

423349

12



P. 56.853.-  
Case 3138.29-TI  
Div.

F.E. 15-12-75

Int. Cl.: C09F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC.

entidad norteamericana

establecida en Park 80 Plaza West One, Saddle Brook,  
Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES  
ESTABLES QUE CONTIENEN SALES DE CALCIO DISUELTAS"  
(Clase Internacional C07c, C09d)

12.3.74

- 1 -

423349



Las sales metálicas de ácidos orgánicos se han usado desde hace mucho tiempo en composiciones de aceites secantes y en composiciones para revestimiento de superficies que contienen estos aceites para  
5 acelerar el proceso de secado y favorecer o activar la polimerización de los aceites insaturados para formar revestimientos secos mecánicamente resistentes. Para ser útil comercialmente como agente secante, la sal metálica deberá ser indefinidamente estable en al-  
10 macenamiento, y deberá ser completamente soluble en los disolventes hidrocarbonados ordinariamente usados en composiciones secantes, así como en aceites secantes, aceites semi-secantes, y vehículos preparados a partir de estos aceites. Deberá formar soluciones en  
15 hidrocarburo que tengan viscosidades relativamente bajas, incluso con concentraciones de sal metálica relativamente altas, para permitir su fácil dispersión en el vehículo, y no deberá descolorarse ni precipitar del vehículo durante un almacenamiento prolongado. La  
20 sal metálica deberá ser eficaz como agente secante en una cantidad que no sea perjudicial para el brillo, la flexibilidad, la adherencia y demás propiedades de la composición para revestimiento . Además, la sal metálica deberá tener una composición uniforme y su coste  
25 deberá ser relativamente bajo.

423349



Entre las sales de ácido secantes útiles, usadas especialmente para formulaciones no tóxicas, por ejemplo, para aquellas pinturas que no deben con- tener nada de plomo y que son, por ejemplo, para uso  
5 doméstico, se encuentran las sales cálcicas de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena ramificada, satura- dos o insaturados olefinicamente. Las soluciones de estas sales son eficaces como agentes secantes, y son de forma sustancialmente completa no tóxicas.

10 En general, las sales cálcicas de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena ramificada son so- lubles en una amplia gama de disolventes orgánicos miscibles con resinas sintéticas o con los vehículos disolventes usuá-les usados en pintura. En general, las  
15 correspondientes sales de ácidos carboxílicos alifá- ticos normales, o de cadena recta, no son solubles. Las soluciones de las sales de cadena ramificada en disolventes orgánicos comunes, por ejemplo esencias minerales, son completamente estables siempre que la  
20 solución esté absolutamente seca y sea almacenada en forma herméticamente cerrada o en una atmósfera com- pletamente seca.

25 Sin embargo, se ha hallado que después de un almacenamiento prolongado, especialmente bajo condicio- nes de humedad o alto contenido de humedad, las solu-

423349

27



ciones de estas sales tienden a cristalizar y precipitar de la solución. Se cree que esta precipitación es causada por hidratación de la molécula de sal y por la formación de un hidrato que tiene aproximadamente un mol de agua por cada dos moles de calcio presente, es decir  $2Ca(OOCR)_2 \cdot H_2O$ .

Generalmente, las sales secantes más útiles, debido a su disponibilidad económica y a su eficacia, son las sales de los ácidos carboxílicos alifáticos de cadena ramificada sustituidos en posición alfa, especialmente de los ácidos alifáticos saturados, tales como la sal de ácido 2-etilhexanoico. Entre las sales de ácido sustituido en posición alfa se incluyen las sales de ácidos que también están sustituidos en otras posiciones. Desgraciadamente, éstas son también las sales cálcicas más seriamente afectadas por la humedad, que tienden a hidratarse y a precipitar de la solución bajo condiciones húmedas o mojadas. Generalmente, las sales de aquellos ácidos alifáticos de cadena ramificada que tienen dos sustituyentes en la posición alfa, o que están sustituidos en posición beta (es decir, el sustituyente más próximo al grupo carboxilo está en posición beta), o sustituidos en posiciones más distantes, es decir, sustituidos en posiciones en gamma, delta, etc, no son afectadas tan adversamente por condiciones húme-



423349

das y mojadas, y tienden a ser menos susceptibles a precipitar la solución. Por ejemplo, una solución de 2-etilhexoato cálcico precipitará y formará una masa cristalina nítida tras varios meses de reposo, incluso en un recipiente cerrado. Sin embargo, una sal cálcica del oxo ácido  $C_8$  sustituido en posición beta se enturbiará bajo las mismas condiciones. Desde luego, en cualquiera de ambos casos, el enturbiamiento o la cristalización son indeseables desde el punto de vista comercial, y hace que el uso de tales sales no sea práctico ni comercialmente factible en condiciones bajo las cuales tuviesen que ser almacenadas durante periodos sustanciales.

Dado que las soluciones de estas sales son formuladas especialmente de manera que se simplifique la dispersión de las sales por todo el producto al que se añaden, la formación de cristales interferirá con este propósito.

Además, las soluciones de estas sales cálcicas son útiles como aditivos estabilizadores no tóxicos para resinas sintéticas, especialmente resinas de poli-(cloruro de vinilo); se encuentra el mismo problema cuando estos estabilizadores "líquidos" precipitan y forman una mezcla en dos fases de cristales y soluciones, antes de mezclar con la resina.



423349

Ciertas sales usadas en la técnica no cristalizan por causa de hidratación bajo condiciones húmedas de almacenamiento. Por ejemplo, las sales cálcicas de los ácidos nafténicos o del aceite de tall

5 no tienden a cristalizar así. Como resultado, las sales cálcicas comerciales vendidas hasta ahora en solución han sido los naftenatos o tallatos. Sin embargo, debido al alto peso molecular de estas sales, no puede conseguirse un contenido grande de calcio sin preparar

10 una solución extremadamente viscosa. Por tanto, se añadían pequeñas proporciones de otras sales, tales como 2-etilhexoatos, para aumentar el contenido de metal. Sin embargo, en todos los casos las otras sales eran añadidas en pequeñas cantidades.

15 Se ha hallado ahora, bastante sorprendente- mente, que estas soluciones inestables de sales cálcicas pueden ser estabilizadas por la adición de incluso una cantidad muy pequeña de una sal cálcica de un tipo de ácido estructuralmente diferente, para formar una

20 solución mixta de sales cálcicas de los dos ácidos. La solución mixta es igualmente eficaz, tanto como agente secante como para estabilización de resinas, que la solución de la sal de uno de los ácidos, es estable, incluso durante largos tiempos de almacenamiento, bajo

25 condiciones húmedas o mojadas, Según la presente in-

27



423349

vención, se proporciona una solución estable que contiene calcio disuelto, que comprende una proporción molar principal de una primera sal cálcica de al menos un ácido monocarboxílico alifático de cadena ramificada, insaturado olefinicamente o saturado, que  
5 tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono, siendo del mismo tipo estructural todo el ácido de la primera sal, es decir, sustituido en la misma posición efectiva con respecto al grupo carboxi-  
10 lo; estando combinada la primera sal con una proporción molar secundaria de una segunda sal cálcica de al menos un ácido elegido del grupo que consta de ácidos monocarboxílicos cicloalifáticos saturados o insatu-  
15 rados olefinicamente, y ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena ramificada insaturados olefinicamente y saturados. Si el segundo ácido es un ácido alifático, deberá estar sustituido en una posición efectiva diferente de la del ácido formado a partir de la primera sal.

20 La presente invención considera el que cada una de las sales primeras y segundas puedan ser mezclas de sales de diferentes ácidos o de sales mixtas de dos ácidos diferentes. Sin embargo, la primera sal deberá contener ácidos de sólo un tipo estructural único, es decir, el sustituyente más próximo en la misma  
25



423349

posición efectiva. El término "misma posición efectiva" en la presente invención se refiere a la posición de la cadena ramificada con respecto al grupo carboxilo; la posición alfa se considera una posición efectiva, y dos sustituyentes en posición alfa se consideran como una segunda posición efectiva; la posición beta y todas las demás posiciones de sustituyentes son consideradas como una tercera posición efectiva. Las sales de ácidos que sólo tienen los sustituyentes beta o más alejados se consideran equivalentes, debido a que tienen sustancialmente la misma estabilidad bajo condiciones de humedad, mientras que las sales de ácidos sustituidos o disustituidos en posición en alfa tienen menor estabilidad bajo tales condiciones. Se ha hallado además, también, que las sales cálcicas de los ácidos monorramificados en posición alfa son generalmente más susceptibles de hidratación y precipitación que las de los ácidos dirramificados en posición alfa.

En general, se ha hallado que las sales preferidas son las de ácidos que tienen la ramificación más próxima no más alejada del grupo carboxilo que la posición epsilon. Estos son los ácidos más fácilmente disponibles en el comercio.

Los ácidos preferidos para su uso en la presente invención, para formar la primera sal cálcica,

423349



5 contienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 12  
átomos de carbono. Los ácidos alifáticos saturados  
tienden a ser más fácilmente disponibles, y por tanto  
son los más preferidos; sin embargo, las sales de los  
ácidos insaturados, cuando se dispone de ellas, pueden  
se usadas fácilmente. Entre las sales útiles se inclu-  
yen las sales cálcicas de ácidos sustituidos en posi-  
ción alfa tales como los saturados ácido 2-etilbuta-  
noico, ácido 2-metilpentanoico, ácido 2-etil-4-metil-  
10 pentanoico, ácido 2-propilheptanoico, y el insaturado  
ácido 2-etilhexenoico; entre las sales cálcicas de los  
ácidos disustituidos en posición alfa se incluyen las  
de los ácidos trialcoholacéticos mixtos que contienen  
de 9 a 11 átomos de carbono en cada molécula, vendidas  
15 en el comercio como Versatic 911, una mezcla de ácidos  
trialcoholacéticos que contienen 10 átomos de carbono  
en cada molécula, conocida como ácido Neodecanoico; y  
ácido 2,2-dimetilpentanoico; entre las sales cálcicas  
de los ácidos sustituidos en posición beta o más aleja-  
20 da se incluyen las sales cálcicas de ácido 3,5,5-trime-  
tilhexanoico, ácido 3-etiloctanoico, ácido 3-metilhexa-  
noico, ácido 4,5-dimetilhexanoico, ácido 4-etilnonanoico,  
y los oxo ácidos  $C_8$ ,  $C_{10}$ , y  $C_{13}$ .

25 Los oxo ácidos se preparan por oxidación de  
los correspondientes aldehidos según el procedimiento

423349



descrito en la patente EE.UU. nº 3.124.475, de Fischer y otros. Los oxo ácidos contienen generalmente mezclas de los ácidos sustituidos en 3,4-, 3,5- y 4,5-, y alguna proporción de un ácido sustituido en 5 con metilo.

5 Los oxo ácidos  $C_8-C_{18}$  pueden ser preparados, según Fischer y otros, a partir de aldehidos preparados por reacción de olefinas  $C_7-C_{17}$  con monóxido de carbono e hidrógeno, en presencia de un catalizador de carbonilación. Entre las olefinas a partir de las que se prepa-

10 ran los aldehidos se incluyen aquellas que se presentan en la naturaleza, o pueden ser polímeros de olefinas de menor peso molecular, tales como propileno, butileno o isobutileno. Los métodos por los que estas olefinas son convertidas en aldehidos son bien conocidos en la

15 técnica.

La primera sal cálcica, según la presente invención, como se ha explicado antes, puede ser una sal de un sólo ácido, o puede ser una sal mixta o una mezcla de sales de dos o más ácidos diferentes, es decir,

20 una sola molécula de sal que contenga dos grupos ácido diferentes, o una mezcla de sales de dos o más de los anteriores ácidos, o ambas cosas. Por ejemplo, las sales de los oxo ácidos o de Versatic 911 serán sales de una mezcla de ácidos

25 La segunda sal, según la presente invención,



27-5-1974

423349

puede ser elegida de entre las sales de ácidos de  
cadena ramificada antes definidas, pero que contie-  
nen un resto ácido sustituido en una posición efec-  
tiva diferente de la de la primera sal, por ejemplo,  
5 la primera sal cálcica puede ser una sal de un ácido  
sustituido en posición alfa, y la segunda sal puede  
ser una sal de un ácido sustituido en posición beta.  
Alternativamente, la segunda sal cálcica puede deri-  
varse de ácidos cicloalifáticos saturados o insatura-  
10 dos, tales como las sales de ácidos nafténicos, ácidos  
p-mentano-carboxílicos (ácidos terpénicos) y ácidos  
resínicos.

Las sales cálcicas según la presente inven-  
ción pueden ser disueltas en cualquier disolvente or-  
15 gánico inerte, preferiblemente no polar, incluyendo  
hidrocarburos tales como esencias minerales, disolven-  
te de Stoddard, benceno, tolueno, xileno, nafta, que-  
roseno, dipenteno, trementina y otros disolventes eco-  
nómicos comúnmente disponibles que tengan poca toxi-  
20 cidad y poco olor. Entre otros disolventes inertes se  
incluyen los hidrocarburos clorados y los alcoholes  
superiores, tales como dicloroetileno e isooctanol,  
así como los monohidroxiéteres tales como los éteres  
monoalcohólicos de etilénglicol y tripropilénglicol.

25 Cuando la segunda sal cálcica es la sal de

423349



5 un ácido carboxílico cicloalifático, la segunda sal  
está presente preferiblemente en no más de aproxima-  
damente 30% en moles del calcio total presente. Cuan-  
do tanto la primera sal como la segunda sal son sales  
de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena ramifi-  
cada, los dos ácidos pueden estar presentes en cual-  
quier proporción e incluso en proporciones molares sus-  
tancialmente iguales. Por lo tanto, la definición de  
principal y secundario comprendería también aquellas  
10 mezclas aparentemente equimolares de sales de dos áci-  
dos alifáticos de cadena ramificada que están sustitui-  
dos en dos posiciones efectivas diferentes.

15 Preferiblemente, la segunda sal está presente  
en cantidad de al menos aproximadamente 1% en moles del  
contenido total combinado de sal, pero preferiblemente  
en una cantidad de al menos aproximadamente 2,5% en  
moles. El carácter no evidente de la presente invención  
es mostrado, de modo máximamente sorprendentemente, por  
dos sales, ambas de las cuales son inestables cuando  
20 están presentes solas en solución, pero que en combina-  
ción producen una solución estable. No se necesita, pa-  
ra estabilizar, más de 30% en moles de la segunda sal.

25 Las sales cálcicas usadas en la presente in-  
vención pueden ser preparadas por cualquier método co-  
nocido. Por ejemplo, las sales cálcicas pueden ser pre-

423349



paradas individualmente a partir de los ácidos, directamente por reacción en un disolvente adecuado con la proporción requerida de calcio metálico, hidróxido cálcico u óxido cálcico, u otra sal de calcio, tal como acetato cálcico. Las sales pueden prepararse también por una reacción del tipo de doble descomposición mezclando en solución, por ejemplo, una sal cálcica y una sal sódica del ácido deseado, por ejemplo  $\text{CaCl}_2$  con 2-etilhexanoato sódico. La sal cálcica puede ser preparada a partir de un solo ácido para formar una sola sal, o a partir de una mezcla de ácidos para formar "in situ" una sal mixta o una mezcla de sales.

Las sales cálcicas preparadas individualmente pueden ser disueltas, y la solución puede ser mezclada luego para preparar la solución final, o las sales pueden ser añadidas como sólidos al disolvente, y ser calentadas luego para disolución. Las dos sales pueden ser preparadas también mezcladas "in situ" por cualquiera de los métodos anteriores. Alternativamente, puede añadirse a una solución de una sal cálcica de un ácido de un primer tipo estructural la cantidad deseada de un ácido libre de un segundo tipo estructural, seguido por calentamiento. Esto producirá una solución que contiene una mezcla de las sales cálcicas de los dos diferentes ácidos, o la sal mixta de los dos ácidos, con



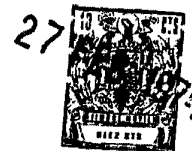
423349

5 algo de ácido libre. Todos los métodos para preparar las soluciones estables finales son sustancialmente equivalentes, y se ha hallado que cualquier método para obtener la solución finalmente descrita produce una solución de sales cálcicas estabilizada eficazmente.

10 En general, las soluciones líquidas de jabones cálcicos contienen hasta aproximadamente 9% en peso, y preferiblemente de 4 a 8% en peso, de calcio, en forma de metal; el contenido real de metal está limita-  
15 do para una solución de una sal particular o concreta, dependiendo del peso molecular del grupo ácido y de la viscosidad deseada para la solución final. Se pueden añadir muchos aditivos para disminuir la viscosidad de la solución, cuando se desee, tal como los fosfatos ácidos de alcohilo descritos en la patente EE.UU. nº 2.456-  
20 824, y los polioxialcoholénglicos, tales como dipropilénglicol y tripropilénglicol, tal como se describe en la patente EE.UU. nº 2.807.553. Además, el monohidroxiéter forma una solución que tiene viscosidades menores que las de las correspondientes soluciones en disolventes hidrocarbonados.

25 Los siguientes ejemplos muestran las ventajas y las cualidades no evidentes de la presente invención, pero no se pretende que sean exclusivos del ámbito de la presente invención.

423349



Ejemplo comparativo A

Se preparó una solución de 2-etilhexanoato  
cálcico añadiendo 362 g (2,5 moles) de ácido 2-etil-  
5 hexanoico a una suspensión agitada de 92,5 g (1,25 mo-  
les) de hidróxido cálcico en 450 g de esencia mineral  
y 100 g de tripropilénglicol. Una vez se ha añadido to-  
do el ácido, la mezcla fué calentada hasta y mantenida  
a 121°C durante 30 minutos, para eliminar el agua for-  
10 mada. Luego se filtró la mezcla de reacción. Se añadió  
esencia mineral disolvente adicional para dar 992 g de  
un producto pálido, de color de paja, que contenía 5%  
en peso de calcio en forma de metal. Una porción del  
producto es puesta en un vaso abierto de 28,35 g y es  
15 almacenada con exposición a la atmósfera. Tras 5 días  
se observaron cristales suspendidos por toda la masa del  
producto, y la cristalización se hizo muy intensa al con-  
tinuar el almacenamiento en estado abierto.

Una segunda porción del producto fué almace-  
20 nada en un frasco cerrado. Tras aproximadamente 2 meses  
de almacenamiento se observó algo de cristalización, que  
aumentó progresivamente al continuar el almacenamiento.  
Al calentar de nuevo hasta 121°C, el producto cristali-  
zado volvió a disolverse. Una porción de la solución re-  
25 disuelta calentada desarrolló cristales tras 2 meses



423349

adicionales de almacenamiento en un frasco cerrado. Una segunda porción de la solución redisoluelta desarrolló cristalización tras almacenamiento en un frasco abierto durante 6 a 7 días. A una tercera porción que comprendía 100 g de la anterior solución transparente, se añadió 1,0 g de una solución al 50% de agua en 2-etoxietanol. El 2-etoxietanol actúa como disolvente mutuo para el agua y el 2-etilhexanoato cálcico. La solución que contiene 0,5% de agua añadida fué almacenada en un frasco cerrado. Tras aproximadamente 1 mes de almacenamiento, se observaron cristales, y tras un segundo mes de almacenamiento, se había formado una cantidad de cristales considerable.

15

Ejemplo comparativo B

Se repitió el ejemplo A, salvo en que el ácido 2-etilhexanoico fué reemplazado completamente por 362 g (2,5 moles) de oxo ácido  $C_8$ . El oxo ácido  $C_8$  comprendía diversos isómeros  $C_8$ , siendo los componentes principales los ácidos 3,4-dimetil-, 3,5-dimetil- y 4,5-dimetil-hexanoico. La solución de sal cálcica se enturbó tras una semana de almacenamiento en un frasco cerrado, y se enturbó tras 3 días de almacenamiento en un vaso abierto.

25

423349



Ejemplo comparativo C

Se repitió el ejemplo A salvo en que el ácido 2-etilhexanoico fué reemplazado completamente por 431 g (2,5 moles) de ácido Versatic 911 (mezcla de ácidos tri-  
5 alcoholacéticos que contienen 9, 10 y 11 átomos de carbono). Todos estos ácidos son ácidos disustituídos en posición alfa. Cuando se añadió 1% de agua al producto, como en el ejemplo A, apareció intensa cristalización tras aproximadamente 2 meses de almacenamiento en un re-  
10 cipiente cerrado.

Ejemplo 1

A 100 gramos de un producto cristalizado procedente del ejemplo A, tras 2 meses de almacenamiento en un recipiente cerrado, se añadieron 5 g de una solución de naftenato cálcico en esencia mineral, la cual contiene 4% en peso de calcio. Por lo tanto, la proporción molar entre 2-etilhexanoato y naftenato fué 25:1. La mezcla de soluciones de sal cálcica fué calentada con agitación hasta 121°C, y fué mantenida a esa temperatura durante 20 minutos, hasta que todos los cristales se hubieron disuelto. Luego se enfrió hasta la temperatura ambiente el producto transparente.

25 Una primera porción de la anterior solución fué

423349



almacenada en un vaso abierto, de 28 g, y una segunda  
porción lo fué en un frasco cerrado de 113 g. La solu-  
ción del vaso abierto permaneció transparente, y no mos-  
tró signos de cristalización, incluso tras 1 mes de alma-  
5      cenamiento. El producto del frasco cerrado fué análoga-  
mente transparente, y no mostró signos de cristalización  
tras más de 6 meses de almacenamiento. Esto ha de compa-  
rarse con los resultados del ejemplo comparativo A, y  
muestra el efecto sorprendentemente fuerte de incluso  
10     una pequeña porción de naftenato cálcico, cuando es mez-  
clado con la solución inestable de 2-etilhexanoato cálcico.

Ejemplo 2

15

A otros 100 g del producto cristalizado del  
ejemplo comparativo A se añadieron 1,8 g de ácido nafté-  
nico (ácido nº 224), equivalentes a 0,144 g de calcio  
metálico. La mezcla fué calentada hasta 121°C, durante  
20     el cual tiempo tuvo lugar una reacción de desplazamien-  
to, y una porción del ácido nafténico reaccionó reempla-  
zando a una porción equivalente del ácido 2-etilhexanoi-  
co en combinación con el calcio. La proporción entre el  
naftenato y el 2-etilhexanoato fué de aproximadamente  
25     1:34, es decir, la solución contenía aproximadamente

423349



2,8% en moles de sal de naftenato combinada. Los resultados de los ensayos de almacenamiento en frasco abierto y cerrado fueron iguales que en el ejemplo 1.

5

Ejemplo 3

Se repitió el ejemplo comparativo A, salvo en que se usó una mezcla de 345 g (2,38 moles) de ácido 2-etilhexanoico y 30 g (0,12 moles) de ácido nafténico, en vez del ácido 2-etilhexanoico. Las porciones del producto final almacenadas en un vaso abierto y en una botella cerrada, respectivamente, fueron transparentes, y no presentaron evidencia de cristalización tras más de 1 mes y 6 meses de almacenamiento, respectivamente.

15

Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo comparativo B, salvo en que 0,24 g del oxo ácido  $C_8$  fueron reemplazados por 60 g (0,24 moles) de ácido nafténico, de manera que se añadió una mezcla de ácidos. El ensayo de almacenamiento del producto final, en un vaso abierto y en un frasco cerrado, proporcionó los mismos resultados que en los ejemplos 1 a 3.

25

423349

27



Ejemplo 5

Se repite el ejemplo 4, salvo en que se usan  
0,24 moles de ácido Versatic 911 en vez del ácido nafté-  
nico. Tras el ensayo de almacenamiento se obtienen los  
5 mismos resultados que en el ejemplo 4.

Ejemplo 6

Se repitió el ejemplo comparativo A, salvo en  
10 que 0,25 moles del ácido 2-etilhexanoico fueron reempla-  
zados por 40 g (0,25 moles) de ácido 3,5,5-trimetilhexa-  
noico, de manera que se añadió una mezcla de ácidos. El  
producto disuelto final permaneció transparente tras al-  
macenamiento en un vaso abierto y un frasco cerrado, du-  
15 rante 1 mes y 6 meses, respectivamente.

Otra porción del producto disuelto fué tratada  
con una solución al 50% de agua en 2-etoxietanol, como  
en el ejemplo A, y el producto tratado permaneció como  
solución transparente incluso tras 6 meses de almacena-  
20 miento en un recipiente cerrado.

Ejemplo 7

Se repitió el ejemplo comparativo A, salvo en  
25 que 0,35 moles de ácido 2-etilhexanoico fueron reempla-  
zados por 60 g (0,35 moles) de ácidos Versatic 911. El

423349



5 producto fué ensayado como en los ejemplos precedentes, y no apareció nada de precipitado y el producto permaneció transparente incluso tras 6 meses de almacenamiento en un recipiente cerrado. La sal cálcica de ácidos Versatic 911, tal como se muestra por el ejemplo comparativo C, no es estable en estado puro, pero estabiliza al inestable 2-etilhexanoato cálcico.

Ejemplo 8

10

Se repitió el ejemplo comparativo C, salvo en que los 0,24 moles de ácido Versatic 911 fueron reemplazados por 60 g (0,24 moles) de ácido nafténico. Se añadió una mezcla de agua en 2-etoxietanol a una porción de la solución de sal, para formar una solución que contenía 1% de agua, y esta porción del producto fué almacenada en un recipiente cerrado durante más de 6 meses. La solución permaneció transparente, y no apareció cristalización.

20

Ejemplo 9

25 Se repite el ejemplo 8, salvo en que se reemplazan 0,24 moles de ácido nafténico por 0,24 moles de oxo ácido C<sub>8</sub>. Se obtuvieron los mismos resultados tras

423349

27



el ensayo de almacenamiento.

Ejemplo 10

5 Se repitió el ensayo 3, salvo en que el ácido 2-etilhexanoico fué reemplazado por ácido 2-etilhexenoico. Unas porciones del producto, almacenadas en frasco cerrado, permanecieron transparentes y no mostraron evidencia de cristalización tras más de 12 meses de almacenamiento.

10

Las sales cálcicas de la presente invención pueden ser usadas solas en composiciones secantes, o pueden ser usadas en combinación con otras sales metálicas preparadas a partir de los mismos u otros ácidos orgánicos, tales como ácidos nafténicos y ácidos grasos de aceite de tall. Además de las sales metálicas en el disolvente, las composiciones secantes pueden contener aditivos tales como agentes de viscosidad, agentes dispersantes, agentes contra la formación de pieles y agentes de control de viscosidad, en las cantidades ordinariamente empleadas para los fines indicados. Análogamente, cuando se usan como estabilizadores de resinas vínicas, estas sales pueden ser combinadas con los otros aditivos normalmente usados para tales fines, tales como otras sales.

25

423349

28



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 1 de Diciembre de 1970, bajo el Nº 95.423, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

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

1ª.- Un procedimiento para la preparación de soluciones estables que contienen sales de calcio disueltas, que comprende las operaciones de: a) formar una mezcla en un disolvente orgánico de un compuesto de calcio seleccionado del grupo que consiste en metal de calcio, hidróxido de calcio, óxido de calcio y acetato de calcio y una mezcla de ácidos monocarboxílicos, que comprenda: 1) un primer ácido que es un ácido monocarboxílico alifático, de cadena ramificada, con 6 a 18 átomos de carbono, y 2) un segundo ácido que es un ácido monocarboxílico alifático, de cadena ramificada, o un ácido monocarboxílico cicloalifático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, estando ramificados el primero y el segundo ácidos monocarboxílicos alifáticos de ca-

*Bj*

423349

28



dena ramificada en distintas posiciones efectivas y estando presente el segundo ácido en la cantidad de hasta 30% en moles del total del primero y del segundo ácidos; b) calentar dicha mezcla hasta que se obtenga una solución transparente, y c) enfriar la solución a temperatura ambiente.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el compuesto de calcio es hidróxido de calcio.

10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el primer ácido es ácido 2-etilhexanoico.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el segundo ácido es ácido nafténico.

15 5ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES ESTABLES QUE CONTIENEN SALES DE CALCIO DISUELTAS".

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 FEB. 1974

20 P.A. Alberto de...

25

20-2-74

- 24 -

*bg*