



CERTIFICADO DE ADICION

387042

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C09</u> <u>C23</u>
SUBCLASE <u>D</u> <u>F</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
Nº 366.974 POR: METODO PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CO-
RROSION DE SUPERFICIES METALICAS "

Solicitante: La Compañía norteamericana: CONTINENTAL OIL
COMPANY, con domicilio en 1000 South Pine
Street, PONCA CITY, Oklahoma (U. S. A.).

Inventor: Don Lynn Calloway Rogers.

POOR
QUALITY



Esta invención se relaciona con un método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas constituyendo una mejora o perfeccionamiento de la invención reivindicada en la Patente de Invención nº 366.974, de 8 de Mayo de 1969, de la que la presente solicitud es una Adición.

Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, cuyo método comprende: a) la aplicación a la superficie metálica de una composición que comprende (1) una proporción principal (por ejemplo, por lo menos un 75% en peso) de una composición grasa tixotrópica consistente esencialmente en un diluyente no volátil, un agente dispersante soluble en aceite y un carbonato metálico alcalino-térreo, y (2) una proporción menor (por ejemplo, del 0,1 al 25% en peso) de un polímero; y (b) la aplicación a la superficie metálica revestida de una pintura convencional. Un importante aspecto es el uso de la composición descrita en la fase (a) como revestimiento de imprimación.

Solicitudes relacionadas: Las siguientes solicitudes estadounidenses tienen el mismo concesionario que la presente núm. 727.719, depositada el 8 de Mayo de 1968, que se relaciona con un método de preparación de la composición grasa tixotrópica; nº 729.875, depositada el 8 de Mayo de 1968, que se relaciona con el uso de una composición grasa tixotrópica como imprimador para pinturas; las enseñanzas de estas solicitudes se explicarán más adelante con mayor detalle; y la nº 20.939, depositada el 16 de Mayo de 1970, y que se relaciona con composiciones grasas que comprenden una proporción principal de una composición grasa tixotrópica y una proporción menor de un polímero.

Fundamento: Es bien conocido el uso de revestimientos superficiales (por ejemplo pinturas) para proteger los metales contra la corrosión. Ordinariamente, la protección contra

125



- la corrosión se debe más al uso de imprimadores particulares que a la propia pintura. Aunque la mayoría de los revestimientos superficiales (incluyendo imprimadores) de la técnica anterior ofrecen un satisfactorio grado de protección, -
5. presentan la desventaja de que la superficie requiere un grado relativamente elevado de preparación antes de la aplicación del imprimador. El elevado costo de la mano de obra utilizada en la preparación de la superficie hace muy costoso - el trabajo total de revestimiento de la superficie metálica.
10. Es pues evidente que sería altamente deseable disponer de un imprimador que ofreciese una buena protección contra la corrosión, requiriendo al mismo tiempo sólo un grado mínimo de preparación de la superficie metálica antes de la aplicación. La solicitud número seriado 729.875, a la que
15. anteriormente se ha hecho referencia, indica el uso de una composición grasa tixotrópica como imprimador, que satisface estos requisitos. Mi invención proporciona una composición que produce unos resultados perfeccionados como imprimador. Expuesta brevemente, la composición de mi invención comprende
20. de (1) una proporción principal de una composición grasa tixotrópica y una proporción menor (por ejemplo, del 0,1 al 25% en peso) de un polímero dotado de ciertas características. El uso de tal composición como imprimador tiene por resultado una película más dura, más tenaz y menos adherente que con el uso de la composición de la solicitud número
25. seriado 729.875.

Técnica anterior

La técnica anterior más pertinente se considera la siguiente:

30. La Patente estadounidense nº 3.384.586 expone la



adición de una composición grasa tixotrópica a un polímero. Más específicamente, esta patente enseña una composición que comprende una proporción principal de un polímero y una proporción menor de la composición grasa tixotrópica.

- 5. La Patente estadounidense nº 3.372.114 indica que materiales gelificados, útiles como aditivos lubricantes en grasas, se preparan mediante contacto de (A) una solución en aceite mineral fluida de un complejo básico carbonado de un metal alcalino térreo y un ácido carboxílico o sulfónico orgánico, una sal del mismo o un éster carboxílico que contenga por lo menos 12 átomos de carbono alifáticos, caracterizándose el complejo por una relación metálica de 4:5 por lo menos, con (B) oxígeno a una temperatura de 150 a 300°C aproximadamente. Esta patente indica además que, en ciertos casos, el producto es una grasa y que pueden añadirse al mismo pequeñas cantidades de resinas hidrocarburos compatibles.

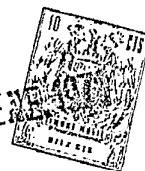
Ninguna de estas patentes contiene una indicación de que las composiciones explicadas en ellas pueden emplearse como imprimadores, para pinturas convencionales.

- 20. La solicitud nº seriado 729.875 se expone en la sección inmediatamente precedente.

Breve resumen de la invención

Resumiendo, la presente invención se relaciona con un método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, cuyo método comprende:

- 25. (a) la aplicación a la superficie metálica de una composición que comprende (1) una proporción principal (por lo menos un 75% en peso) de una composición grasa tixotrópica consistente esencialmente en un diluyente no volátil, un agente dispersante soluble en aceite y un carbonato metálico alcalino-térreo, y (2) una proporción menor (del 0,1 al
- 30.



5.

25% en peso) de un polímero, que preferiblemente presentará las siguientes propiedades: (i) un bajo grado de cristalinidad; (ii) un peso molecular del orden de 3.000 a 1 millón aproximadamente; y (iii) una elevada solubilidad en disolventes hidrocarburos predominantemente alifáticos;

(b) la aplicación a la superficie metálica revestida de una pintura convencional.

10.

Preferiblemente, la composición aplicada en la fase (a) deberá estar sustancialmente libre de disolventes volátiles antes de aplicar la pintura en la fase (b)."

15.

En otro aspecto, la presente invención se relaciona con un artículo metálico dotado de perfeccionada resistencia a la corrosión, cuyo artículo tiene su superficie externa revestida con la composición, anteriormente descrita, como capa imprimadora, y una pintura convencional como capa externa.

20.

En otro aspecto, la presente invención se relaciona con el uso de la composición anteriormente descrita, como revestimiento imprimador, cuando se usa conjuntamente con pinturas convencionales sobre cualquiera de las superficies normalmente revestidas con pinturas convencionales.

Descripción detallada

25.

La composición usada en mi invención comprende una proporción principal de una composición grasa tixotrópica y una proporción menor de un polímero dotado de ciertas propiedades.

3.

La composición grasa tixotrópica consta esencialmente de los siguientes materiales, en las proporciones indicadas:

387042

ES EN



Partes en peso

	<u>Adecuadas</u>	<u>Preferidas</u>
Diluyente no volátil (x)	2 - 80	20 - 70
Agente dispersante soluble en aceite (x)	5 - 55	6 - 35
5. Carbonato metálico alcalino-térreo (x)	1 - 45	5 - 30

(x)

La naturaleza específica de estos materiales se describirá más adelante en relación con la preparación de esta composición.

10.

La composición grasa tixotrópica presenta las siguientes propiedades:

Un número básico acético de 50 por lo menos y preferiblemente de 135 por lo menos.

15.

Un punto de solidificación, ASTM, de 248,8°C por lo menos.

No fluye a 98,8°C.

(x) Otra forma de indicar esta propiedad es la de

20.

que la composición no tiene viscosidad aparente (es decir, no puede medirse) a 98,8°C.

Para describir más detalladamente la naturaleza de la composición grasa tixotrópica, describiremos seguidamente métodos de preparación de la misma. Con ello, describiremos la naturaleza de los materiales presentes en la composición.

25.

Básicamente, existen dos métodos generales de preparación de la composición. El primer método se denomina simplemente método de "dos operaciones". De acuerdo con este método, se forma primeramente una dispersión coloidal de carbonato metálico alcalino-térreo. Luego se trata la dispersión preferiblemente con una pequeña proporción de agua



5. en presencia de otra pequeña proporción de alcohol. El segundo método se denomina simplemente método de "una operación". De acuerdo con este método, se forma una mezcla de agente dispersante soluble en aceite, diluyente no volátil, compuesto metálico alcalino-térreo, alcohol y agua. Después de tratar la mezcla con CO_2 , se separan los materiales volátiles por destilación. Primeramente se describirá con detalle el método de dos operaciones.

Método de preparación de dos operaciones

10. Materiales iniciales

15. El material de carga (o inicial) para este método de preparación de la composición grasa tixotrópica es una dispersión coloidal de un carbonato metálico alcalino-térreo en un diluyente adecuado y dotada de un número básico acético de 50 por lo menos. El término "metal alcalino-térreo", tal como aquí se emplea, se refiere sólo a los de este grupo que son más comúnmente disponibles, concretamente magnesio, calcio, estroncio y bario. De ellos, el calcio y el bario son más adecuados, siendo preferible el calcio.

20. Aunque hemos usado el término "carbonato" metálico alcalino-térreo, convendrá indicar que, aunque el carbonato es el anión predominante, pueden hallarse presentes pequeñas cantidades de otros aniones, por ejemplo hidróxido, óxido y alcóxido. Esto se debe al hecho de que muchos procedimientos de preparación de dispersiones de carbonatos metálicos alcalino-térreos preparan el carbonato mediante carbonación de un hidróxido, óxido o alcóxido metálicos alcalino-térreos.

25.2 Se conocen muchos procedimientos para preparar dispersiones coloidales de carbonatos metálicos alcalino-térreos.

30. Asimismo, se conocen varios procedimientos para preparar dis-



persiones coloidales de carbonatos metálicos alcalino-térreos, en los que el carbonato metálico se forma "in situ" en presencia del agente dispersante. Es característico de los productos preparados por el método "in situ" el que presente un tamaño de partícula uniforme y pequeño (concretamente de 0,25 micra o menos y ordinariamente de 0,10 micra o menos).

5.

Las siguientes patentes estadounidenses se relacionan con la preparación de dispersiones coloidales, en las que el compuesto metálico alcalino-térreo se forma "in situ":

10.

nº 3.150.089, de Mack W. Hunt, concedida el 22 de Septiembre de 1964 y titulada, "Agente aditivo conteniendo magnesio altamente básico"; nº 3.150.088, de Mack W. Hunt y colaboradores, concedida, el 22 de Septiembre de 1964 y titulada, "Agente aditivo conteniendo calcio altamente básico"; nº 2.956.018,

15.

de Robert L. Carlyle y colaboradores, concedida el 11 de Octubre de 1960 y titulada, "Composiciones orgánicas conteniendo metal y método de preparación de las mismas"; nº 2.937.991, de Robert L. Carlyle, concedida el 24 de Mayo de 1960 y titulada, "Método de dispersión de carbonato de calcio en un vehículo no-volátil"; y nº 2.895.913, de Robert L. Carlyle y colaboradores, concedida el 21 de Julio de 1959 y titulada, "Composiciones orgánicas conteniendo magnesio y método de preparación de las mismas".

20.

Las dispersiones coloidales que se usan como material inicial consisten esencialmente en un diluyente no volátil, un agente dispersante soluble en aceite y un carbonato metálico alcalino-térreo. Estos materiales se hallan presentes en las siguientes proporciones:

25.

Las dispersiones coloidales que se usan como material inicial consisten esencialmente en un diluyente no volátil, un agente dispersante soluble en aceite y un carbonato metálico alcalino-térreo. Estos materiales se hallan presentes en las siguientes proporciones:

30.



Partes en peso

	<u>Adecuadas</u>	<u>Preferidas</u>
Diluyente no volátil	2 - 80	20 - 70
Agente dispersante	5 - 55	6 - 35
5. Carbonato metálico alcalino- -terreo.	1 - 45	5 - 30

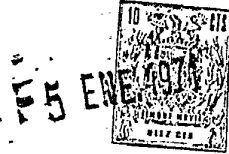
10. Además del diluyente no volátil, agente dispersante soluble en aceite y compuesto metálico básico, las dispersiones coloidales pueden contener proporciones menores del alcohol que se emplea en la fabricación de la dispersión coloidal y del producto intermedio que contiene metal, que puede emplearse en la fabricación de la dispersión coloidal.

15. En las dispersiones coloidales usadas como material inicial, son adecuados una amplia variedad de diluyentes no volátiles. El requisito principal deseado en el diluyente no volátil es el de que actúe como disolvente del agente dispersante usado. Ejemplos de diluyentes no volátiles -

20. que pueden emplearse, incluyen aceites lubricantes minerales obtenidos por cualquiera de los procedimientos de refinado - convencionales; aceites lubricantes sintéticos líquidos, aceites vegetales, tales como de maíz, de semilla de algodón y de ricino; aceites animales, tales como aceite de manteca de

25. cerdo y aceite de esperma; y ceras, tales como las de petróleo. De las ceras, son preferibles las microcristalinas. De los aceites de los ejemplos precedentes, son preferidos los aceites lubricantes minerales.

Debe indicarse que, cuando se usa una cera como diluyente no volátil, la dispersión coloidal es un sólido a temperatura ambiente.



5. Resultan adecuados una variedad de agentes dispersantes solubles en aceite en las dispersiones coloidales empleadas en la preparación del producto usado en mi invención. Ejemplos genéricos de adecuados agentes dispersantes incluyen ácidos sulfónicos solubles en aceite, ácidos carboxílicos y sus sales metálicas; los preferidos agentes dispersantes para preparar el producto graso usado en mi invención, son los ácidos sulfónicos y sulfonatos metálicos solubles en aceite.

10. El término "metálico", tal como se emplea en "sulfonatos metálicos", se refiere a los metales convencionalmente usados para preparar los sulfonatos metálicos comerciales. Estos incluyen sulfonatos metálicos en los que el metal es sodio, potasio, magnesio, calcio y bario. Los sulfonatos más adecuados son aquéllos en los que el metal es calcio o bario. Preferiblemente, el metal del sulfonato metálico es igual al del compuesto metálico básico.

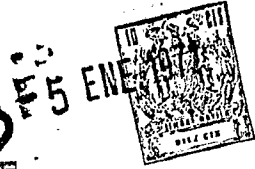
15. El término "sulfonatos solubles en aceite", tal como aquí se emplea, se refiere a los sulfonatos en los que la porción hidrocarburo de la molécula tiene un peso molecular del orden de 300 a 1.000 aproximadamente. Preferiblemente, este peso molecular será del orden de 370 a 700 aproximadamente. Estos sulfonatos solubles en aceite pueden ser sulfonatos sintéticos a los denominados sulfonatos de caoba o naturales. El término "sulfonatos de caoba" se considera perfectamente entendible, puesto que ha sido ampliamente descrito en la literatura. El término "sulfonatos sintéticos" se refiere a los sulfonatos derivados de materiales de sulfonación que se preparan sintéticamente. Los sulfonatos sintéticos incluyen sulfonatos alquílicos y sulfonatos alcaríli

20.

25.

30.

387042



Gravedad específica a 38°C	0,8649
Peso molecular medio	385
Porcentaje sulfonatable ASTM D-158 Engler:	88

5.	P.E.I.,	°C	341,6
	5	°C	361,1
	50	°C	379,4
	90	°C	404,4
	95	°C	412,7
	P.E.F.,	°C	414,9

Índice de refracción a 23°C	1,4900
-----------------------------	--------

Viscosidad a:

10.	-10°C, centipoises	2800
	20	280
	40	78
	80	18

Punto de anilina, °C	69
----------------------	----

Punto de vertido, °C	-31,6
----------------------	-------

15.

Un ejemplo de otro sulfonato alcarílico sintético soluble en aceite, que es particularmente útil para la preparación de dispersiones coloidales, es el sulfonato derivado de un material de sulfonación conocido por "alquilato dímero". El "alquilato dímero" tiene grupos alquilo de cadena ramificada, como el postdodecibenceno. Descrito brevemente,

20.

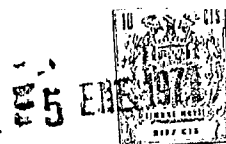
el alquilato dímero se prepara mediante las siguientes operaciones: (1) dimerización de un adecuado material de alimentación; tal como poligasolina "cat"; y (2) alquilación de un hidrocarburo aromático con el dímero formado en la operación (1). Preferiblemente, la operación de dimerización utiliza un lodo de alquilación Friedel-Crafts como catalizador. Este procedimiento y el resultante producto se describen en la patente estadounidense nº 3.410.925.

25.

30.

Un ejemplo de otro sulfonato alcarílico sintético so-

387042



5. luble en aceite, que es particularmente útil para la preparación de dispersiones coloidales, es el sulfonato derivado de un material de sulfonación al que me refiero por "residuos NAB". Los residuos NAB son predominantemente di-n-alcarilos, en los que los grupos alcarilos contienen de 8 a 18 átomos de carbono. Se distinguen principalmente de los anteriores materiales de sulfonación en que son de cadena recta y contienen una gran proporción de material disustituido. El procedimiento de preparación de estos materiales y el resultante

10. producto se describen en la solicitud nº seriado 521.794, depositada el 20 de enero de 1966 y que tiene el mismo concesionario de la presente solicitud. Otro procedimiento de preparación de un producto di-n-alcarilo se describe en la solicitud nº seriado 529.284, depositada el 23 de Febrero -

15. de 1966 y que tiene el mismo concesario de la presente solicitud.

Las mezclas de sulfonatos derivados del "alquilato dímero" y de los "residuos NAB" son adecuadas para la preparación de las composiciones grasas usadas en mi invención.

20. A fin de hacer más completa aun mi descripción, la patente estadounidense nº 3.410.925 y las solicitudes nºs. seriados 521.794 y 529.284 formarán parte de esta descripción.

25. Otros sulfonatos que pueden usarse en la dispersión coloidal empleada como material inicial, incluyen, por ejemplo, sulfonatos naftalénicos mono y poli-céreas sustituidos, sulfonatos dinonil-naftalénicos, sulfonatos difeniléteres, sulfonatos disulfuros naftalénicos, sulfonatos difenil-aminos, sulfonatos dicetil-diantrenos, sulfonatos dilauril-beta-

30. -naftoles, sulfonatos de dicapril-nitro-naftaleno, sulfonatos de ceras parafínicas insaturados, sulfonatos de ceras parafí-

387042

5 ENE



5. nicas hidroxi-sustituídos, sulfonatos tetramilenos, sulfonatos de ceras parafínicas mono- y poli-cloro-sustituídos, sulfonatos de ceras nitrosoparafínicas; sulfonatos ciclo-alifáticos, tales como sulfonatos lauril ciclohexílicos, sulfonatos ciclohexílicos mono- y poli-céreos sustituídos, etc.

Además, se entenderá que las sales metálicas de los anteriores sulfonatos pueden formarse "in situ" durante la preparación de la dispersión coloidal mediante neutralización del correspondiente ácido sulfónico.

10. Adecuados ácidos carboxílicos que pueden usarse en la preparación de la dispersión coloidal usada como material inicial, incluyen ácidos nafténicos, tales como los ácidos monocarboxílicos ciclohexanos sustituídos, los ácidos monocarboxílicos ciclohexanos sustituídos y los ácidos monocarboxílicos policíclicos alifáticos sustituídos que contienen por lo menos 15 átomos de carbono. Ejemplos específicos incluyen a los ácidos cetil-ciclohexano-carboxílicos, ácidos dioctil-ciclohexano-carboxílicos, ácidos dilauril-decahidronaftaleno y esteariloctahidro-indeno-carboxílicos y similares, así como

15. sus sales solubles en aceite. Adecuados ácidos grasos solubles en aceite son los que contienen por lo menos 8 átomos de carbono. Para producir la dispersión coloidal en forma líquida, yo prefiero ácidos grasos que sean líquidos a temperaturas ambientes, hasta de unos 15°C. Ejemplos específicos incluyen al ácido 2-etil-hexanoico, ácido pelargónico, ácido oleico, ácido palmitoleico, ácido linoleico y ácido ricinoleico. Las mezclas naturales de ácidos grasos predominantemente insaturados, tales como ácidos grasos de taloil, son particularmente adecuadas.

20. Además, se comprenderá que las sales metálicas de

387042

ES EN



los anteriores ácidos carboxílicos pueden formarse "in situ" durante la preparación de la dispersión coloidal mediante neutralización del correspondiente ácido carboxílico.

Condiciones del proceso (Método de dos operaciones)

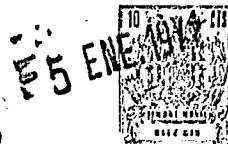
5. La composición grasa tixotrópica usada para preparar la composición de mi invención, puede prepararse tratando la dispersión coloidal con una pequeña proporción de agua en presencia de una pequeña proporción de un alcohol. Desde un punto de vista práctico, la proporción de agua que se use deberá ser por lo menos del 3% aproximadamente, y preferiblemente del 7% en peso, basado en la dispersión coloidal. Preferiblemente, la proporción de agua no deberá ser superior al 12% y de ordinario no superior al 20% en peso, basado en la dispersión coloidal (pueden usarse proporciones mayores, pero no deriva ninguna ventaja de ello. Asimismo, si puede tolerarse un tiempo de reacción extremadamente largo, podría usarse una proporción de agua inferior al 3%). Debe destacarse que he observado que el incremento de la proporción de agua del 4 ó 5% al 7 u 8% aproximadamente, proporciona un marcado incremento en el ritmo de reacción.

20. La proporción de alcohol que se use será del orden del 0,5 al 10% aproximadamente, y preferiblemente del 1 al 5% en peso, basado en la dispersión coloidal. Las citadas proporciones de alcohol incluyen al alcohol residual presente en la dispersión coloidal, que de ordinario varía entre el 0,5 y el 3% en peso aproximadamente.

25. Es evidente por lo que antecede que algunas dispersiones coloidales tienen suficiente alcohol residual para no requerirse alcohol adicional. A veces, el uso de alcohol adicional acelerará el ritmo de reacción. Asimismo, la proporción de alcohol requerida varía con el tipo de agente disper-

30.

387042

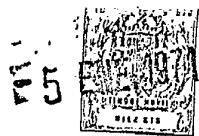


sante, en el sentido de que algunos agentes dispersantes requieren más alcohol que otros. Además, el alcohol que se añade no tiene que ser de la misma especie que el presente como alcohol residual.

5. Puede usarse una amplia variedad de alcoholes en la conversión de la dispersión coloidal a la composición grasa tixotrópica usada en mi invención. Ejemplos de adecuados alcoholes incluyen a los alcanoles C_1-C_{10} , los alcoholes monoéteres de glicol etilénico que contiene hasta 8 átomos de carbono y los alcoholes monoéteres de glicoles dietilénicos que contienen hasta 8 átomos de carbono. Preferiblemente, los alcoholes tienen puntos de ebullición aproximadamente iguales al del agua, por lo menos. Ejemplos de adecuados alcoholes incluyen al metanol, etanol, propanol, isobutanol, pentanol, 10. hexanol, octanol, decanol, 2-metoxi-etanol y 2-etoxi-etanol. De ellos, el isobutanol y el 2-metoxi-etanol son los preferidos. 15.

Como resulta evidente por la anterior exposición, un importante aspecto del procedimiento de preparación de la 20. composición grasa es el uso de una combinación de agua y un alcohol para efectuar una reacción de modificación. Por "reacción de modificación" se entiende el cambio de una dispersión coloidal clara y fluida a un material viscoso y adherente.

En la preparación de la composición, se aplica calor a la mezcla que contiene dispersión coloidal, agua, alcohol (y posiblemente disolvente volátil o aceite diluyente - 25. no volátil). El calor se aplica hasta que se produce la reacción de modificación, que se manifiesta por un rápido cambio en la viscosidad de la mezcla de reacción. La reacción de modificación tiene lugar a una temperatura ligeramente superior 30.



387042

a 76,6 °C. De ordinario, será suficiente una temperatura de 87,7 a 98,8 °C para que la reacción se complete rápidamente.

- 5. En la práctica del método de mi invención, es con frecuencia conveniente usar una solución de la composición en un disolvente volátil. Cuando la composición ha de usarse de este modo, es con frecuencia conveniente preparar la composición grasa tixotrópica en presencia del disolvente volátil. Luego se añade el polímero a la solución. Cuando la "reacción de modificación" se realiza en presencia del disolvente volátil, la producción de la reacción es todavía visible, en el sentido de que la viscosidad cambia y la solución pasa de ser brillante y clara a turbia. La temperatura empleada y la proporción total de calor usada no son críticas en el método de dos operaciones.

Método de preparación en una operación

Materiales iniciales

- 20. La naturaleza y proporciones de los materiales iniciales que se usan para preparar la composición grasa tixotrópica empleada en las composiciones de nuestra invención, se muestran en la siguiente tabla:

-

-

-

-

-

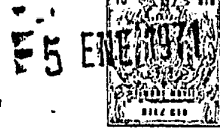
-

-

-

-

-



Partes en peso

<u>Material</u>	<u>Adecuadas</u>	<u>Preferidas</u>
Diluyente no volátil	2 - 80	5 - 30
Agente dispersante	2 - 65	5 - 35
5. Metal alcalino-térreo (presente como complejo de carbonato metálico alcalino-térreo)	2 - 40	10 - 30
Agua	1 - 6	2 - 4
Alcohol	10 - 40	20 - 30
Disolvente volátil (discrecional ^(x))	0 - 60	25 - 55

10.

(x)

Anteriormente, al exponer las condiciones del proceso para el método de una operación, indicaba que un disolvente volátil, que con frecuencia se usa en la aplicación de la composición grasa, puede hallarse presente durante la preparación. Sin embargo, preferiblemente, en el método de dos operaciones, la composición grasa se prepara primero y se disuelve en el disolvente volátil. En el método de una operación no hay ventaja alguna en preparar primero la composición grasa y disolverla luego. En vista de ello, la presencia del disolvente volátil durante la preparación de la composición es cuestión de selección que depende de otros factores. Seguidamente se describe la naturaleza del disolvente volátil.

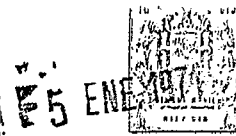
15.

20.

25.

Debe destacarse que los valores anteriormente indicados son exclusivamente aplicables al proceso de una operación de preparación de la composición grasa. Los valores difieren de los indicados más adelante para la composición grasa de por sí, debido principalmente a la inclusión de materiales volátiles. Por esta razón, los valores se exponen

387042



únicamente para ilustrar el proceso. Como quiera que los valores anteriormente señalados difieren de los expuestos para la composición grasa de por sí, mi invención se limita solamente a los valores expuestos para la composición.

5. Adecuados y preferidos diluente no volátil, agente dispersante y metal alcalino-térreo son iguales a los descritos anteriormente en relación con el método de dos operaciones.

10. En el proceso se usa un carbonato metálico alcalino-térreo que se forma "in situ". En la formación del carbonato metálico alcalino-térreo se prepara una mezcla de compuesto básico metálico alcalino-térreo seleccionado entre el grupo consistente en óxidos, hidróxidos y alcoholatos, agente dispersante, diluente no volátil y alcohol. Luego se trata

25. la mezcla con CO₂ para formar el carbonato. Como variante y preferiblemente, el carbonato metálico alcalino-térreo se forma añadiendo una suspensión alcohólica del compuesto básico metálico alcalino-térreo a una mezcla de los otros materiales. Luego se trata la mezcla total con CO₂ para formar el carbonato.

20. Adecuados alcoholes a utilizar en el proceso de una operación, incluyen alcanos C₁-C₁₀, los alcoholes monoéteres de glicol etilénicos que contiene hasta 8 átomos de carbono y los alcoholes monoéteres de glicol dietilénico que contiene hasta 8 átomos de carbono. Ejemplos de adecuados alcoholes incluyen al metanol, etanol, propanol, isobutanol, pentanol, hexanol, octanol, decanol, 2-metoxi-etanol y 2-etoxi-etanol. Los alcoholes preferidos son los alcanos C₁-C₁₀, siendo más preferidos los alcanos C₁-C₃.

30.



Condiciones del proceso

5. En la realización del método de una operación, se mezclan íntimamente como preparación a la carbonación, el agente dispersante soluble en aceite (ya sea preformado o bien formado "in situ"), diluyente no volátil y suspensión de compuesto básico metálico alcalino-térreo y alcohol. El componente acuoso de la mezcla puede añadirse en cualquier momento anterior a la operación final de calentamiento controlado, pudiendo añadirse en momentos diferentes en dos o más incrementos, si se desea. Lo mismo puede decirse de cualquier alcohol que se añada además del introducido con la suspensión. Sin embargo, en el caso del agua, es preferible añadir toda la cantidad de la misma al comienzo y antes de la carbonación, puesto que parecen obtenerse productos mas espesos cuando se sigue este procedimiento.

10. En la realización de la carbonación de la mezcla para formar el carbonato, han de introducirse aproximadamente 1,5 moles de dióxido de carbono en la mezcla por cada mol de metal alcalino-térreo presente. Además, el gas necesario para completar la carbonación (como queda descrito) ha de introducirse en la mezcla en unos 90 minutos a fin de obtener el producto graso de elevada viscosidad buscado, siendo preferible que esta cantidad se introduzca a un ritmo suficiente para conseguir el completamiento de la carbonación y formación del complejo en 20 a 40 minutos.

15. El dióxido de carbono requerido puede introducirse en la mezcla insuflando o burbujeando el gas a través de ella o sumergiendo en la misma hielo seco. La reacción es exotérmica y su avance puede seguirse mediante observación del cambio de temperatura de la mezcla en reacción. Es preferible mantener la temperatura por debajo de unos 50°C du--



rante la carbonación.

Al completarse ésta, se somete a una operación de calentamiento controlado la mezcla, que entonces contiene el agente dispersante soluble en aceite, el material vehículo no volátil y el carbonato metálico alcalino-térreo resultante de la carbonación. Entre el procedimiento de carbonación y la operación de calentamiento, puede añadirse agua y/o alcohol a la mezcla, al objeto de llevar el contenido total de estos dos componentes en la misma al valor que se ha descrito anteriormente como requisitos de operación a este respecto. La operación de calentamiento con que se concluye el método de una operación es muy importante y la manera en que se realiza determina el que se produzcan las deseadas composiciones grasas de elevada consistencia y baja penetración o se forme una dispersión fluida del tipo general descrito en las patentes estadounidenses n^os. 2.956.018 y 2.861.951, de Carlyle, y también en las patentes estadounidenses n^os. 3.150.088 y 3.027.325, de McMillen.

En la operación de calentamiento final del proceso, se persiguen dos objetivos con el calentamiento. En primer lugar, los disolventes ligeros han de separarse de la mezcla, a excepción tal vez de pequeñas proporciones de agua y alcohol y de material vehículo hidrocarburo ligero que se desee permanezca en el producto final al objeto de acentuar la facilidad de tratamiento. Así, el calentamiento separará sustancialmente todo el alcohol y el agua que no hayan sido consumidos en la reacción de producción de la grasa y cualesquiera disolventes hidrocarburos muy ligeros, tales como hexano, que hayan sido incorporados en la mezcla al objeto de facilitar la carbonación del compuesto básico metálico alcalino-



E5 EN 1974

-térreo.

La segunda finalidad del calentamiento es suministrar el calor de reacción necesario para efectuar la conversión de la mezcla a una composición grasa de elevada consistencia.

Para describir los parámetros específicos críticos en el calentamiento de la mezcla heterogénea que existe después de la carbonación para formar las composiciones grasas descritas, es necesario que la mezcla se caliente a una temperatura superior a unos 50°C.

Después de alcanzar la temperatura umbral de unos 50°C para efectuar la reacción de conversión, es deseable incrementar luego gradualmente la temperatura de la mezcla de reacción por encima de 100°C y preferiblemente a unos 160°C al final. Esto obedece a que el agua presente en la mezcla comienza a separarse o destilar a 100°C y el tiempo total de tratamiento resulta inaceptablemente largo cuando no se alcanzan temperaturas superiores a este nivel durante la operación de calentamiento final. Por otra parte, es crítico para la formación de los deseados productos grasos que la zona de temperaturas de 50 a 100°C no sea recorrida con excesiva rapidez. El efecto del incremento de la temperatura de la mezcla a un ritmo excesivo es la retirada de una cantidad excesiva de agua de la mezcla antes de que haya tenido oportunidad de entrar en la reacción necesaria para convertir la mezcla en grasa. Se deduce de esto que cuanto mayor sea la cantidad de agua presente en la mezcla dentro del valor efectivo de contenido acuoso anteriormente descrito, más elevado puede ser el ritmo con que se aumenta la temperatura desde 50 a 100°C.



5.

10.

15.

20.

25.

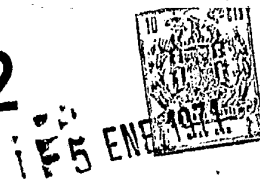
30.

Existe una relación definida entre la proporción de agua en la mezcla calentada y el tiempo requerido para recorrer la zona de temperaturas de 50 a 100°C. Por ejemplo, cuando se halla presente en la mezcla la cantidad efectiva mínima de agua al comienzo de la operación de calentamiento final (es decir, 0,25 mol de agua por mol de metal alcalino-térreo sobrebásico presente), el tiempo en que ha de mantenerse la mezcla entre 50 y 100°C es por lo menos de 4,5 horas. Este periodo de tiempo disminuye de manera aceptablemente regular y uniforme al incrementarse la cantidad de agua presente en la mezcla respecto a la cantidad o proporción de metal alcalino-térreo presente. Así, cuando se alcanza un nivel acuoso de 2,5 moles de agua aproximadamente por mol de metal alcalino-térreo, se requiere un periodo de tiempo de sólo unos 45 minutos en los valores de temperatura de 50 a 100°C para efectuar la deseada conversión al producto -graso. A este nivel acuoso y otros superiores, el tiempo necesario para efectuar la deseada conversión desciende muy marcadamente, de manera que la mezcla de reacción puede calentarse de 50 a 100°C a un ritmo tan rápido como se desee. Esta relación entre el tiempo de transición para elevar la temperatura de la masa de reacción de 50 a 100°C en casos en los que el contenido acuoso de la mezcla de reacción es del orden de 0,25 mol aproximadamente de agua por mol de metal alcalino-térreo (presente en una capacidad sobrebásica) a 2,5 moles -aproximadamente de agua por mol del metal, puede determinarse aproximadamente por la expresión:

$$t = 0,75 + 1,7 \times (2,5 - m)$$

en la que t es igual al tiempo en horas en que ha de mantenerse la mezcla al nivel de temperaturas comprendidas entre

387042



50 y 100°C y m es el número de moles de agua presentes en la mezcla, por mol de metal alcalino-térreo presente en la misma, en una capacidad sobrebásica.

5. Cuando la mezcla de reacción se calienta con excesiva rapidez por encima de 100°C, el agua parece separarse de la mezcla con excesiva rapidez para permitir el completamiento de la reacción. Entonces el resultado es la formación de una dispersión homogénea de carbonato metálico alcalino-térreo que es muy fluida y similar a los aditivos de aceites lubricantes que se obtienen por los procedimientos descritos en las patentes estadounidenses N^os. 2.956.018 y 2.861.951, de Carlyle, y también en la patente de igual nacionalidad número 3.150.088, de Hunt.

10. La formación del deseado producto graso queda claramente evidenciada por el marcado y rápido cambio en las propiedades físicas observables de la mezcla. El cambio más notable se produce quizá en la viscosidad de la mezcla, que aumenta rápidamente al producirse la conversión al producto graso. Este producto es adherente y opaco y macroscópicamente homogéneo. Es altamente básico en términos de su número básico acético (este término es bien conocido en la técnica, habiéndose descrito en la patente estadounidense número 3.150.088).

15. Como la mezcla inicial experimenta una conversión o modificación al dar el producto graso, con frecuencia será deseable añadir un disolvente volátil a aquélla al objeto de mantener su viscosidad dentro de un valor controlable.

20. En la operación de calentamiento, no es necesario separar todo el agua y alcohol de la mezcla, particularmente cuando el producto ha de usarse como inhibidor de moho.

30.

387042



Se comprenderá que el método de una operación en la preparación de la composición grasa no forma parte de mi invención. Este método se describe y reivindica en la solicitud número seriado 727.719, depositada el 8 de Mayo de 5. 1968.

El polímero

10. El término "polímero", aquí empleado, incluye ciertos copolímeros que satisfacen los requisitos especificados. Adecuados polímeros a utilizar en nuestra invención presentan las siguientes propiedades: (a) un bajo grado de cristalinidad, concretamente inferior al 50% y preferiblemente inferior al 25%; (b) un peso molecular del orden de 3.000 a 1 millón aproximadamente; y (c) una elevada solubilidad en disolventes hidrocarburos predominantemente alifáticos, tales como hexano, 15. n-decano, disolventes Stoddard, queroseno y aceites lubricantes de petróleo. Los polímeros que satisfacen la descripción anteriormente ofrecida se denominan con frecuencia atácticos o amorfos.

20. Ejemplos de adecuados tipos de polímeros incluyen polietileno de bajo peso molecular o baja densidad, polipropileno amorfo, poliisobutileno, politerpenos; copolímeros de los anteriores con monómeros de vinilo, tales como cloruro de vinilo, y ésteres vinilos, tales como acetato de vinilo; ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos.

25. Ejemplos específicos de adecuados polímeros incluyen los siguientes:

30.

5 ENE. 1978



<u>Proveedor</u>	<u>Nombre comercial</u>	<u>Tipo de polímero</u>
Dow	Zetafax	Copolímero de etileno-acrilato isobutílico.
DuPont	Elvax	Copolímero de etileno-acetato de vinilo.
5. DuPont	Alathón	Poliétileno de bajo peso molecular.
Eastman	Eastobond	Adhesivo fundido caliente poli-olefínico.
Eastman	Epolene	Poliétilenos de bajo peso molecular y polipropilenos amorfos.
Goodyear	"Wing Tack"	Politerpeno.
10. Neville	Nevillac	Resina de cumarona-indeno modificada con fenol.
Rohm and Haas	Acryloid	Metacrilato polimetílico.
Kenrich	Kenflex	Resina termoplástica sintética de condensación de aromáticos de elevada ebullición con formaldehído.

15.

Polímeros particularmente adecuados incluyen a los politerpenos, polipropilenos amorfos, poliolefinas, copolímeros de etileno-acrilato isobutílico y copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Polímeros preferidos son los politerpenos, polipropilenos amorfos, poliétilenos de bajo peso molecular y copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

20.

Proporciones relativas de polímero y composición grasa tixotrópica en nuestra composición

25.

	<u>Partes en peso</u>	
	<u>Polímero</u>	<u>Composición tixotrópica</u>
Adecuadas	0,1 - 25	75 - 99,9
Preferidas	0,2 - 10	90 - 99,8



Preparación de una mezcla de polímero y composición grasa tixotrópica

5.

No se requiere ninguna técnica particular para preparar la mezcla de polímero y composición grasa tixotrópica. Esto es particularmente cierto por cuanto que de ordinario la proporción de polímero empleada es relativamente pequeña. Después de añadir la requerida proporción de polímero a la composición grasa tixotrópica, preferiblemente de manera lenta y en proporciones incrementadas, se agita suficientemente la mezcla para proporcionar una composición homogénea.

10.

Aplicación de la composición a superficies metálicas

15.

La composición usada en mi invención puede aplicarse como tal a la superficie metálica, de ordinario a brocha. Preferiblemente, la composición se diluye en un disolvente volátil para su aplicación a la superficie. El uso de un disolvente volátil proporciona una película más uniforme sobre la superficie metálica y permite el uso de un pulverizador. Este último puede reducir sustancialmente el costo de aplicación de la composición.

20.

25.

La naturaleza del disolvente volátil usado no constituye ningún aspecto destacado de mi invención, suponiéndose que los expertos en la materia, con cierta experimentación, pueden determinar fácilmente los disolventes adecuados. Ejemplos de éstos incluyen disolventes de hidrocarburos volátiles, tales como el disolvente Stoddard, queroseno, nafta de petróleo y similares. Asimismo, son adecuados ciertos clorohidrocarburos no inflamables. Por razones de seguridad, es preferible usar disolventes que tengan un punto de deflagración de 37,7 °C por lo menos e incluso superior. La proporción

30.

387042



de disolvente depende del particular método de aplicación. De ordinario, una proporción adecuada de disolvente es del orden del 40 al 90% en peso aproximadamente. Preferiblemente, será del 50 al 80% en peso.

5. La composición de mi invención puede usarse como imprimador sobre cualquier tipo de superficie metálica que haya de revestirse con una pintura convencional. Preferiblemente, se usa sobre metales sometidos a una intensa corrosión, tales como los metales ferrosos.

10. Una particular ventaja de la composición usada en mi invención es la de que la superficie metálica requiere poca o ninguna preparación antes de la aplicación. Muchos imprimadores requieren una limpieza meticulosa en la superficie (por ejemplo mediante limpieza química o chorro de arena aplicados a metal blanco) antes de la aplicación. En
15. contraste, la composición usada en mi invención, cuando se aplica a superficies enmohecidas, produce una película satisfactoria. Ordinariamente, la superficie se trata con moderación, por ejemplo mediante raspado o cepillado suficientes para eliminar las escamas sueltas antes de la aplicación
20. de la composición grasa.

La cantidad de composición aplicada puede determinarse fácilmente por los expertos en la materia. Una película más gruesa proporciona ordinariamente una mejor protección, pero evidentemente es más costosa. Una película que
25. tenga un espesor de 0,0634 mm aproximadamente, ha resultado ser óptima respecto a rendimiento y economía.

La composición deberá estar sustancialmente libre de disolvente antes de aplicar la pintura convencional. Ordinariamente, la composición está libre de disolvente a las
30.



18-72 horas.

Pinturas adecuadas

5. Se han aplicado satisfactoriamente una variedad de pinturas convencionales sobre la composición usada en mi invención. Ejemplos de adecuadas pinturas, de tipo genérico incluyen las siguientes: epoxilo curado con amina, (2 componentes), epoxilo curado con poliamida, uretano (2 componentes), esmalte alquídico, esmalte fenólico, emulsión acuosa acrílica y vinilos (basados en disolventes o emulsiones).

10. Sabiendo que la composición aquí descrita es satisfactoria como imprimador para pinturas convencionales, cualquier experto en la materia puede seleccionar fácilmente una pintura adecuada para la superficie exterior. Análogamente, la selección de una pintura que proporcione resultados óptimos puede realizarse fácilmente.

Ventajas de mi invención

20. Como se indica anteriormente, una ventaja principal del uso de la composición como imprimador es la de que la superficie metálica requiere poca o ninguna preparación antes de revestirse con la composición.

En segundo lugar, el uso de la composición como imprimador proporciona una mejorada resistencia a la corrosión en las superficies metálicas.

25. En tercer lugar, el uso de la composición como imprimador permite un incremento en el espesor de una película de una sola capa, particularmente con pinturas alquídicas.

30. En cuarto lugar, el uso de la composición como imprimador tiene por resultado una película más dura, tenaz y



15 ENE 1977

menos adherente que con el uso de la composición de la solicitud número seriado 729.875 como imprimador.

5. Para describir la naturaleza de la presente invención con mayor claridad aún, se ofrecen los siguientes ejemplos ilustrativos. Se comprenderá que la invención no se limita a las condiciones o detalles específicos expuestos en tales ejemplos, salvo cuando tales limitaciones se especifiquen en las adjuntas reivindicaciones. Salvo indicación en contrario, todas las partes señaladas son en peso.

10. Ejemplo 1.

Este ejemplo ilustra la reducción de adherencia de la composición grasa tixotrópica con polímero, en comparación con dicha composición por sí sola.

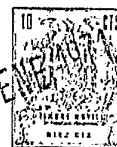
15. Esta composición se preparó usando el método de una operación anteriormente descrito.

20. La solución de ácido sulfónico empleada contenía un 27% en peso de ácidos sulfónicos mezclados, un 60% en peso de n-hexano y un 13% en peso de aceite mineral no volátil (aceite pálido). Los ácidos sulfónicos mezclados contenían un 70% en peso de ácidos sulfónicos solubles en aceite derivados del "alquilato dímero" y un 30% en peso de ácidos sulfónicos solubles en aceite derivados de residuos "NAB". Tanto el "alquilato dímero" como los residuos "NAB" han sido descritos anteriormente.

25. Se añadieron los siguientes materiales a un matraz de 12 litros: 2.000 partes de disolvente Stoddard, 15 partes de agua y 1.582 partes de solución de ácido sulfónico.

30. A la mezcla anterior se añadió una suspensión de lo siguiente: 345 partes de $(HO)_2Ca$ y 1.587 partes de metanol.

387042



5. Mientras se agitaba la resultante mezcla, se insufló con CO₂. Usando un gran medidor de flujo, con una lectura de 10 (aproximadamente 9.250 cm³/minuto), se insufló con CO₂ hasta que la temperatura alcanzó el máximo. Luego se redujo el ritmo de insuflado hasta una lectura del medidor de 5, continuándose durante 15 minutos. Los datos sobre tiempo-temperatura para el insuflado de CO₂ fueron los siguientes:

10.	Comienzo CO ₂	- 28°C.
	Después de 5 minutos	- 36°C.
	Después de 10 minutos	- 48°C.
	Después de 11 minutos	- 49°C.
	Después de 12 minutos	- 51°C. (máxima)
15.	Después de la temperatura máxima	
	5 minutos	- 44°C.
	10 minutos	- 40°C.
	15 minutos	- 36°C.

20. Luego se calentó la mezcla carbonada a temperatura de reflujo (67°C) y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos.

25. Se enfrió la mezcla carbonada a unos 55°C, tras lo cual se añadieron 140 partes de agua durante un periodo de 15 minutos.

La resultante mezcla se calentó a temperatura de reflujo y se mantuvo a tal temperatura durante 15 minutos. Se calentó luego lentamente la mezcla a una temperatura de 160°C para separar los disolventes de inferior ebullición. La obtención de producto fue de 2.720 partes.



Al producto se añadieron 700 partes de disolvente Stoddard para obtener el producto final en 3.420 partes.

Este producto final presentaba la siguiente composición: 12,12% de sulfonato cálcico, 12,2% de carbonato cálcico (x), 9,1% de aceite pálido 100 y 66,5% de disolvente Stoddard.

(x) Número básico acético = ~ 137 .

Se añadieron varios polímeros al producto con una concentración del 1 al 5% en peso, basado en el contenido no volátil. Se obtuvo el mezclado del polímero y el producto graso tixotrópico añadiendo el primero al producto calentado (80 a 150°C), anteriormente descrito, y agitando hasta que se disolvió todo el polímero. La naturaleza de los diversos polímeros usados se muestra en la Tabla I.

Para evaluar la adherencia de las diversas composiciones (composición grasa tixotrópica más polímero), se aplicó una solución de las mismas a paneles de acero "Q". Tras la evaporación del disolvente volátil, se formó sobre los paneles una película de la composición (composición grasa tixotrópica más polímero). Se evaluó la adherencia de las películas de las diversas composiciones con una máquina Instron usando el siguiente procedimiento. Se descendió sobre la superficie de un panel revestido un émbolo de latón de 12,7 mm de diámetro y de 243,5 g de peso, dejándose reposar sobre el panel durante unos 30 segundos. Luego se levantó el émbolo del panel. Una superficie sin ninguna adherencia requeriría una fuerza de 243,5 g para levantar la placa de latón de la superficie. El grado de fuerza requerido, superior a 243,5 g, para levantar el peso de latón constituyó una medida de la adherencia de la superficie revestida.



La naturaleza de los polímeros ensayados y los datos sobre el exceso de fuerza se muestran en la tabla I.



Medición de adherencia de revestimientos por el ensayo Instron

<u>Composición</u>	<u>Espesor de la película, milésimas de milímetro</u>	<u>Exceso de fuerza, g (x)</u>
5. Composición grasa tixotrópica solamente (CGT)	0,185	72,4±13
TGC + 5% "Nevillac" 10 (1)	0,185	38,7±12
TGC + 5% "Eastobond" M-3 (2)	0,063	27,3±10
TGC + 5% "Acryloid" 917 (3)	0,063	54,8±9
TGC + 5% "Kenflex" A (4)	0,0507	5,8±1
10. TGC + 5% "Epolene" D-11 (5)	0,1168	14,3±3
TGC + 5% "Zetafax" 1278 (6)	0,0863	6,5±1
TGC + 5% "Zetafax" 1275 (6)	0,134	10,9±3
TGC + 2% "Epolene" C-16 (7)	0,0609	16,7±6

15.

(x)

Unos valores inferiores indican un rendimiento perfeccionado.

(1) Resina de indeno-cumarona modificada con fenol, de la Neville Chemical Company.

20.

(2) Resina adhesiva fundida caliente de base poliolefínica, de la Eastman Chemical Products, Inc.

(3) Metacrilato polimetílico de Rohm and Haas Company.

(4) Resina termoplástica sintética de la condensación de aromáticos de elevada ebullición con formaldehído, de Henrich Petrochemicals, Inc.

25.

(5) Polipropileno amorfo de la Eastman Chemical Products, Inc.

(6) Copolímero de etileno-acrilato isobutílico de la Dow Chemical Co.

(7) Poliolefina de bajo peso molecular, de la Eastman Chemical Products, Inc.

**POOR
QUALITY**

387042



Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el perfeccionado rendimiento mecánico de una pintura convencional sobre la composición de mi invención, en comparación con la composición de la solicitud número seriado 729.875.

5.

Se ensayaron las siguientes composiciones:

A - la composición de la solicitud número seriado 729.875.

10.

B - la composición grasa tixotrópica del Ejemplo 1, similar a la A, pero conteniendo menos aceite diluyente no volátil.

C - Composición B más un 3% de "Epolene" C-16.

D - la composición B más un 5% de "Eastobond" M-5W (polipropileno amorfo).

15.

Se aplicaron películas de estas composiciones sobre paneles de acero dulce "Q" de 101,6 x 203 mm. Los paneles revestidos se pintaron con un esmalte alquídico blanco convencional. Se observó que los revestimientos de las composiciones C y D aceptaban la capa superior de pintura más fácilmente y cubrían más lisamente que los revestimientos de las composiciones A y B. La capa superior de esmalte alquídico se secó al cabo de 24 horas sobre todas las composiciones.

20.

Se sometieron los revestimientos a ensayos de resistencia a la adherencia y abrasión. La adherencia se evaluó mediante un ensayo de "cinta Scotch". En este ensayo se cortó una rejilla de 19,05 x 19,05 mm a través del revestimiento hasta el metal desnudo. La rejilla constaba de 7 líneas espaciadas en 3,17 mm, entrecortadas en ángulo recto por otras 7 líneas con un espaciamiento de 3,18 mm. Se colocó una tira de 19,05 mm de anchura de cinta transparente

25.

30.

387042



5. mágica "Scotch" sobre la rejilla y se presionó firmemente con un dedo. Luego se levantó la cinta rápida y suavemente. Se contó el número de cuadrados, del total de 36, en que se separó el revestimiento del metal y se adhirió a la cinta. Un valor inferior en este ensayo indica unos resultados perfeccionados.

10. La resistencia a la abrasión se midió determinando el grado de fuerza que hubo de aplicarse a 6,45 cm² de papel de lija de arenisca n^o 100, impulsado sobre la superficie del revestimiento, antes de quedar al descubierto el metal desnudo. En este ensayo, un valor superior indica unos resultados perfeccionados.

15. Los resultados de los ensayos de este ejemplo se muestran en la tabla II.

TABLA II

Ensayos de adherencia y abrasión en los revestimientos

<u>Capa superior</u>	<u>Esesor, milési- mas de milímetro</u>	<u>Imprimador</u>	<u>Esesor, milési- mas de milímetro</u>	<u>Ensayo de adherencia</u>	<u>Ensayo de abrasión</u>
Esmalte alquí- dico blanco	0,0812±0,0076	Ninguno	0	15	> 14
Esmalte alquí- dico blanco	~ 0,076	Comp. A	0,0655±0,00203	21	~ 6
Esmalte alquí- dico blanco	~ 0,076	Comp. B	0,0809±0,0033	8	~ 7 1/2
Esmalte alquí- dico blanco	~ 0,076	Comp. C	0,0993±0,00431	1	~ 10
Esmalte alquí- dico blanco	~ 0,076	Comp. D	0,11099±0,00406	0	~ 9

387042



3870425



Ejemplo 3

5. Este ejemplo muestra la mejora obtenida cuando se usa el imprimador de mi invención (que contiene una proporción menor de polímero), en comparación con la composición de la patente estadounidense nº 3.384.586 (que contiene una proporción principal de polímero) cuando esta última composición se usa como imprimador.

La composición grasa tixotrópica se preparó usando el método de dos operaciones.

10. La dispersión coloidal de carbonato cálcico usada como material inicial presentaba la siguiente composición: 30% de sulfonato cálcico, 43% de diluyente no volátil (aceite pálido 170) y 27% de carbonato cálcico (x).

15. (x) El material tenía un número básico acético de 300 aproximadamente.

20. En un recipiente mezclador Hobart de 10 cuartos se añadieron 6.000 partes de la dispersión coloidal de carbonato cálcico. Se calentó el material a 65,5°C, tras lo cual se añadió lo siguiente: 600 partes de agua y 30 partes de metoxi-etanol.

25. Se calentó lentamente la mezcla a 93,3-98,8°C y luego siguió calentándose. El tiempo total de calentamiento desde 65,5 a 98,8°C y a esta última temperatura fue de 1 hora aproximadamente. Se separaron los disolventes mediante calentamiento a 157,2°C usando una presión reducida (vacío parcial).

El resultante producto era una composición grasa tixotrópica que tenía una penetración ASTM de 133 a 24,9°C.

30. Usando un mezclador de grasa de tipo planetario, se prepararon las siguientes composiciones:



Composición A - partes

78,4 de disolvente Stoddard

53,4(x) de:

90 de cloruro de polivinilo

34 de ftalato dioctílico

10 de CGT(x) (x).

5.

(x)

Esta composición es típica de la patente estadounidense nº 3.384.586.

(x)

(x) Composición grasa tixotrópica preparada en

10.

este ejemplo.

Composición B - partes

61,4 de disolvente Stoddard

38,6(x) de:

10 de cloruro de polivinilo

3,8 de ftalato dioctílico

90 de CGT.

15.

(x)

Esta composición es comparativa con la patente estadounidense nº 3.384.586 e ilustra las propiedades de una composición que contiene una proporción menor de polímero.

20.

Usando un mezclador Waring, se prepararon las siguientes composiciones:

Composición C - partes

105,5 de disolvente Stoddard

70,3 de:

90 de resina politerpénica ("Wing Tack" 95)

10 de CGT.

25.

Composición D - partes

60,9 de disolvente Stoddard

39,1 de:

30.

3870 425 ENE 1971



10 de resina politerpénica ("Wing Tack" 95)
90 de CGT.

Composición E - partes

61,7 de disolvente Stoddard

38,3 de CGT.

5.

Las características de viscosidad de las composiciones anteriormente descritas se muestran en la tabla III.

10

387042

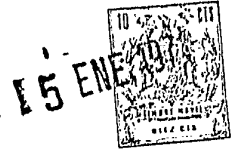


TABLA III

Viscosidad Brookfield a 24,9°C huso nº 2, cps

<u>Composición</u>	<u>% en peso de material no volátil</u>	<u>12 RPM</u>	<u>30 RPM</u>	<u>Proporción</u>
A	40,5	311	148	2,10
B	38,6	467	275	1,70
C	40,0	< 25	< 10	-
D	39,1	611	317	1,93
E	38,3	1016	522	1,95

387042



Los datos anteriormente indicados muestran que las mezclas que contienen una gran proporción de composiciones - grasas tixotrópicas (por ejemplo B y D) presentan una viscosidad muy superior a la de la mezcla que contiene una pequeña proporción de composición grasa tixotrópica (A y C).

5.

Ejemplo 4

Este ejemplo muestra las propiedades de las películas de varias composiciones similares a las descritas en el ejemplo 3. Las composiciones eran iguales, con la excepción de que la proporción de disolvente Stoddard era diferente en las composiciones A y C. En estas composiciones la proporción de dicho disolvente era de 46,6 partes en la composición A y de 29,7 en la composición B. Se sumergió un panel en la composición y después de dejar evaporarse el disolvente, se midió la película y se evaluó el panel revestido. Los resultados se muestran a continuación:

10.

15.

3870425

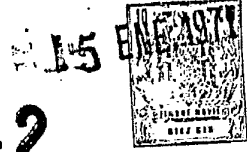


TABLA IV

Composiciones

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Película por inmersión es- pesor, milésimas de milímetro	0,1505	0,06222	0,076	0,070	0,09244
Propiedades de la película:					
Aspecto y tacto	Opaco, blanco, blanco.	Tostado, translú- cido, ad- herente.	Tostado, transpa- rente, du- ro, frágil.	Tostado, transpa- rente, fle- xible, li- geramente adherente.	Tostado, - transparente, flexi- ble, adhe- rente.
Adherencia de la pintura	Deficien- te.	Bueno.	Muy defi- ciente.	Muy bueno.	Bueno.

387042



Ejemplo 5

Este ejemplo muestra el rendimiento como imprimadores de las composiciones descritas en el ejemplo 4. Primeramente se revistieron los paneles de acero con las composiciones como imprimadores y luego se revistieron con un esmalte alquídico blanco. Se evaluaron los paneles en el ensayo de niebla de sal ASTM B-117, después de 100 horas de exposición. Los resultados se muestran en la tabla V.

5.

10.

3870425



TABLA-V

Espeador de película, milésimas de milímetro. Capa superior de pintura

Composición

Corrosión en rayado "X" (x) (x) el rayado

Corrosión en rayado en to desde 76,19x177,8 mm

Corrimien interna de

Moho en la superficie

Area apro Evaluaciones sobre ximada, moho (x) (x)

% enmohe Mill-C ASTM

cido (x) 83933 D-1654-61

Composición	Capa superior de pintura	Corrosión en rayado "X" (x) (x) el rayado	Corrimien interna de	Moho en la superficie	Area apro Evaluaciones sobre ximada, moho (x) (x)	% enmohe Mill-C ASTM	cido (x) 83933 D-1654-61
A	0,0401	Intensa	Muy intensa	~1 mm.	Ligero	< 5	Inaceptable
B	0,03123	Ligera (borde superior)	Muy ligera	Ninguno	Ninguno	< 1	Aceptable
C	0,0457	Intensa	Intensa	~2 mm.	Ligero	< 5	Inaceptable
D	0,03097	Ligera (borde superior)	Ligera	Ninguno	Ninguno	1	Aceptable
E	0,032	Ligera (borde superior)	Ligera	Ninguno	Ninguno	0	Aceptable

Paneles de control sin imprimir

0,038

Moderada Intensa

~2 mm.

Ligero

(x) Evaluación del panel sin rayar, ignorando un borde de 12,7 mm de anchura alrededor de los márgenes.

(x) Evaluación de paneles sin rayar.

(x) En este ensayo, se corta una "X" a través de los revestimientos hasta el metal. Luego se somete el panel rayado al ensayo de niebla de sal.

387042



Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra otra variación del método de una operación de preparación de la dispersión coloidal de carbonato cálcico, que se usa para preparar la composición grasa tixotrópica.

5. Se preparó la solución metoxi-etanólica de metoxi-etóxido cálcico de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente estadounidense nº 3.150.088.

10. La solución de ácido sulfónico empleada en este ejemplo contenía un 27% en peso de ácidos sulfónicos mezclados, un 60% en peso de n-hexano y un 13% en peso de aceite mineral no volátil (aceite pálido). Los ácidos sulfónicos mezclados contenían un 60% en peso de ácidos sulfónicos solubles en aceite, derivados del "alquilato dímero" y un 40% en peso de ácidos sulfónicos solubles en aceite, derivados de residuos "NAB". Tanto el "alquilato dímero" como los residuos "NAB" se han descrito anteriormente.

15. En un matraz de 1 litro se añadieron 150 g de solución de ácido sulfónico y 49 g de aceite pálido 100. Se calentó la mezcla a 35°C y se neutralizó el ácido sulfónico añadiendo 31 g de una solución metoxi-etanólica de metoxi-etóxido-carbonato cálcico, conteniendo un 6,95% de calcio. Se ajustó la temperatura en 40°C y se añadieron las siguientes soluciones simultáneamente y a ritmos constantes: 252 g de solución metoxi-etanólica de metoxi-etóxido-carbonato cálcico (que contenía un 6,95% de calcio) y 59,4 g de solución que contenía un 29,3% de metoxi-etanol, un 14,2% de metanol y un 56,5% de agua.

20. Después de la adición, se calentó la mezcla a temperatura de reflujo durante 5 horas. Luego se añadieron 170 g

387042

15



de disolvente Stoddard y se separó la porción mayor de los disolventes mediante calentamiento a 150°C.

La separación del disolvente Stoddard de una porción del producto tubo por resultado una composición grasa tixotrópica que presentada una penetración ASTM de 187.

N O T A

El Primer Certificado de Adición, que se solicita para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 366.974 POR: METODO PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSION DE SUPERFICIES METALICAS", con Prioridad de la solicitud de Patente en U. S. A. Serial nº 20.038, de fecha 16 de Marzo de 1970, según las características esenciales de las siguientes:

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

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, cuyo método está caracterizado por comprender la aplicación a la superficie metálica de una composición que comprende, en partes en peso:

(1) de 75 a 99,9 partes aproximadamente de una composición grasa tixotrópica consistente esencialmente en:

(i) de 2 a 80 partes aproximadamente de diluyente no volátil;

(ii) de 5 a 55 partes aproximadamente de agente dispersante soluble en aceite;

(iii) de 1 a 45 partes aproximadamente de carbonato metálico alcalino-térreo; y

(2) de 0,1 a 25 partes aproximadamente de polímero, cuyo polímero se caracteriza por presentar un bajo grado de

38704215



cristalinidad, un peso molecular del orden de 3.000 a 1 millón aproximadamente y una elevada solubilidad en disolventes hidrocarburos predominantemente alifáticos y por la aplicación a la superficie metálica revestida de una pintura convencional.

5. 2ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 1ª, en el que el diluyente no volátil se selecciona entre el grupo consistente en aceites lubricantes minerales, aceites lubricantes sintéticos y ceras de petróleo.

10. 3ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 2ª, en el que el agente dispersante soluble en aceite es un ácido sulfónico o una sal metálica del mismo.

15. 4ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 3ª, en el que el carbonato metálico alcalino-térreo es carbonato cálcico.

20. 5ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 4ª, en el que el polímero se selecciona entre el grupo consistente en politerpenos, polipropilenos amorfos, polietilenos de bajo peso molecular y copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

25. 6ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 5ª, en el que la pintura convencional se selecciona entre el

A handwritten signature in dark ink, consisting of a stylized, cursive script.

387042



grupo consistente en epóxilo bicomponente curado con amina, uretano bicomponente, esmalte alquídico, esmalte fenólico, emulsión acuosa acrílica y vinilo.

5. 7ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974, por: "Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 6ª, en el que el polímero es un politerpeno.

10. 8ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 6ª, en el que el polímero es un polipropileno amorfo.

15. 9ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 6ª, en el que el polímero es un polietileno de bajo peso molecular.

20. 10ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 6ª, en el que el polímero es un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

25. 11ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende la aplicación a la superficie metálica de una composición que comprende, en partes en peso:

(1) de 90 a 99,8 partes aproximadamente de una composición grasa tixotrópica consistente esencialmente en:

30. (i) de 20 a 70 partes aproximadamente de diluyente no volátil seleccionado entre el grupo consistente en aceites lu-

387042



bricantes minerales, aceites lubricantes sintéticos y cerzas de petróleo;

(ii) de 6 a 35 partes aproximadamente de sal cálcica de un ácido sulfónico soluble en aceite;

5. (iii) de 5 a 30 partes aproximadamente de carbonato cálcico; y

(2) de 0,2 a 10 partes aproximadamente de polímero, cuyo polímero se caracteriza por presentar un bajo grado de cristalinidad, un peso molecular del orden de 3.000 a 1 millón aproximadamente y una elevada solubilidad de disolventes hidrocarburos predominantemente alifáticos; y por la aplicación a la superficie metálica revestida de una pintura convencional.

10.

12ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 11ª, en el que el diluyente no volátil es un aceite lubricante mineral.

15.

13ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 12ª, en el que el polímero se selecciona entre el grupo consistente en politerpenos, polipropilenos amorfos, polietilenos de bajo peso molecular y copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

20.

14ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 13ª, en el que el polímero es un politerpeno.

25.

15ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación

30.

387042



13ª, en el que el polímero es un polipropileno amorfo.

5. 16ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 13ª, en el que el polímero es un polietileno de bajo peso molecular.

10. 17ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 13ª, en el que el polímero es un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

15. 18ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 13ª, en el que la pintura convencional se selecciona entre el grupo consistente en epoxilo bicomponente curado con amina, uretano bicomponente, esmalte alquídico, esmalte fenólico, emulsión acuosa acrílica y vinilo.

20. 19ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 18ª, en el que el polímero es un politerpeno.

25. 20ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 18ª, en el que el polímero es un polipropileno amorfo.

30. 21ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 18ª, en el que el polímero es un polietileno de bajo peso molecular.

387042.5 EN



22ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 18ª, en el que el polímero es un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

23ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según la reivindicación 1ª, y caracterizado porque cuando la superficie metálica es un sustrato, el método comprende la aplicación al sustrato de una composición que comprende, en partes en peso:

(1) de 75 a 99,9 partes aproximadamente de una composición grasa tixotrópica consistente esencialmente en:

(i) de 2 a 80 partes aproximadamente de diluyente no volátil;

(ii) de 5 a 55 partes aproximadamente de agente dispersante soluble en aceite;

(iii) de 1 a 45 partes aproximadamente de carbonato metálico alcalino-térreo; y

(2) de 0,1 a 25 partes aproximadamente de polímero, cuyo polímero se caracteriza por presentar un bajo grado de cristalinidad, un peso molecular del orden de 3.000 a 1 millón aproximadamente y una olovada solubilidad en disolventes hidrocarburos predominantemente alifáticos; y por la aplicación a la superficie metálica revestida de una pintura convencional.

24ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 366.974 por: Método para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, según las anteriores reivindicaciones, y adaptado a un artículo metálico, una de cuyas superficies ha sido revestida con un imprimador y una pintura

387042



convencional, cuyo imprimador comprende, en partes en peso:

(1) de 75 a 99,9 partes aproximadamente de una composición grasa tixotrópica, consistente esencialmente en:

- (i) de 2 a 80 partes aproximadamente de diluyente no volátil;
- (ii) de 5 a 55 partes aproximadamente de agente dispersante soluble en aceite;
- (iii) de 1 a 45 partes aproximadamente de carbonato metálico alcalino-térreo; y

10. (2) de 0,1 a 25 partes aproximadamente de polímero, cuyo polímero se caracteriza por presentar un bajo grado de cristalinidad, un peso molecular del orden de 3.000 a 1 millón aproximadamente y una elevada solubilidad en disolventes hidrocarburos predominantemente alicíclicos.

15. 25ª.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 366.974 POR: METODO PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSION DE SUPERFICIES METALICAS.

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

Madrid, 5 de Enero de 1971

CONTINENTAL OIL COMPANY
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABREIZO
P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera