de aceite diluyente no volátil, un complejo de carbonato-metal alcalino térreo, y un agente dispersante óleosoluble, que es preferentemente una sal metálica alcalino térrea de un ácido sulfónico. En esta mezcla, la cantidad de agente dispersante utilizada está comprendida generalmente entre 2 y 65 por ciento en peso aproximadamente, y la cantidad del aceite diluyente no volátil está comprendida entre el 5 y el 80 por ciento en peso aproximadamente. El complejo de carbonato-metal alcalino térreo está generalmente presente en la mezcla en una cantidad que va del 1 al 25 por ciento en peso aproximadamente, y el agua y alcohol están presentes en cantidades que van del 1 al 6 por ciento en peso aproximadamente, y del 1 al 40 por ciento en peso aproximadamente, respectivamente. La mezcla puede contener además, hasta aproximadamente 60 por ciento en peso de un disolvente de elaboración volátil.

- La mezcla descrita se calienta entonces bajo condiciones controladas para convertir la mezcla en una composición inhibidora de la herrumbre o grasa (una vez rebajada con un disolvente de hidrocarburo ligero). Para obtener los productos deseados, se debe calentar la mezcla a una temperatura superior a los 50°C, y también es muy deseable calentar la mezcla a más de 100°C para eliminar el agua, alcohol y disolventes de elaboración ligeros de la misma dentro de



un tiempo que resulte práctico en la producción comercial. No obstante, es necesario al atravesar la zona de temperatura de los 50°C a los 100°C aproximadamente, que el grado de aumento de la temperatura no exceda un cierto límite máximo en el que la cantidad de agua presente en la mezcla es menor de aproximadamente 2,5 moles de agua por mol de metal alcalino térreo presente como complejo de carbonato.

Las composiciones de grasa derivadas por los procedimientos en una fase y en dos fases antes descritos comprenderán generalmente por lo menos 20 por ciento en peso de un diluyente de aceite mineral no volátil o un material transportador, y de 10 a 80 por ciento en peso aproximadamente del agente dispersante (sal metálica alcalino térrea) y de 5 a 45 por ciento en peso aproximadamente del compuesto o complejo de carbonato de metal básico. Los tipos y características específicos de estos componentes serán descritos a continuación de una manera más detallada. Cuando se disuelve las composiciones de grasa en un disolvente de hidrocarburo ligero, tal como un disolvente Stoddard, las mismas pueden ser aplicadas a las superficies metálicas por pulverización o pintura para dar un revestimiento protector, relativamente grueso, que tiene buenas propiedades inhibitoras de la herrumbre. La prueba de corrosión por la niebla salida de las superficies metálicas revestidas de este modo demuestra que las películas o revestimientos protegen completamente el metal por espacio de largos períodos de tiempo contra la corrosión debida a la niebla.

Se ha descubierto ahora, sin embargo, que las condiciones productoras de la corrosión impuestas en la prueba de la niebla salida, ampliamente utilizadas para determinar



- la susceptibilidad de los metales a la corrosión, no dan una indicación útil de la habilidad de las películas o revestimientos del tipo descrito a soportar la exposición exterior o a la intemperie prolongada. De esta modo, se revistió materiales de acero dulce con las composiciones descritas inhibidoras de la herrumbre conteniendo metal, altamente básicas, y fueron sometidos a una exposición meridional durante seis meses en un emplazamiento a la intemperie en Oklahoma, se produjo un emblanquecimiento o enyesamiento de la película inhibidora de la herrumbre, acompañado de la iniciación de la corrosión en el momento en que se desconchó y perdió el revestimiento más bien quebradizo. El mismo emblanquecimiento y desconchado del revestimiento tiene lugar en un período de aproximadamente dos a cuatro meses en el lluvioso y húmedo clima del sur de Luisiana.
- 5.
- 10.
- 15.

Me he cerciorado ahora de que la causa de este enyesamiento y desconchado de la película o revestimiento inhibidor de la herrumbre es debida a la pérdida del material transportador o aceite diluyente no volátil empleado, y también a la pérdida del agente dispersante. Esto tiene como consecuencia el depósito de carbonato cálcico (tiza) sobre la superficie metálica. El mecanismo del enyesamiento y de la pérdida del aceite diluyente y dispersante de sulfonato parece ser la evaporación y oxidación del aceite, y la emulsificación de la sal sulfonato óleosoluble con el agua de lluvia. Las condiciones que ocasionan el enyesamiento y la pérdida de revestimiento descritos son los períodos alternos de la alta temperatura, luz solar intensa y la lluvia periódica fuerte que son habituales en las exposiciones meridionales a la intemperie durante largos períodos de tiempo.

20.

25.

30.



- Mediante extensas pruebas bajo condiciones estrechamente similares a la exposición a la intemperie durante largos períodos de tiempo, me he cerciorado ahora de que se puede incorporar ciertos aditivos a las composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas conteniendo metal, altamente básicas descritas con el fin de reducir la viscosidad de las grasas y películas depositadas, y también para mejorar sensiblemente la resistencia a la intemperie de las películas reduciendo el enyesamiento y el desconchado del tipo descrito. Estos aditivos pueden ser empleados bien aparte de, o en lugar de, los aceites no volátiles que hasta la presente constituyen usualmente una mayor parte de estas composiciones. Como se ha indicado previamente, los aditivos reductores de viscosidad y mejoradores de la resistencia a la intemperie son materiales orgánicos seleccionados del grupo consistente en ceras naturales y sintéticas y ácidos carboxílicos de un peso molecular relativamente alto y las sales metálicas de los mismos, y comprende también mezclas de estos materiales.
5. Para definir cualitativamente y más específicamente los materiales aditivos que actúan para reducir la viscosidad y mejorar la resistencia a la intemperie de las composiciones de la invención, las ceras útiles en tales aditivos comprenden las ceras sintéticas y existentes en la naturaleza de origen animal, vegetal o mineral, pudiendo definir ampliamente las ceras aquí utilizadas como materiales termoplásticos orgánicos opacos o translúcidos que tienen un punto de fusión comprendido entre 37,7°C y 148,8°C, aproximadamente, formando tales materiales termoplásticos pastas o geles con disolventes no polares orgánicos, que tienen propiedades hi-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- drófugas, poseyendo poder iluminante, fundiendo para dar líquidos de viscosidad relativamente baja y no exhibiendo fenómenos de formación de hilos. Todos los materiales cerosos que son útiles en las presentes composiciones presentan la característica común de una cadena de carbono larga saturada, y la mayor parte de ellos son ésteres de ácidos grasos de alcoholes distintos de los gliceroles. No obstante, además del último tipo de materiales cerosos, generalmente son también aplicables ciertas excepciones de la última definición que, sin embargo, comúnmente son reconocidos como ceras. Estos comprenden, por ejemplo, las ceras del Japón, las ceras de Myrica y ciertas ceras sintéticas.

- Las ceras que son preferentemente empleadas en las composiciones de la invención son las ceras derivadas del petróleo, tales como las ceras microcristalinas, semicristalinas y cristalinas, Dado que las ceras cristalinas parafínicas se derivan de los destilados fraccionados que se pueden obtener por destilación del petróleo crudo, son conocidos frecuentemente como ceras destiladas del petróleo para distinguir las de las denominadas ceras microcristalinas que se derivan de ciertos residuos bituminosos o más viscosos sobrantes de ciertos fraccionamientos que tienen lugar en los procesos de refinación del petróleo. Dichas ceras consisten en mezclas de isoparafinas, naftenos, y pequeñas cantidades de hidrocarburos aromáticos y de cadena lineal. También se pueden diferenciar de las ceras parafínicas dado que están caracterizadas por tener pesos moleculares más altos y puntos de ebullición más elevados que la cera parafínica. Asimismo, las ceras microcristalinas son generalmente más dúctiles y presentan viscosidades más altas e índices de refracción más elevados que las



ceras parafínicas. Constituyen materiales preferidos para ser utilizados como agentes reductores de la viscosidad y mejoradores de la resistencia a la intemperie en las composiciones de la invención.

5. La cantidad de cera utilizada en las composiciones de grasas de la invención puede estar comprendida entre el 0,5 por ciento en peso y el 60 por ciento en peso aproximadamente de las composiciones. Preferentemente, el contenido de cera está comprendido entre el 20 por ciento en peso y el 10. 50 por ciento en peso aproximadamente. Dado que las composiciones de grasas están rebajadas o disueltas en un disolvente ligero para preparar las composiciones inhibidoras de la herrumbre de la invención conteniendo de 20 por ciento en peso aproximadamente a 70 por ciento en peso aproximadamente de la grasa, el contenido de cera de estas composiciones 15. inhibidoras de la herrumbre está comprendido entre el 0,10 por ciento en peso aproximadamente y el 42 por ciento en peso aproximadamente y preferentemente es del 6 por ciento en peso aproximadamente al 35 por ciento en peso aproximadamente.
20. Los ácidos carboxílicos de peso molecular relativamente alto útiles en las composiciones de la invención son ácidos que tienen un peso molecular superior a 165 aproximadamente, conteniendo por lo menos 10 átomos de carbono, y siendo sólidos a 37,7°C. Preferentemente, estos ácidos carboxílicos son ácidos alifáticos de cadena lineal conteniendo 25. por lo menos 12 átomos de carbono y menos de 24 átomos de carbono. Los ácidos empleados deberían ser, naturalmente, compatibles con, y preferentemente solubles en, el agente dispersante utilizado en las composiciones, y también con un aceite 30. diluyente no volátil cuando es empleado el mismo. Ácidos



típicos útiles en la invención comprenden el ácido esteárico, ácido palmítico, ácido tánico, ácido tetradecanoico y ácido oleico.

- Aunque sensiblemente cualquier sal metálica de uno
5. de los ácidos carboxílicos descritos dará alguna mejora en la viscosidad y resistencia a la intemperie de las composiciones de la invención, las sales de los metales de los grupos IIA, IIB y IIIA son las preferidas, siendo las de los grupos IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII las menos preferidas,
 10. pero superiores a las del grupo IA. Las sales de aluminio y zinc son particularmente útiles.

- En general, la cantidad de los ácidos carboxílicos de peso molecular relativamente alto utilizados en las composiciones de la invención está comprendida entre el 0,5 por
15. ciento en peso y menos del 10 por ciento en peso aproximadamente, siendo preferida la comprendida entre el 1 por ciento en peso y el 4 por ciento en peso aproximadamente. El mismo porcentaje se utiliza cuando se emplea las sales metálicas de estos ácidos.

20. He descubierto que una composición particularmente efectiva para la aplicación de películas o revestimientos inhibidores de la herrumbre y las superficies metálicas es una que contiene, además del agente dispersante y compuesto de carbonato de metal alcalino térreo anteriormente descrito,
25. aproximadamente 40 por ciento en peso de una cera microcristalina y aproximadamente 4 por ciento en peso de diestearato de aluminio. Las cantidades particulares de ceras, o ácidos carboxílicos, o sales carboxilato, o mezclas de estos materiales que son empleadas en cualquier composición inhibidora
30. de la herrumbre o grasa específica están sujetas a una varia-



ción considerable, según se pone de manifiesto por la tolerancia de los márgenes identificados, y la cantidad óptima variará de acuerdo con los otros componentes de la composición, y el uso final específico a que estén destinadas. No obstante, se emplea siempre una cantidad efectiva, y tal cantidad efectiva puede ser determinada por experimentación rutinaria basándose en el conocimiento facilitado por este descubrimiento.

Con el fin de describir más completamente las composiciones de la invención, será útil describir más definitivamente y comprensiblemente los agentes dispersantes óleosolubles que constituyen una mayor parte (aproximadamente 5 por ciento en peso a 80 por ciento en peso aproximadamente) de las composiciones, aunque estos agentes dispersantes son relativamente bien conocidos. El término "metal" tal como se utiliza en los "sulfonatos metálicos", se refiere a aquellos metales que son convencionalmente utilizados para preparar los sulfonatos metálicos del comercio. Están comprendido los sulfonatos metálicos en los que el metal es el sodio, potasio, magnesio, calcio y bario. Los sulfonatos más adecuados son aquellos en los que el metal es el calcio, o magnesio. Preferentemente, el metal del sulfonato metálico es el mismo que el metal alcalino térreo presente en la composición inhibidora de la herrumbre o grasa como carbonato o como complejo de carbonato.

Los términos "sulfonatos óleosolubles" y "Agentes dispersantes óleosolubles", tal como se utilizan aquí, se refieren a aquellos compuestos que tienen una porción hidrocarbonada que presenta un peso molecular comprendido entre 300 y 1000 aproximadamente. Preferentemente, este peso molecular



está comprendido entre 370 y 700 aproximadamente. Los sulfonatos óleosolubles pueden ser bien sulfonatos sintéticos o los denominados sulfonatos de caoba o sulfonatos naturales. Se estima que el término "sulfonatos de caoba" será fácil-

5. mente comprendido, dado que ha sido ampliamente descrito en la literatura técnica. El término "sulfonatos sintéticos" - se refiere a aquellos sulfonatos que se derivan de las materias de alimentación de sulfonación que se preparan sintéticamente. Los sulfonatos sintéticos comprenden los sulfonatos de alquilo y los sulfonatos de alcarilo. Comprenden también
10. materiales que tienen grupos cicloalquilo (por ejemplo nafténico) en las cadenas laterales ligadas con el anillos benecénico. Los grupos alquilo pueden ser bien de cadena lineal o ramificada. El radical alcarilo se puede derivar del benceno,
15. tolueno, etil benceno, isómeros xilénicos, o naftaleno.

Un ejemplo de un alcaril sulfonato óleosoluble (un sulfonato sintético) que es particularmente útil en las composiciones de la invención es el material conocido como postdodecilbenceno sulfonato. El postdodecilbenceno es un producto residual de la fabricación del dodecilbenceno. Los grupos alquilo del postdodecilbenceno son de cadena ramificada. El postdodecilbenceno consiste en monoalquil bencenos y dialquilbencenos en la relación molar aproximada de 2:3 y tiene las siguientes propiedades típicas.

25.	Gravedad específica a 38°C	0,8649
	Peso molecular medio	385
	Porcentaje sulfonable	88
	A.S.T.M. D-158 Engler.	



	Punto de ebullición inicial °C	341,6
	5 °C	361,1
	50 °C	379,4
	90 °C	404,4
5.	95 °C	412,7
	Punto de ebullición final °C	414,9
	Índice de refracción a 23°C	1,4900
	Viscosidad a:	
	-33°C centipoises	2800
10.	-6,6°C "	280
	4,4°C "	78
	26,6°C "	18
	Punto de anilina, °C	69
	Punto de fluidez, °C	-25

15. Un ejemplo de otro sulfonato alcarilo sintético óleosoluble, que es particularmente útil en las composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas de la invención, es el sulfonato derivado de la materia de alimentación de sulfonación conocida como "alquilato dímero". El "alquilato dímero" tiene grupos alquilo de cadena ramificada al igual que el postdodecibenceno. Brevemente descrito, el alquilato dímero se prepara por las siguientes fases:

25. (1) dimerización de una materia de alimentación apropiada, tal como la poli gasolina catalítica.
- (2) alquilación de un hidrocarburo aromático con el dímero formado en la fase (1).

30. Preferentemente, la fase de dimerización utiliza un fango de alquilación Friedel-Crafts como catalizador. Este procedo y el producto resultante se describen en la solicitud



de Patente nº 367.417, presentada el 14 de Mayo de 1964, y que tiene el mismo cesionario que la presente solicitud.

- Un ejemplo de otro alcaril sulfonato sintético óleosoluble más que tiene utilidad en la invención, particularmente cuando se mezcla con por lo menos 60 por ciento en peso de uno de los sulfonatos mencionados más arriba, es el sulfonato derivado de una materia de alimentación de sulfonación a la que hago referencia como "productos residuales NAB". Los productos residuales NAB o los productos residuales de "N-Alquilano" rectificadas son predominantemente di-n-alcarilo, en el que los grupos alquilo contienen de 8 a 18 átomos de carbono. Se distinguen principalmente de las materias de alimentación de sulfonación antes citadas porque son de cadena lineal y contienen una gran cantidad de material di-sustituido. Un proceso de preparación de estos materiales y el producto resultante se describen en la solicitud de Patente nº 529.284, presentada el 23 de Febrero de 1966, y que tiene el mismo cesionario que la presente solicitud. Otro proceso de preparación del producto de di n-alcarilo se describe en la solicitud de Patente nº 521.794, presentada el 20 de Enero de 1966, y que tiene el mismo cesionario que la presente solicitud.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Con el fin de hacer mi descubrimiento aún más completo, las solicitudes de Patente nº 367.417, 521.794 y 529.284 forman parte de este descubrimiento.
- 25.

- Otros sulfonatos que pueden ser utilizados comprenden, por ejemplo, naftaleno sulfonatos mono- y poli-cerosos sustituidos, dinonil naftaleno sulfonatos, difenil - eter sulfonatos, sulfonatos de disulfuro de naftaleno, sulfonatos de difenil amina, sulfonatos de dicetil tiantreno,
- 30.



sulfonatos de dilauril betanaftol, sulfonatos de nitro-naf-
taleno dicaprílico, sulfonatos de cera parafínica insatura-
dos, sulfonatos de cera parafínica hidroxí sustituidos, sul-
fonatos de tetraamileno, sulfonatos de cera parafínica mono-
5. y poli-clorosustituidos, sulfonatos de cera nitrosoparafíni-
ca; sulfonatos ciclo-alifáticos, tales como los lauril-ci-
clohexil sulfonatos, ciclohexil sulfonatos mono- y poli-cero-
sos sustituidos y similares.

Será igualmente de ayuda para la comprensión y lle-
10. var a la práctica la invención si son identificados, algunos
de los materiales transportadores no volátiles que se pueden
incluir en las composiciones además de los agentes reductores
de viscosidad y mejoradores de la resistencia a la intemperie
orgánicas. Estos materiales están caracterizados generalmen-
15. te por tener un punto de ebullición superior a aproximadamen-
te 230°C y son solubles en los agentes dispersantes utiliza-
dos en la composición. Ejemplos de materiales transportadores
no volátiles que pueden ser utilizados comprenden los aceites
lubricantes obtenidos por cualquiera de los procedimientos de
20. refinación convencionales; aceite lubricante sintético, tal
como polímeros de propileno, polioxialcalenos, polioxipropi-
leno, ésteres de ácidos dicarboxílico, y ésteres de ácidos
de fósforo; aceites vegetales, tales como el aceite de maíz,
aceite de algodón, y aceite ricino; y aceites animales, tal
25. como el aceite o grasa de cerdo, y aceite de esperma.

Los carbonatos de metal alcalino térreo utilizados
en las composiciones de la invención son preferentemente car-
bonatos de calcio, magnesio, bario y estroncio, siendo la sal
de calcio la más preferida. La cantidad de carbonato en las
30. composiciones (basado en la porción no volátil de las mismas



que hierve por encima de los 230°C aproximadamente) está comprendida entre el 5 por ciento en peso aproximadamente y el 45 por ciento en peso aproximadamente.

En cuanto al método de incorporar los aditivos

5. reductores de viscosidad y mejoradores de la resistencia a la intemperie en las composiciones de la invención, he descubierto que el mismo se puede llevar a cabo incluyendo las ceras, ácidos, o sales metálicas en la mezcla o solución que, en el caso del procedimiento en dos fases, se hace reaccionar con un compuesto de hidrógeno activo para dar los productos de grasa deseados, o que, en el caso del procedimiento en una fase, calentada para convertir la mezcla en los productos de grasa deseados. Según una variante, se puede trabajar o mezclar físicamente los aditivos con las grasas
10. después de haber preparado las grasas para lograr una mezcla homogénea. Cuando se disuelve las grasas en un disolvente volátil para producir las composiciones inhibidoras de la herrumbre de la invención, se puede dispersar o disolver simplemente los aditivos en el sistema inhibidor de la
15. herrumbre.
20. herrumbre.

Se facilita los siguientes ejemplos para demostrar y clarificar más la invención. En los siguientes ejemplos, los porcentajes descritos de los componentes o reactivos se refieren en cada caso al tanto por ciento en peso de las composiciones totales.

- 25.

Ejemplo 1

Este ejemplo y el Ejemplo 2 ilustran la resistencia a la intemperie típicamente exhibida por las películas inhibidoras de la herrumbre obtenidas a partir de las composiciones inhibidoras de la herrumbre preparadas por un -

- 30.



procedimiento típico en dos fases anteriormente descrito.

- Se convirtió en grasa una dispersión coloidal de carbonato cálcico preparada por el proceso descrito en la patente estadounidense nº 3.150.088, a favor de Hunt y con-
5. teniendo aproximadamente 30 por ciento en peso de sulfonato cálcico, aproximadamente 43 por ciento en peso de diluyente de aceite pálido 100, y teniendo un número de base de ácido acético de 300 por reacción con 10 por ciento en peso de agua y 0,5 por ciento en peso de éter monometílico de etil-
10. lenglicol (metil Cellosolve) a 94°C durante aproximadamente 1 hora en una caldera para grasa comercial. Luego se eliminó los componentes volátiles de la composición por calentamiento a 182°C durante aproximadamente un período de hora y media. La penetración A. S. T. M., de la grasa resultante a
15. 77°C fué de aproximadamente 171.

- Se disolvió el producto de grasa descrito en un disolvente Stoddard, una mezcla de hidrocarburos que tiene una escala de ebullición comprendida entre 155°C y 218°C aproximadamente y un punto de inflamación en un recipiente de petróleo abierto de aproximadamente 41°C. La cantidad de disolvente Stoddard empleada en la solución fué de 70 por ciento en peso. Se sumergió un panel de acero en la composición
20. inhibidora de la herrumbre (que comprendía el producto de grasa disuelto en el disolvente Stoddard) para aplicar al
25. panel de acero una película, que, previa evaporación del disolvente, presentaba un espesor de aproximadamente 0,0226 mm.

- Con el fin de simular el sometimiento del panel de acero revestido a una exposición a la intemperie meridional durante un período prolongado de tiempo, se dispuso el panel en un aparato Atlas para producir clima artificial en
- 30.



- el que se creó una intemperie acelerada artificialmente. En esta prueba, se sometió el metal revestido a un "ciclo seco" de 102 minutos durante el cual se dirigió luz solar artificial intensa sobre el metal, siendo la temperatura de 74°C
5. aproximadamente y estando comprendida la humedad relativa entre 60 y 70 por ciento. Este ciclo seco fué seguido en el aparato para producir clima artificial por un "ciclo de lluvia" artificial que duró 18 minutos durante los cuales se pulverizó el panel de acero con agua mientras se dirigía luz solar artificial contra el panel. Se mantuvo la temperatura durante la pulverización a 60°C aproximadamente, y estando comprendida la humedad relativa entre el 80 y 100 por ciento. El aparato Atlas para producir clima artificial funcionó continuamente (24 horas al día) remitiendo alternativamente los ciclos
10. antes citados. La película de 0,0226 mm. depositada a partir de la composición inhibidora de la herrumbre preparada según se ha descrito en este ejemplo empezó a experimentar enyesamiento y emblanquecimiento después de llevar un día en el aparato de crear clima artificial, y el ataque por la herrum-
15. bre del panel de acero comenzó al cabo de los 5 días en el aparato de crear clima artificial.

Ejemplo 2

- De acuerdo con el proceso descrito en la Patente estadounidense de Hunt nº 3.150.088, se preparó una dispersión de sulfonato cálcico de alta basicidad del siguiente modo:
- 25.

- Se preparó una mezcla de ácido sulfónico oleosoluble (ácido que contenía aproximadamente 10 por ciento en peso de aceite hidrocarbonado además del ácido sulfónico), disolvente Stoddard, n-hexano, y una pequeña cantidad de una
- 30.



- mezcla de 70 por ciento en peso de agua y 30 por ciento en peso de metil Cellosolve. Se añadió a esta mezcla, a una temperatura de 30°C a 38°C en un período de 15 minutos, suficiente complejo de alcoholato cálcico carbonatado (del tipo
5. po descrito en la Patente estadounidense de Hunt nº 3.150.088 para neutralizar el ácido sulfónico. Se sobrepasó entonces la basicidad añadiendo concurrentemente, a una temperatura de 38 a 40°C, una cantidad de complejo de alcoholato cálcico carbonatado y una mezcla de agua y metil Cellosolve en una relación de 70:30 en peso. Se añadió la mezcla de agua/metil Cellosolve durante un período de 48 minutos, y se añadió el complejo durante un período de 60 minutos.

- Después de la adición concurrente de la mezcla de agua-metil Cellosolve y el complejo de alcoholato, se eliminó por destilación los disolventes de punto de ebullición inferior a 150°C, seguido de aproximadamente 15 minutos de rectificación con gas de bióxido de carbono a una temperatura de 150°C. La dispersión resultante contenía aproximadamente 30 por ciento en peso de sulfonato cálcico, 5 por ciento en peso de aceite hidrocarbonato no volátil, y 38,2 por ciento de disolvente Stoddard y exhibió un número de base acético de 308.

- Continuando con el procedimiento en dos fases para la preparación de la composición inhibidora de la herrumbre, se hizo reaccionar la dispersión descrita en el párrafo anterior con 10 por ciento en peso de agua y 1 por ciento en peso de metil Cellosolve a una temperatura de reflujo de aproximadamente 94°C en un mezclador de grasa de laboratorio durante un período de 1 hora. Luego se eliminó el agua y el alcohol de la mezcla por destilación. Se diluyó la grasa re-



- sultante con disolvente Stoddard adicional hasta obtener un producto tixotrópico flúido que contenía aproximadamente 70 por ciento en peso de disolvente Stoddard. Luego se sumergió un panel de acero en esta composición inhibidora
5. de la herrumbre, y se dejó evaporar el disolvente para dejar una capa o revestimiento pelicular residual sobre el panel, y de un espesor de 0,025 mm. Se sometió la película de 0,025 mm. presente sobre el panel de acero a la prueba en el aparato Atkas para crear clima artificial del modo
10. descrito anteriormente. Después de un período de 1 día, la película había empezado a experimentar el enyesamiento y emblanquecimiento y el panel de acero había empezado también a ser atacado por la herrumbre.

Ejemplo 3

15. Se hizo un esfuerzo para reducir la tendencia al enyesamiento, y mejor la resistencia a la intemperie, de las composiciones inhibidoras de la herrumbre preparadas por los procedimientos típicos en dos fases por incorporación a tales composiciones, de materiales que normalmente se suponía
20. mejorarían la estabilidad y resistencia a la intemperie de tales películas. Así pues, a una cantidad del producto de grasa preparado en el Ejemplo 1 antes citado se añadió 0,5 por ciento en peso de un material absorbente de los rayos ultravioleta comercialmente disponible y también 0,5 por
25. ciento en peso de un antioxidante comercialmente disponible (porcentajes en peso basados en la porción no volátil de la composición de grasa preparada en el Ejemplo 1). A continuación se incorporó este material en una solución de disolvente Stoddard al 70 por ciento en peso, y se aplicó a un
30. panel de acero por revestimiento por inmersión. Se depositó



- una película de un espesor de 0,023 mm. sobre el panel de acero. Cuando se sometió este panel revestido a la intemperie en el aparato Atlas para crear clima artificial bajo las condiciones descritas en el Ejemplo 1, la película empezó a romperse y experimentar enyesamiento y emblanquecimiento después de un período de un día en el aparato creador de clima artificial. Después de 5 días aproximadamente en el aparato creador de clima artificial, el panel de acero había empezado a ser atacado por la herrumbre.
- 5.
10. Ejemplo 4
- Se pensó que un material hidrofugante de aceite silícónico, incorporado en las composiciones inhibidoras de la herrumbre mejoraría la propiedad de resistencia a la intemperie de las películas derivadas del mismo. Para valorar esta posibilidad, se incorporó a la grasa preparada en el Ejemplo 1; 0,5 por ciento en peso, basado en los componentes no volátiles, de fluido silicónico Dow Corning 200 (100 centipoises a 25°C), y seguidamente se disolvió la mezcla resultante en 70 por ciento en peso de disolvente Stoddard. Se depositó una película de 0,02501 mm. de espesor de esta solución sobre una muestra de acero para pruebas y se sometió a la prueba en el aparato Atlas para crear clima artificial. Se observó el enyesamiento de la película después de un día en el aparato, y el ataque del acero por la herrumbre comenzó después de cinco días.
- 15.
- 20.
25. Ejemplo 5
- Utilizando el método en una fase de preparación anteriormente descrito, y descrito también con más detalle en la solicitud de Patente española nº 366.563, se preparó un producto que era un fluido tixotrópico de color tostado conteniendo 12 por ciento en peso de sulfonato cálcico, 17,3 por
- 30.



- por ciento en peso de aceite pálido 100, 60 por ciento en peso de disolvente Stoddard, y con un número de base acético de aproximadamente 120. A continuación se diluyó este producto con disolvente Stoddard a una concentración de disolvente de aproximadamente 77 por ciento. Se revistió por inmersión un panel de acero con la composición inhibidora de la herrumbre así preparada para depositar sobre el panel una película de un espesor de 0,024 mm. aproximadamente. Después de someterlo a la intemperie en el aparato Atlas para crear clima artificial, al cabo del primer día apareció el enyesamiento y emblanquecimiento de la película formada y el ataque del panel por la herrumbre comenzó aproximadamente el quinta día.
- 5.
- 10.

Ejemplo 6

15. Se calentó a 94°C aproximadamente la composición inhibidora de la herrumbre descrita en el Ejemplo 5. A este producto se añadió, en una mezcladora con grandes esfuerzos cortantes, 4 por ciento en peso de diestwarato de aluminio basado en la porción no volátil de la composición. Después de aproximadamente 25 minutos de agitación a gran velocidad, se refrigeró el producto a 23,8°C (temperatura ambiente) y se añadió suficiente disolvente Stoddard a la composición para ajustar el contenido de disolvente volátil total de la mezcla a aproximadamente 80 por ciento en peso. Luego se revistió por inmersión un panel de acero con la composición resultante y se depositó una película de un espesor de 0,022 mm. sobre el mismo después de la evaporación del disolvente volátil.
- 20.
- 25.

30. Luego se dispuso el panel revestido en el aparato de crear clima artificial y se sometió a los ciclos de clima



- anteriormente descritos. El enyesamiento y emblanquecimiento de la película comenzó a aparecer después de un período de dos días dentro del aparato de crear clima artificial y el ataque del panel por la herrumbre comenzó después de aproximadamente el sexto día. Resulta pues evidente que la adición de diestearato de aluminio a la composición inhibidora de la herrumbre preparada para el procedimiento en una fase según se ha descrito en el Ejemplo 5 mejoró notablemente la resistencia a la intemperie de las películas depositadas sobre el panel. La película tenía también mejores características de resistencia a la intemperie que las derivadas de las composiciones inhibidoras de la herrumbre actualmente conocidas preparadas por los procedimientos en dos fases.

Ejemplo 7

15. Se preparó una composición altamente básica para la protección contra la herrumbre del tipo descrito en el Ejemplo 5 por el procedimiento en una fase y se diluyó para dar una solución con 75 por ciento en peso de disolvente Stoddard. La composición resultante se echó en un matraz
20. de un litro y con tres cuellos, equipado con agitador, termómetro, condensador de reflujo y sifón de azeótropo. A continuación se añadió a la solución 5 por ciento en peso de ácido esteárico, basado en la porción no volátil de la composición. Se calentó la solución en reflujo durante un
25. período de aproximadamente 4 horas, y el agua producida en la reacción resultante fué eliminada por medio del sifón de azeótropo, y se añadió disolvente Stoddard para ajustar la composición de la solución a un contenido de disolvente Stoddard de aproximadamente 73,8 por ciento en peso. Se re-
30. vistió por inmersión un panel de acero con la composición



- resultante formando sobre el mismo una película desprovista de disolvente de un espesor de 0,0711 mm. aproximadamente. Después de someter el panel revestido al clima artificial del aparato Atlas, no se observó enyesamiento ni emblanquecimiento de la película durante un período de cuatro días.
- 5.

Ejemplo 8

- Se preparó una composición inhibidora de la herrumbre por un procedimiento en una fase para preparar un producto del tipo y composición descritos en el Ejemplo 5, a excepción de que 17,3 por ciento en peso de aceite pálido 100 fué reemplazado por 17,3 por ciento en peso de micro cera cruda teniendo un punto de goteo de 82,2°C, un contenido de aceite de aproximadamente 2 por ciento en peso, y una penetración de la aguja A. S. T. M., de 49 a 25°C. La composición resultante
10. era un fluido tixotropico de color tostado que contenía aproximadamente 12 por ciento en peso de sulfonato cálcico, 3,3 por ciento en peso de aceite pálido 100, 14 por ciento en peso de micro cera cruda y 60 por ciento en peso de disolvente Stoddard. La composición tenía un número de base acético de
15. aproximadamente 120. Se disolvió este producto en disolvente Stoddard para dar una composición con un contenido de disolvente de 72 por ciento en peso. La película depositada a partir de esta composición sobre un panel de acero revestido por inmersión tenía aproximadamente 0,0203 mm. de espesor. Después
20. de someter el panel al clima acelerado en el aparato Atlas para crear clima artificial, el enyesamiento y emblanquecimiento de la película comenzó a aparecer entre el tercero y cuarto día en el aparato de crear clima artificial, y se comenzó a - -
25. observar la aparición del ataque del panel por la herrumbre
30. al cabo de 12 días de exposición al ciclo climático.



Este ejemplo ilustra claramente que la sustitución de la cera por una porción importante del aceite diluyente no volátil convencionalmente empleado en la composición inhibidora de la herrumbre preparada por el procedimiento en una -

5. fase mejora considerablemente la característica de resistencia a la intemperie de las películas depositadas sobre los -
paneles de acero a partir de tal composición, y retrasa también grandemente la aparición de la herrumbre en tales paneles.

10.

Ejemplo 9

Se mezcló una composición inhibidora de la herrumbre preparada del modo descrito en el Ejemplo 8, pero antes de la fase de dilución con disolvente Stoddard para preparar la composición final, con 4 por ciento en peso de diestearato de aluminio, basado en el contenido no volátil de la composición.

15.

Se llevó a cabo la mezcla en una mezcladora con grandes esfuerzos contantes. A continuación se disolvió el producto resultante en disolvente Stoddard para dar una composición conteniendo 76 por ciento en peso de disolvente. Una película depositada

20.

a partir de esta composición sobre un panel de acero tenía un espesor de 0,0304 mm. Después de someterlo al clima acelerado en el aparato Atlas de crear clima artificial, la película no mostró señales de enyesamiento ni emblanquecimiento hasta después de siete días en el aparato de crear clima artificial, y

25.

el ataque por la herrumbre del panel no comenzó hasta después de haber sometido el panel al clima acelerado durante un período de diez días.

30.

Este ejemplo demuestra que la inclusión en la composición inhibidora de la herrumbre de una cantidad de micro cera relativamente importante reemplazando sensiblemente a la tota-



lidad del aceite diluyente no volátil normalmente utilizado), y una pequeña cantidad de sal de ácido carboxílico mejora notablemente la resistencia al enyesamiento y emblanqueamiento de las películas inhibidoras de la herrumbre derivadas de la composición y también mejora la resistencia a la herrumbre de los paneles metálicos revestidos con la composición.

Ejemplo 10

Se fabricó una composición inhibidora de la herrumbre por un procedimiento en el que el material de partida sometido a la reacción con el agua y metil Cellosolve era una dispersión de carbonato cálcico conteniendo 30 por ciento de sulfonato cálcico (agente dispersante) y aproximadamente 43 por ciento en peso de aceite pálido 100. Esta dispersión tenía un número de base acético de 300. El producto similar a la grasa de la reacción de la dispersión con agua y alcohol se disolvió en disolvente Stoddard para formar una composición conteniendo 90 por ciento en peso de disolvente. Se añadió a la composición inhibidora de la herrumbre resultante 10 por ciento en peso (basado en la porción no volátil de la composición) de una cera sintética vendida bajo el nombre de Acrawax C por Glyco Products Company, de Nueva York, y consistente en un derivado de ácido graso nitrogenado (octadecanamida). Se sumergió un panel de acero en el producto derivado por el procedimiento descrito antes de la adición al mismo de la cantidad final de disolvente Stoddard y el 10 por ciento de cera sintética. Se sumergió un panel de acero idéntico en el producto que comprendía la cera sintética. Después de dejar vaporizar los materiales volátiles para depositar una película delgada sobre cada uno de los paneles, ambos fueron



ensayados al tacto para comprobar la viscosidad. La película derivada de la composición conteniendo la cera sintética era sensiblemente menos pegajosa que la película derivada de la composición que no contenía cera.

5. Ejemplo 11

Se preparó un disolvente Stoddard conteniendo aproximadamente 0,8 por ciento en peso de estearato de aluminio y aproximadamente 4 por ciento en peso de estearato de magnesio.

10. Se preparó la solución por calentamiento del disolvente entre 80 y 100°C, y removiendo los jabones metálicos en el disolvente con fuerte agitación. Luego se añadió la solución de estearato metálico a una composición inhibidora de la herrumbre preparada generalmente tal como se ha descrito en
15. el Ejemplo 10, resultando unos productos que contenían 80 por ciento en peso de disolvente volátil (disolvente Stoddard) y que contenían 0,6 por ciento en peso de estearato de aluminio y 3,1 por ciento en peso de estearato de magnesio, ambos basados sobre el peso total de la porción no volátil del producto.
20. La comparación al tacto de una película depositada sobre un panel de acero a partir de esta composición con una película depositada a partir de una composición idéntica en todos los aspectos excepto en la inclusión de la solución en disolvente Stoddard de los diestearatos, indicó que la adición de los
25. estearatos metálicos a la composición inhibidora de la herrumbre redujo considerablemente la viscosidad detectable de las películas depositadas partiendo de tal composición.

Ejemplo 12

30. Se preparó una dispersión de carbonato cálcico por el procedimiento descrito en la patente estadounidense núm.



- 3.150.088 e idéntica a la descrita en el Ejemplo 1, a excepción de que prácticamente todo el aceite diluyente no volátil convencionalmente empleado en el procedimiento fué reemplazado por una cera microcristalina cruda que tenía las propiedades descritas en el Ejemplo 8. La dispersión altamente básica tenía un número de base acético de 300 y contenía 30 por ciento en peso de sulfonato cálcico, aproximadamente 8 por ciento en peso de aceite pálido 100 y aproximadamente 35 por ciento en peso de cera microcristalina.
- 5.
10. Se hizo reaccionar la dispersión con 10 por ciento en peso y 0,5 por ciento en peso de metil Cellosolve a 93,3°C durante 1 hora en una cãldera de grasa comercial. Luego se eliminó los componentes volátiles por calentamiento de la mezcla a 182,2°C durante un período de hora y media aproximadamente. Se disolvió la grasa resultante en 60 por ciento en peso aproximadamente de disolvente Stoddard para forma una composición inhibidora de la herrumbre.
- 15.
20. Luego se sumergió paneles de acero idénticos en la composición inhibidora de la herrumbre preparada en este ejemplo, y en una composición inhibidora de la herrumbre preparada por disolución de la grasa preparada en el Ejemplo 1 en 60 por ciento en peso aproximadamente de disolvente Stoddard. Al tacto, la película resultante de la composición derivada de la grasa conteniendo cera era notablemente menos pegajosa que
25. la película resultante de la composición que no contenía cera preparada a partir de la grasa obtenida en el Ejemplo 1.

Ejemplo 13

- Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 13 a excepción de que se utilizó una cera parafínica acabada que tenía un punto de fusión comprendido entre 50°C y 126°C
- 30.



y un contenido de aceite de menos de 0,25 por ciento en peso, en lugar de la cera microcristalina descrita. La película protectora derivada del producto de composición inhibidora de la herrumbre era sensiblemente menos viscosa que la derivada a partir de una solución de disolvente Stoddard equivalente del producto de grasa preparado en el Ejemplo 1.

De la presente descripción de la invención y de los ejemplos de trabajo citados, habrá quedado evidenciado que se obtiene una importante reducción de la viscosidad y una mejora en la resistencia a la intemperie por la inclusión de los aditivos descritos en las composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas conteniendo metal, altamente básicas, de acuerdo con la invención. Las ventajas que se derivan de la inclusión de estos aditivos se comprueban en las composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas fabricadas por diversos procedimientos, y conteniendo una gran gama de ingredientes.

Aunque se ha descrito detalladamente ciertas composiciones preferidas como composiciones ilustrativas o típicas dentro del marco de la invención, se sobreentiende que se puede efectuar variaciones y cambios en la calidad y cantidades de los componentes de las composiciones sin apartarse de los principios básicos de la invención. Se estima que los cambios de este tipo estarán comprendidos dentro del espíritu y alcance de la invención solamente limitados por las reivindicaciones anexas o equivalentes razonables de las mismas.



N O T A

La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: " PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COMPOSICIONES INHIBIDORAS DE LA HERRUMBRE Y GRASAS EN SUPERFICIES METALICAS", con Prioridad de la demanda de Patente en U. S. A. Serial nº 727.720, de fecha 8 de Mayo de 1968, según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, que comprende la conversión en grasa de una dispersión coloidal, que es mantenida durante un adecuado período de tiempo en una caldera para grasa comercial, eliminándose, mediante calentamiento a temperatura y en tiempo adecuado, los componentes volátiles de la composición, que posteriormente se disuelva en un disolvente, de tal modo que la superficie metálica así recubierta queda dotada de una película que, previa evaporación del disolvente presenta un espesor adecuado, teniendo la composición obtenida un punto de goteo superior a 259,9°C, una penetración A.S.T.M. a 25°C de menos de 400, y un número de base acético de por lo menos 50, y comprendiendo dicha composición de aproximadamente 5 por ciento en peso a 80 por ciento en peso aproximadamente de un agente dispersante óleosoluble; de aproximadamente 5 por ciento en peso a 45 por ciento en peso aproximadamente de un carbonato de metal alcalino térreo homogéneamente dispersado en dicha composición de materia, estando basado dicho porcentaje en peso de carbonato sobre la
20. porción no volátil de dicha composición que tiene un punto
- 25.
- 30.



de ebullición superior a 230°C; y una cantidad efectiva de un agente orgánico reductor de viscosidad y mejorador de la resistencia a la intemperie seleccionado del grupo consistente en ceras naturales y ceras sintéticas que tienen un punto de fusión comprendido entre aproximadamente 37,7°C y 148,8°C; ácidos carboxílicos que tienen un peso molecular de por lo menos 165, conteniendo por lo menos 10 átomos de carbono, y siendo sólidos a 37,7°C; sales metálicas de dichos ácidos; y mezclas de dichas ceras, ácidos y sales.

2ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según la reivindicación 1ª, en la que dicho agente dispersante oleosoluble es una sal metálica de un ácido sulfónico óleosoluble, y en la que dicho carbonato de metal alcalino térreo se selecciona del grupo consistente en carbonatos de magnesio, calcio, bario y estroncio.

3ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 2ª, en las que dicha composición está también caracterizada porque comprende por lo menos 20 por ciento en peso de un aceite diluyente no volátil.

4ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 2ª, en las que dicho agente orgánico reductor de la viscosidad y mejorador de la resistencia a la intemperie es una cera de petróleo.

5ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies



metálicas, según reivindicación 4ª, en el que la cera de petróleo es una cera microcristalina.

5. 6ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 2ª, en las que dichos ácidos carboxílicos contienen por lo menos 14 átomos de carbono y son solubles en dicho agente dispersante.

10. 7ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 2ª, en las que dicha composición contiene aproximadamente 40 por ciento en peso de una cera microcristalina y aproximadamente 4 por ciento en peso de diestearato de aluminio.

15. 8ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 2ª, en las que dicha composición de materia contiene por lo menos 0,5 por ciento en peso de un material seleccionado del grupo consistente en dichos ácidos carboxílicos y las sales de dichos ácidos carboxílicos como agente orgánico reductor de la viscosidad y mejorador de la resistencia a la intemperie.

20.

25. 9ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, en las que dicho carbonato de metal alcalino térreo es carbonato cálcico.

30. 10ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 3ª, en las que dicho aceite diluyente no volátil es un aceite lubricante mineral.

11ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones



inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 4ª, en las que dicha composición de materia contiene de 20 por ciento en peso aproximadamente a 50 por ciento en peso aproximadamente de cera.

5. 12ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 6ª, en las que las sales metálicas de dichos ácidos carboxílicos sostienen un metal seleccionado de los grupos IIA, IIB y IIIA de la Tabla periódica de los elementos.

10. 13ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 6ª, en las que dicha composición contiene de 1 por ciento en peso aproximadamente a 4 por ciento en peso aproximadamente de por lo menos uno de dichos ácidos carboxílicos.

15. 14ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 8ª y también caracterizado porque comprende un aceite diluyente no volátil que tiene un punto de ebullición inicial de por lo menos 230°C.

20. 15ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 14ª, en las que dicho agente orgánico reductor de la viscosidad y mejorador de la resistencia a la intemperie comprende una cera.

25. 16ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 15ª, en las que dicho agente orgánico reductor de la viscosidad y mejorador de la



resistencia a la intemperie es una mezcla conteniendo de 20 por ciento en peso aproximadamente a 50 por ciento en peso aproximadamente de cera microcristalina cruda y de 1 por ciento en peso aproximadamente a 4 por ciento en peso aproximadamente de por lo menos una de dichas sales metálicas.

17ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 15ª, en las que dicho agente dispersante es sulfonato cálcico.

18ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 17ª, en las que dicho aceite diluyente no volátil es un aceite lubricante mineral.

19ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicaciones 1ª y 18ª, en las que las sales metálicas de dicho agente orgánico reductor de la viscosidad y mejorador de la resistencia a la intemperie se seleccionan del grupo consistente en sales de aluminio, zinc, calcio, y bario de ácido esteárico, ácido palmítico, ácido tánico, ácido tetradecanólico y ácido oleico.

20ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones inhibidoras de la herrumbre y grasas en superficies metálicas, según reivindicación 1ª, que comprende de aproximadamente 20 por ciento en peso a 70 por ciento en peso aproximadamente de un disolvente hidrocarbonado volátil que tiene un punto de ebullición inicial inferior a 230°C, aproximadamente; y una composición viscosa de alto punto de fusión disuelta en dicho disolvente y consistente esencial-



- mente en: de aproximadamente 5 por ciento en peso a 80 por ciento en peso aproximadamente de un agente dispersante de sal sulfonato oleosoluble; de aproximadamente 5 por ciento en peso a 45 por ciento en peso de un carbonato de metal
5. alcalino térreo, estando basado dicho porcentaje en peso de carbonato sobre la porción no volátil de dicha composición viscosa que tiene un punto de ebullición superior a 230°C, aproximadamente y una cantidad efectiva de un agente orgánico reductor de la viscosidad y mejorador de la resistencia a la intemperie seleccionado del grupo consistente en
10. ceras naturales y ceras sintéticas; ácidos carboxílicos que tienen un peso molecular de por lo menos 165, conteniendo por lo menos 10 átomos de carbono, y siendo sólidos a 37,7°C; sales metálicas de dichos ácidos; y mezclas de dichas ceras,
15. ácidos y sales, siendo dichas ceras materiales termoplásticos orgánicos que tienen un punto de fusión comprendido entre aproximadamente 37,7°C y 148,8°C.

21.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COMPOSICIONES INHIBIDORAS DE LA HERRUMBRE Y GRASAS EN SUPERFICIES METÁLICAS.

20.

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de cuarenta y dos hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 de Mayo de 1969

CONTINENTAL OIL COMPANY
P. P. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jaquena