



ESPAÑA

| | | |
|-------|-------------------------------------|-------|
| 19 ES | 11 NUMERO 477.069 | 16 A1 |
| | 21 FECHA DE PRESENTACION 23-1-79 | |

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

| | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|--------------------------------------|--|--|
| 30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 871.813 | | | 32 FECHA 24 de enero 1978 | | | 33 PAIS EE. UU. de A. | | |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | | | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C10M | | | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA | | |
| 54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES LUBRICANTES A BASE DE COPOLIMEROS DE INJERTO DE ACIDO (META)ACRILICO NEUTRALIZADOS CON ALCA NOLAMINAS. | | | | | | | | |
| 71 SOLICITANTE (S) UNION CARBIDE CORPORATION | | | | | | | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE 270 Park Avenue, New York, New York 10017, EE. UU. de A. | | | | | | | | |
| 72 INVENTOR (ES) WILLIAM HARRY MARTIN, Ing. | | | | | | | | |
| 73 TITULAR (ES) | | | | | | | | |
| 74 REPRESENTANTE D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo. | | | | | | | | |

Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de composiciones lubricantes para metales, a base de copolímeros de injerto de ácido acrílico o metacrílico de compuestos de poli(oxialquileno) neutralizados con alcanolaminas.

5 Los ácidos grasos han sido utilizados estericamente como lubricantes para el trabajado de metales, por ejemplo, para el conformado, corte y esmerilado de metales. Igualmente, se han utilizado como co-lubricantes y como aditivos lubricantes. Estos ácidos grasos que contienen uno o más grupos
10 carboxilo por molécula se han derivado de fuentes animales, vegetales y minerales. Dichos ácidos grasos han sido utilizados en forma de tales ácidos, pero frecuentemente se han neutralizado con una base para formar un jabón. Bases comunes usadas para esta finalidad incluyen los hidróxidos de metales alcalinos y
15 las aminas fuertes. Estos ácidos grasos pueden ser saturados, por ejemplo, ácido esteárico o ácido láurico, o pueden ser insaturados, tales como ácido oléico o ácido ricinoléico. Ejemplos de jabones se describen en Chemical Engineering, Volúmen 61, página 142, junio 1954. Al principio, los lubricantes de ácidos
20 grasos fueron utilizados solamente como modificadores friccional. A medida que mejoró la técnica, los ácidos grasos fueron diluídos con agua y los lubricantes acuosos resultantes proporcionaron en general un mejor rendimiento, un enfriamiento mejorado y eran de un coste inferior. En el trabajado de los metales,
25 por ejemplo, conformado, corte o esmerilado de metales, se genera una cantidad considerable de calor siendo deseable encontrar lubricantes acuosos que consigan mayores velocidades de maquinado a menor coste.

30 El siguiente cambio que experimentó el empleo de los lubricantes de ácido graso, fue la combinación del ácido con

otro lubricante. En los lubricantes acuosos, los ácidos grasos, normalmente en forma del jabón de trietanolamina, se combinaron con polímeros de óxido de etileno o propileno, tales como polialquilenglicoles. Estas combinaciones fueron particularmente
5 útiles en el maquinado o conformado de metales sin viruta y, en cierto grado, en operaciones de separación de metal (corte o esmerilado) en donde el lubricante líquido mantiene deseablemente separadas las superficies del metal. Se obtiene una buena lubricación en el caso de que el lubricante, cuando se somete a
10 altas presiones entre dos superficies, continúe evitando el contacto directo de dichas superficies. Por consiguiente, la capacidad para soportar presiones extremas entre superficies es un factor importante en las operaciones de maquinado de metales.

Los copolímeros solubles en agua de óxido de etileno y propileno han sido los de mayor utilidad como co-lubricantes con ácidos grasos para las operaciones de maquinado de metales. Estos polímeros de óxido de poli(alquilenos) operan debido a su capacidad para depositar polímeros sobre las superficies de los metales a lubricar. Esto ocurre a causa de las características de solubilidad inversa de estos polímeros. El calor
15 y la presión en el punto en donde es necesaria la lubricación eleva la temperatura de la solución por encima del punto de turbidez crítica del polímero. Por consiguiente, cuando se han utilizado conjuntamente los polímeros de polialquilenglicol y
20 los ácidos grasos, se depositan películas que tienen unas cualidades de lubricación y antifuncionales muy mejoradas. Estas ventajas no son proporcionadas por las soluciones acuosas de
25 ácidos grasos solamente.

Los polímeros de polialquilenglicoles han sido
30 combinados con ácidos grasos de dos modos para lograr fluidos

acuosos mejorados para el maquinado de metales. Según el primer método, los componentes se mezclan simplemente entre sí con los ácidos grasos en forma de una sal de trietanolamina con el fin de mejorar la solubilidad en agua. En el segundo método, los
5 polímeros de poli(óxido de alquileo) se combinan con un ácido graso mediante esterificación del grupo hidroxilo terminal del polímero con el grupo carboxilo del ácido graso.

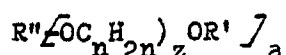
A pesar de las ventajas de las combinaciones lubricantes de polímero de poli(alquilenglicol)/ácido graso de la
10 técnica anterior, las mismas sufren varias limitaciones significativas. En primer lugar, las sales amínicas de ácidos grasos no son estables en aguas duras. La estabilidad en agua dura es un requerimiento importante puesto que la mayoría de las aguas industriales utilizadas para diluir los fluidos de maquinado de
15 metales son duras conteniendo cationes calcio y/o magnesio en diversas cantidades. Si bien las sales inorgánicas de calcio o magnesio son en general solubles en agua, las sales orgánicas son raramente solubles. Por tanto, las sales de ácidos carboxílicos que son solubles en agua como jabones amínicos, precipitan
20 frecuentemente de las aguas duras puesto que no son solubles como los jabones de calcio o magnesio. Teniendo en cuenta que la lubricación o inhibición de la corrosión dependen de la combinación de dos materiales, es indeseable la extracción o precipitación preferencial de uno de los materiales.

Otra limitación de las combinaciones lubricantes
25 antes descritas es su tendencia a espumar excesivamente. Esto constituye un problema serio ya que los jabones de alcanolamina de ácidos grasos pueden generar grandes cantidades de espuma que no se destruye, particularmente en aguas más blandas. Esta
30 tendencia al espumado constituye una barrera principal que evita

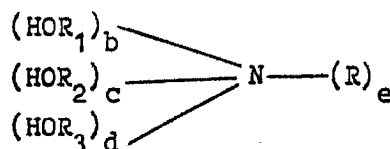
el empleo de agentes de quelación para complejar los iones calcio y magnesio, puesto que el reblandecimiento del agua para mejorar la estabilidad del ácido graso puede traducirse frecuentemente en un espumado excesivo.

5 Una tercera limitación de las combinaciones lubricantes antes descritas es la dificultad de su preparación sin el empleo de un co-disolvente neutro para efectuar el mezclado de los dos componentes. Cualquier componente añadido exclusivamente para proporcionar una mezcla homogénea y no para contribuir a las características de rendimiento, aumenta evidentemente el costo del producto comercial. Por el contrario, cualquier reducción en la cantidad de co-disolvente utilizado es altamente deseable.

15 Se ha encontrado ahora que los metales pueden ser lubricados con un medio líquido consistente esencialmente en agua en la cual se ha disuelto una sal obtenido por neutralización de un copolímero de injerto de ácido acrílico o metacrílico de un compuesto de poli(oxialquileno) de fórmula:



20 en la que R'' es un radical hidrocarburo libre de insaturación alifática y que tiene una valencia de a; a es un entero de 1 a 4; R' se elige del grupo consistente en un radical hidrocarburo monovalente libre de insaturación alifática, un átomo de hidrógeno o un radical acilo libre de saturación alifática; n es de
25 2 a 4 inclusive; z es un entero de 8 a 800 inclusive, con preferencia de 12 a 500; con una alcanolamina de fórmula:



5 en la que R es hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cada radical R_1 , R_2 y R_3 es un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono; e es un entero de 0 a 2; b, c y d son enteros con un valor, cada uno de ellos, de 0 a 1; con la condición de que cuando b, c y d son cada uno 1, entonces e es 0; y en donde el copolímero de injerto contiene de 3 a 15 % en peso de ácido acrílico o metacrílico copolimerizado por injerto en el mismo.

10 Los compuestos de poli(óxido de alquileo) usados para preparar los copolímeros de injertos son conocidos en la técnica. Estos se obtienen normalmente haciendo reaccionar un óxido de alquileo o una mezcla de óxidos de alquileo con un alcohol. Dichos alcoholes pueden ser monohídricos o polihídricos y corresponden a la fórmula $R''(OH)_a$ en donde R'' y a se definen como anteriormente. Dichos alcoholes incluyen metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, glicerol, el monoetiléter de glicerol, el dimetileter de glicerol, sorbitol, 1,2,6-hexametriol y trimetilolpropano.

15
20 Preferiblemente, los compuestos de poli(oxialquileo) usados en esta invención tienen pesos moleculares (promedio en número) de 400 a 35.000, más preferiblemente de 1.500 a 4.000.

25 El injerto del ácido acrílico o metacrílico sobre los compuestos de poli(oxialquileo) puede efectuarse mediante reacciones de polimerización iniciadas por radicales libres, conocidas en la técnica, para proporcionar un contenido en ácido acrílico o ácido metacrílico de 3 a 15 % en peso del copolímero de injerto total. Es preferible que los copolímeros de injerto contengan de 3 a 8 % en peso de ácido acrílico o metacrílico copolimerizado por injerto en los mismos.

30 La neutralización de los copolímeros de injerto

por la alcanolamina se efectua convenientemente mezclando los componentes en un equipo mezclador convencional, en presencia o ausencia de agua. Es preferible emplear una trialcanolamina, pero pueden usarse también mono- y di-alcanolaminas.

5 La trialcanolamina preferida es trietanolamina, aunque pueden emplearse, si se desea, otras, tales como trimetanolamina, metildietanolamina, tripropanolamina, dietilmonopropanolamina y tributanolamina. Ejemplos de monoalcanolaminas incluyen monoetanolamina, monopropanolamina, N-metiletanolamina, 10 N,N-dimetiletanolamina y N,N-dietiletanolamina. Ejemplos de dialcanolaminas incluyen dietanolamina, dibutanolamina, N-metildietanolamina y N-etiletanolamina.

15 La concentración de los copolímeros de injerto neutralizados en el medio acuoso utilizado para la lubricación de los metales, no es estrechamente crítica. En general, se obtienen los mejores resultados mediante una solución acuosa que comprende 0,1 a 30% en peso de copolímero de injerto neutralizado y de 99,9 a 45 % en peso de agua, añadiéndose porcentajes adecuados de otros materiales conocidos en la técnica para modificar las propiedades de protección a la corrosión del medio o 20 para obtener otras características deseadas en los metales. A este último respecto se ha encontrado que los aditivos tales como agentes humectantes, surfactantes, emulsionantes, biocidas, colorantes, auxiliares enmascarantes de olores, perfumes, anti-espumantes, co-lubricantes, dispersantes, inhibidores de la corrosión y otros materiales, pueden emplearse sin afectar por 25 ello a las propiedades funcionales de la presente invención.

30 La invención se describe adicionalmente en los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes se ofrecen en peso a menos que se diga lo contrario.

EJEMPLOS 1 - 3

Se prepara un copolímero de injerto alimentando 640 g de óxido de polialquileno óxido de etileno/óxido de propileno (50/50 en peso) iniciado con butanol, que tiene una viscosidad de 5.100 SUS a 37,5°C y un peso molecular de 4.500, conteniendo 2,5 g de azobisisobutironitrilo, en forma de una corriente, por uno de los cuellos de un matrás de reacción de fondo redondo, de tres cuellos, equipado con agitador y termómetro, junto con una corriente de 30 g de monómero de ácido acrílico por un segundo cuello del matrás, en un periodo de 1,5 horas, mientras se mantiene el matrás a una temperatura de 150°C. La masa de reacción se calienta a continuación durante 1 hora a 150°C y se transfiere entonces a un matrás mayor en donde se separa con un evaporador rotativo a 100°C/11 mm, durante 1 hora, para separar materiales de partida sin reaccionar. De este modo, se obtiene un copolímero de injerto de ácido acrílico/óxido de polialquileno que contiene 3,1 % en peso de ácido acrílico polimerizado por injerto en el mismo (copolímero de injerto A).

Se repite el procedimiento anterior excepto que las cantidades de monómero de ácido acrílico cargado son de 50 g y 80 g respectivamente. De este modo, se obtienen copolímeros de injerto de ácido acrílico/óxido de polialquileno que contienen 5,3 % en peso (copolímero de injerto B) y 8,7 % en peso (copolímero de injerto C) de ácido acrílico, respectivamente, copolimerizado en los mismos.

A continuación, se disuelven muestras de 15 g de cada uno de los copolímeros de injerto A, B y C en 15 g de agua. Las soluciones resultantes se neutralizan con 14,3 g, 16,5 g y 24,2 g, respectivamente, de trietanolamina (pureza 99%).

Las soluciones homogéneas resultantes tienen un pH de 9.

Estos ejemplos demuestran que las tres sales de trietanolamina son fácilmente solubles en agua, uno de los criterios que debe satisfacer un lubricante de utilidad en el maquinado de metales.

5

EJEMPLOS 4-6

Como ampliación de las propiedades demostradas en los ejemplos 1-3, se neutralizan muestras de los copolímeros de injerto A, B y C con cantidades de trietanolamina en exceso a la cantidad estequiométrica en masa sin el beneficio del co-disolvente agua mutuo. Las cantidades usadas son de 33, 35 y 51 partes de trietanolamina por 100 partes de los copolímeros de injerto A, B y C respectivamente. En cada caso, se obtiene una mezcla clara, homogénea, que tiene un pH de 8,5. En contraste, cuando se mezclan 40 partes de trietanolamina con 8 partes de un ácido dímero comercial (preparado por calentamiento de ácido linoléico y que tiene un índice de acidez de 186-194 g KOH/g de ácido y un índice de saponificación de 191-199 g KOH/g de ácido) y 100 partes del óxido de polialquileno utilizado para preparar los copolímeros de injerto descritos en los ejemplos 1-3, el producto (control B) es grumoso y se separa en dos capas.

10

15

20

Cuando se mezclan 35 g de trietanolamina con 100 g del óxido de polialquileno usado para preparar el copolímero de injerto, el producto es grumoso y se separa en dos capas (Control A).

25

La homogeneidad de la sal de alcanolamina proporciona otra ventaja con respecto a ciertos aditivos de la técnica anterior utilizados en la formulación de composiciones para el maquinado de metales.

EJEMPLOS 7-9

Las características espumantes de las tres sales de trietanolamina preparadas en los ejemplos 1-3, se evalúan con respecto a las características espumantes, disolviendo 1,5 g de cada una de ellas en 250 ml de agua desionizada, para maximizar cualquier tendencia al espumado. Se preparan también soluciones con 1,5 g de las composiciones de control A y B descritas en los ejemplos 4-6. Estas soluciones se cargan en la copa de un mezclador Waring con una regla métrica en el exterior de la copa para medir la altura de la espuma. Las copas se cubren y las soluciones se mezclan a velocidades del rotor de aproximadamente 12.000-15.000 rpm aproximadamente. Después de 1 minuto se detiene la acción de mezclado y se anota la altura de la espuma en mm. Este procedimiento se repite tres veces más. Los datos observados se ofrecen en la Tabla 1 junto con las observaciones relacionadas con la tendencia al espumado y las características de la espuma. Estos datos indican que la sal del ácido dímero estabiliza la espuma evitando su destrucción lo cual es indeseable en un lubricante para el maquinado de metales. Por consiguiente, resultó inesperado que las sales de los ejemplos 7, 8 y 9, que contienen funcionalidades ácidas neutralizadas, fueran comparables a la mezcla base de óxido de polialquileno/trietanolamina, ya que espuma generada tras la agitación de sus soluciones acuosas no se estabiliza y se destruye rápidamente.

5

10

15

20

25

TABLA 1

COMPARACION ESPUMAS EN EL MEZCLADOR WARING

| | Control A | Control B | Exp. 7 | Exp. 8 | Exp. 9 |
|------------------------------|-------------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| Altura espuma, 1 min. mm. | 75 | 75 | 75 | 80 | 70 |
| Altura espuma, 2 min. mm. | 37 | 58 | 57 | 50 | 50 |
| Altura espuma, 3 min. mm. | 22 | 55 | 37 | 34 | 32 |
| Altura espuma, 4 min. mm. | 16 | 52 | 32 | 21 | 28 |
| Tendencia al espumado | moderada | moderada | moderada | moderada | moderada |
| Características de la espuma | se desploma | estable | se desploma | se desploma | se desploma |

EJEMPLOS 10-12

Se prepara un agua dura sintética teniendo una dureza de 500 ppm expresado como carbonato de calcio, disolviendo 0,492 g de hidrato de sulfato de magnesio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) y 0,379 g de cloruro de calcio ($CaCl_2$) diluidos a 1 litro con agua desionizada. Se disuelven en este agua las sales de trietanolamina preparadas en los ejemplos 4-6, para proporcionar soluciones al 1 % (peso/volumen). Se obtienen soluciones claras y homogéneas. Se obtiene un resultado similar con el óxido de polialquileno del control A. Sin embargo, el control B proporciona una solución brumosa seguido por precipitación del jabón de ácido dímero. A la vista de este fenómeno, resultó de nuevo inesperado que los ejemplos 4-6 proporcionaran soluciones homogéneas claras, lo cual es otro requisito de una composición comercial a el trabajado de metales.

EJEMPLOS 13-15

5 La evaluación de las sales de trietanolamina preparadas en los ejemplos 4-6, se efectúa en un aparato de ensayo de la lubricación a presión extrema Falex. En éste aparato, un husillo en rotación se aprieta entre dos bloques en V de acero, siendo sumergidos el husillo y los bloques en el lubricante a ensayar. Se mide entonces la fuerza ejercida sobre los bloques por la carga de la mordaza. En el ensayo de presión extrema, la carga de la mordaza se aumenta gradual y continuamente hasta que la presión es tan intensa que se presenta la fisuración ó excoiación (soldadura) momentánea entre el husillo en rotación y los bloques en V, lo cual termina el ensayo. La rotación del husillo sobre los bloques en V produce desgaste o un rasguño, cuya magnitud puede medirse con un amplificador calibrado. La disposición es tal que toda la fuerza ejercida a través de las mordazas se distribuye en su totalidad por toda ésta área. Por consiguiente, la consistencia hidrodinámica de la película del lubricante puede calcularse dividiendo la fuerza por el área desgastada.

20 Los lubricantes se ensayan como soluciones acuosas al 1 % en peso. En el ensayo Falex se utiliza una penetración de 5 minutos a 225 kg, seguido por carga continua hasta la rotura .

TABLA 2
COMPARACION DE LA LUBRICACION POR EL ENSAYO DE
LUBRICACION FALEX DE PRESION EXTREMA

| | Control A | Control B | Exp. 13 | Exp. 14 | Exp. 15 |
|--|-----------|-----------|---------|---------|---------|
| Carga máxima mordazas antes de la rotura, kg | 225 | 2025 | 1755 | 1890 | 1845 |
| Ancho de la marca, mm | 2,057 | 1,244 | 1,930 | 1,600 | 1,418 |
| Resistencia de la película de lubricante a la rotura, | 3915 | 58.500 | 32.625 | 42.435 | 44.235 |
| 1. <u>Carga máxima mordazas en kg</u> 2 x 0,5 ancho de la marca | | | | | |

Los datos ofrecidos en la Tabla 2 demuestran que:

5 las características de presión extrema de poli(óxido de alquileo) (Control A) no pudo incluso ni medirse. La rotura se produjo en la carga de mordaza más baja posible y durante el periodo de penetración. La resistencia de la película 609 kg/cm^2 , es extremadamente baja. El control B, que consiste en la combinación de partes iguales de ácido dímero neutralizado con trietanolamina y

10 óxido de polialquileo, fue muy superior al control A en cuanto a las características de presión extrema, tal y como se demuestra por la carga completa de mordaza de 2.025 kg sin rozamiento o

15 prendimiento de los bloques del husillo. El desgaste por rozamiento se redujo y la resistencia de la película fue superior a 7.000 kg/cm^2 . Sin embargo, el ácido dímero neutralizado con trietanolamina, por sí solo, no mostró estas características de presión extrema a partir de una solución acuosa al 1 %. Igualmente, debe recalcarse que la combinación del control B no es una formulación comercial muy satisfactoria debido a que se separa en

20 dos capas en ausencia de agua o de otros co-disolventes mutuos

Los ejemplos 13-15 que representan las sales de trietanolamina de los copolímeros de injerto preparados en los ejemplos 4-6, muestran excelentes características de presión extrema en las tres mediciones. Por otra parte, y tal y como se ha demostrado en los ejemplos anteriores, estas sales exhiben también la compatibilidad requerida, las características de espuma reducida y la estabilidad en aguas duras, necesarias para un lubricante comercial, soluble en agua, para el maquinado de metales.

EJEMPLOS 16-18

Además de los criterios antes planteados, es también conveniente que el lubricante sea compatible con borato de monoetanolamina, un inhibidor de la corrosión descrito en la Patente USA No. 3.969.236. Mezclando una combinación de 2/3 de monoetanolamina y 1/3 de ácido bórico con los copolímeros de injerto A, B y C en una proporción de 80/20, se obtiene una solución de sales de monoetanolamina de estos copolímeros en borato de monoetanolamina en exceso. La solución de copolímero de injerto A es brumosa y necesita un día de reposo para separarse en dos capas. La solución de copolímero de injerto B es muy poco brumosa y requiere 6-22 días para separarse en dos capas. La solución de copolímero de injerto C es clara y homogénea indefinidamente. Cuando la solución de copolímero de injerto C se diluye con agua dura suficiente (500 ppm de CaCO_3) a una concentración de 6 %, la solución resultante, aunque ligeramente brumosa, no muestra precipitación alguna tras reposar durante 85 días. Esta solución muestra igualmente una buena resistencia al espumado cuando se somete a agitación en el mezclador Waring descrito en el ejemplo 2. Las alturas de espuma después de intervalos de 1 minuto de agitación, fueron de 65 mm., 45 mm., 32 mm., 22 mm.,

5 y 16 mm. Por el contrario, una mezcla de 66 % de borato de monoetanolamina, 12 % de ácido ricinoléico y 22 % de óxido de polietileno/óxido de propileno (50/50) iniciado con butanol, que tiene una viscosidad de 2.000 SUS a 38,5°C (control C), durante los mismos intervalos, tiene una altura de espuma de 100 mm., 90+mm., 90 mm., 85+mm. y 85+mm., precipita en agua dura y se separa rápidamente tras el reposo.

EJEMPLO 19

10 Se comparan las características lubricantes de las mezclas lubricantes de borato de monoetanolamina empleando el aparato de ensayo de presión extrema Falex anteriormente descrito. Las concentraciones de ensayo fueron de 2 % en agua. El método de aplicación de la carga es diferente del proceso descrito en los ejemplos 13-15. Los husillos y bloques se
15 fuerzan a 112,5 kg durante 1 minuto, seguido por cargas en aumento de 112,5 kg a intervalos de 30 segundos. El par torsor requerido para girar el husillo entre los bloques en V se registra a cada incremento. El ensayo se continua hasta que se presenta el rozamiento del husillo con los blo-
20 ques o hasta que se alcanza la carga máxima del aparato de ensayo Falex (202,5 kg).

25 La mezcla 80/20 de monoetanolamina-borato/ejemplo 6 (solución acuosa al 2 %) se evalúa de esta manera. Como se muestra en la tabla 3, esta formulación permite la carga del aparato de ensayo Falex hasta lograr la carga máxima sin rozamiento.

TABLA 3

ENSAYO FALEX DE LA SAL DE BORATO DE MONOETANOLAMINA/COPOLIMERO DE INJERTO

| Carga, kg | Tiempo transcurrido en segundos | Par torsor en m/kg. |
|-----------|---------------------------------|--|
| 112,5 | 60 | 7,7 |
| 225,0 | 90 | 8,4 |
| 337,5 | 120 | 9,8 |
| 450,0 | 150 | 12,6 |
| 562,5 | 180 | 13,3 |
| 675,0 | 210 | 14,0 |
| 787,5 | 246 | 16,1 |
| 900,0 | 270 | 18,2 |
| 1.012,5 | 300 | 22,4 |
| 1.125,0 | 330 | 24,5 |
| 1.237,5 | 360 | 26,6 |
| 1.350,0 | 390 | 30,1 |
| 1.462,5 | 420 | 31,5 |
| 1.575,0 | 450 | 31,5 |
| 1.687,5 | 480 | 32,2 |
| 1.800,0 | 570 | 33,6 |
| 1.912,5 | 540 | 34,3 |
| 2.025,0 | 570 | 35,7 - ensayo terminado sin agarrotamiento |

EJEMPLOS 20-22

El efecto sobre la corrosión ferrosa de las sales de copolímero de injerto, se determina diluyendo la solución de copolímero de injerto C preparada en el ejemplo 18 con agua dura (500 ppm de carbonato de calcio). Diluyendo dicha solución 60, 80 y 121 veces se obtienen soluciones que contienen 1,33 %, 1 % y 0,66 % respectivamente de la solución original de copolímero de injerto C. En cada una de las tres soluciones acuosas, se enlecha, durante 1 minuto, 6 g de virutas recientemente maquinadas de una barra de hierro colado y se decanta el exceso de líquido. Las virutas mojadas se esparcen entonces sobre un área circular, de 50,8 mm de diámetro, y se deja secar durante la noche a 18-21°C bajo una humedad relativa del 55-65 %. A continuación, las virutas se examinan visualmente y evalúan subjetivamente en cuanto a la formación de herrumbre, en una escala de 0 a 10. La clasificación 0 indica la ausencia de herrumbre, mientras que la clasificación 10 indica la formación completa de herrumbre, es decir no existe protección contra la corrosión. Como se muestra en la tabla 4, y a todas las concentraciones, la mezcla de borato de monoetanolamina/sal de copolímero de injerto C es eficaz y superior a las soluciones de borato de monoetanolamina solamente (Control D) diluidas a la misma concentración.

TABLA 4

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE HIERRO COLADO

| Concentración en agua | MEA ^① - borato (Control D) | MEA-borato/solución copolímero de injerto C |
|-----------------------|---------------------------------------|---|
| 1,33 % | 2+ | 1+ |
| 1,00 % | 4+ | 2 |
| 0,66 % | 8+ | 4+ |

^① Monoetanolamina

EJEMPLOS 23-29

Se preparan muestras adicionales de copolímeros de injerto de ácido acrílico, como en los ejemplos 1-3 pero con perbenzoato de t-butilo como iniciador de radicales libres en lugar de azobisisobutironitrilo. Se injertan cinco niveles de ácido acrílico sobre un óxido de polialquileno de óxido de etileno/óxido de propileno (50/50) iniciado con butanol, que tiene una viscosidad de 5.100 SUS a 37,5°C. Los copolímeros de injerto obtenidos contienen respectivamente 5, 8, 10, 12,5 y 15 % de ácido acrílico copolimerizado por injerto en los mismos. Se prepara también una muestra adicional a partir de un óxido de polialquileno de óxido de etileno/óxido de propileno (50/50) iniciado con butanol que tiene una viscosidad de 660 SUS a 37,5°C, estando copolimerizado por injerto en el mismo un 5 % de ácido acrílico. Todos los copolímeros de injerto preparados a partir del óxido de polialquileno de 5.100 SUS son totalmente solubles o dispersables formando la trietanolamina solamente una fase. El copolímero de injerto del óxido de polialquileno de 660 SUS no es dispersable por encima de unas 12 partes de copolímero por 100 partes de trietanolamina. Sin embargo, esto se encuentra dentro de la gama de los lubricantes comerciales de utilidad.

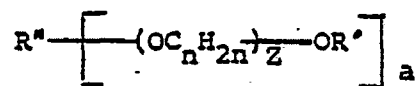
Cuando éstos copolímeros de injerto se mezclan en relaciones molares de 1:1 y 2:1 con borato de monoetanolamina, se encuentra que los polímeros que contienen 8, 10, 12,5 y 15 % de ácido acrílico son homogéneos en ambas relaciones. Los dos copolímeros que contienen 5 % de ácido acrílico no son homogéneos pero pueden hacerse con la adición de una pequeña cantidad de co-disolvente.

Las tendencias al espumado de éstos copolíme-

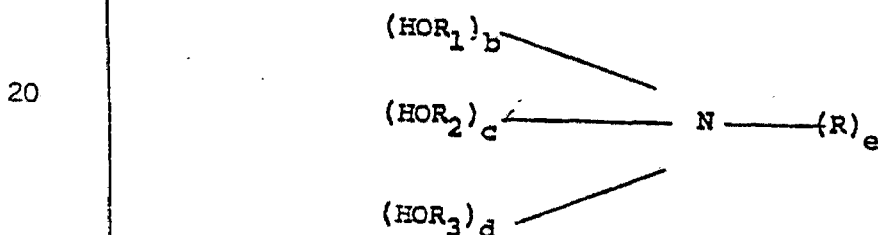
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de composiciones lu
bricantes a base de copolímeros de injerto de ácido (meta) acrí-
lico neutralizados con alcanolaminas, caracterizado porque com-
prende las etapas de:

5 a) neutralizar un copolímero de injerto de ácido acrílico o meta-
crílico de un compuesto de poli(oxialquileno) de fórmula:



10 teniendo injertado el compuesto de poli(oxialquileno) de 3 a 15%
en peso de ácido acrílico o metacrílico, basado en el peso total
del copolímero de injerto resultante, en cuya fórmula R'' es un
radical hidrocarburo libre de insaturación alifática y que tiene
una valencia de a; a es un entero de 1 a 4 aproximadamente; R' se
15 elige entre un radical hidrocarburo monovalente libre de insatu-
ración alifática, un átomo de hidrógeno y un radical ácido libre
de insaturación alifática, n es de 2 a 4 inclusive; z es un ente-
ro de 8 a 800 inclusive, con preferencia de 12 a 500 aproxima-
damente; con una alcanolamina de fórmula:



25 en la que R es hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; cad-
da uno de R₁, R₂ y R₃ es un radical alquilenno de 2 a 4 átomos de
carbono; e es un entero de 0 a 2; b, c y d son enteros de 0 a 1;
con la condición de que cuando b, c y d son cada uno 1, entonces
e es 0; y

(b) disolver en agua la sal resultante de la etapa (a).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (b) se disuelve de 0,1 a 30% en peso de dicha sal de alcanolamina.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_1 , R_2 y R_3 son cada uno un radical etileno; b, c y d son cada uno 1; y e es 0.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_1 y R_2 son cada uno un radical etileno; b, c y e son cada uno 1; y d es 0.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_1 es un radical etileno; b es 1; e es 2; y c y d son cada uno 0.

15 6.- Procedimiento de obtención de composiciones lubricantes a base de copolímeros de injerto de ácido (meta) acrílico neutralizados con alcanolaminas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 SET 1978

UNION CARBIDE CORPORATION

J. M. GOMEZ AGUIRRE Y POMBO
a. a. Firmado y l. Suave Diaz

