

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 939 613**

(51) Int. Cl.:

**C09D 7/20** (2008.01)  
**C09D 7/40** (2008.01)  
**C09D 7/63** (2008.01)  
**C09D 7/65** (2008.01)  
**C09D 191/06** (2006.01)  
**C09D 5/08** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2014 PCT/US2014/069934**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15094942**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2014 E 14824271 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2023 EP 3083783**

---

(54) Título: **Aceites naturales hidrogenados en revestimientos antiherumbrosos**

(30) Prioridad:

**19.12.2013 US 201361918166 P**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**25.04.2023**

(73) Titular/es:

**THE LUBRIZOL CORPORATION (100.0%)  
29400 Lakeland Boulevard  
Wickliffe, OH 44092-2298, US**

(72) Inventor/es:

**FABER, BEN;  
NASIR, MARYYUM;  
CLARK, JENNIFER;  
GREENFIELD, HANNAH;  
MINCH, BRITT A. y  
SWANK, KRISTI**

(74) Agente/Representante:

**SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio**

**ES 2 939 613 T3**

---

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Aceites naturales hidrogenados en revestimientos antiherumbrosos

5 Antecedentes

La tecnología descrita se refiere a composiciones de revestimiento anticorrosivo o antiherumbroso y a métodos de uso. Las composiciones comprenden un triglicérido de mayor y menor punto de fusión (que puede ser uno o más aceites naturales hidrogenados) y un agente de solubilidad, opcionalmente en un medio hidrocarbonado.

10 Se sabe que los revestimientos antiherumbrosos comprenden una cera mineral (hidrocarburo) en un disolvente u otro medio líquido. Tales revestimientos se han aplicado a superficies metálicas, especialmente a superficies ferrosas, como antiherumbrosos. Pueden distinguirse de otros tipos de revestimientos tales como pinturas en que los revestimientos que contienen cera suelen ser de naturaleza relativamente temporal, impartiendo inhibición de la herrumbre durante un plazo de 15 días o quizás años, y en algunos casos se eliminan antes del tratamiento adicional o de trabajo con la superficie metálica.

20 Se conocen composiciones de revestimiento antiherumbroso. Por ejemplo, el documento WO 2013/ 134062, Lubrizol, septiembre de 2013, describe revestimientos a base de agua que proporcionan una mejor protección contra la corrosión. La composición puede incluir agua, un componente de resina polimérica y un componente inhibidor de la corrosión que comprende un primer agente complejante que comprende una trialcanolamina y un segundo agente complejante que comprende un ácido carboxílico.

25 La patente estadounidense 5.074.913, 24 de diciembre de 1991, describe composiciones de revestimiento de tuberías de fusión en caliente. Una formulación descrita comprende el 10 % en peso del triglicérido de ácido 12-hidroxisteárico, el 25 % en peso de resina hidrocarbonada de terpeno alifático polimerizado, el 44 % en peso de copolímero de etileno, el 20 % en peso de cera de parafina sintética y el 1 % en peso de antioxidante.

30 La patente estadounidense 7.737.099, Applewhite et al., 15 de junio de 2010, describe composiciones y métodos para la prevención y el tratamiento de procesos corrosivos, tales como la herrumbre. Las composiciones pueden incluir un ácido orgánico o sal, una goma y/o cera natural y/o extracto de cera, y agua.

35 La patente estadounidense 8.409.340, Kharshan et al., 2 de abril de 2013, describe inhibidores de la corrosión de base biológica, por ejemplo, extracto de "granos secos de destilería con solubles", que se analizó para contener ácidos grasos de 16 y 18 carbonos y ésteres etílicos, entre otros componentes.

40 El documento GB 1-249-144, Esso Research and Engineering Company, 6 de octubre de 1971, describe una composición inhibidora de la oxidación orgánica que comprende un sulfonato de metal alcalinotérreo sobrebasificado gelificado con amoníaco acuoso, un material de revestimiento que es una resina polimérica hidrocarbonada o una mezcla de una resina polimérica hidrocarbonada, cera y copolímero de etileno-acetato de vinilo, y un disolvente hidrocarbonado.

45 La patente estadounidense 6.312.509, Moradian, 6 de noviembre de 2001, describe una composición de revestimiento antiherumbroso que incluye una cera microcristalina, aceites nafténicos y parafínicos, sulfonato de metal alcalino soluble en aceites u otros componentes.

50 El documento EP 1-038-933, Kawasaki Steel Corporation, septiembre de 2000, describe una composición de revestimiento que comprende una resina metacrílica preparada copolimerizando estireno o un estireno sustituido, un éster metacrílico y un compuesto olefínico que tiene al menos un grupo carboxílico.

55 También se conocen polímeros que contienen éster. El documento WO 96/07720, las patentes de Exxon Chemical, 14 de marzo de 1996, describe composiciones que comprenden un terpolímero de etileno/acetato de vinilo o propionato/carboxilato lineal de vinilo. En un ejemplo, un polímero se prepara a partir de octanoato de vinilo, acetato de vinilo y etileno. Son útiles para mejorar las propiedades de baja temperatura de determinados aceites. El documento WO 99/62973, Infineum USA, 9 de diciembre de 1999, describe copolímeros formados a partir de fumarato de dialquilfenilo y al menos un comonómero formado a partir del grupo que consiste en acetato de vinilo, estireno,  $\alpha$  olefina  $C_3$  a  $C_{30}$ , etileno y monóxido de carbono. En un ejemplo, los copolímeros de fumarato de dialquilfenilo con acetato de vinilo se sintetizaron con grupos R de  $C_{12}H_{25}$ ,  $C_{24-28}H_{49-57}$ ,  $C_{30}H_{61}$ . La patente estadounidense 6.017.370, Manka et al., 25 de enero de 2000, describe una composición líquida que contiene un polímero de un éster alquílico  $C_{8-10}$  de un 1,2-diácido etilénicamente insaturado.

60 El documento EP 1 612 293, HONDA MOTOR CO., Ltd., 4 de enero de 2006, se refiere a composiciones contra la herrumbre que comprenden ceras a base de aceite vegetal, pero no dice nada como la combinación de triglicéridos de alto punto de fusión con triglicéridos de bajo punto de fusión.

Sería deseable obtener ceras alternativas de fuentes sostenibles, renovables, a un coste relativamente bajo, y que proporcionen un rendimiento inhibidor de la herrumbre muy bueno, incluyendo buena integridad de la película y pocos fallos prematuros.

- 5 Una posible fuente de ceras alternativas son productos naturales (renovables) tales como aceites o grasas animales o vegetales (ceras). Los aceites y grasas animales y vegetales son triglicéridos de ácidos grasos de diversos tipos, dependiendo el ácido específico de la fuente del aceite. A menudo se presentan diferentes componentes de ácidos grasos dentro de una sola molécula de triglicéridos, y las mezclas y combinaciones específicas afectarán a la naturaleza del aceite o la grasa. Los triglicéridos se caracterizarán como aceite o ceras (grasas) generalmente en base a si son líquidos a temperatura ambiente (aceites) o sólidos o semisólidos a temperatura ambiente (grasas o ceras). Químicamente, los triglicéridos que contienen cadenas de alquilo que contienen insaturación se clasifican normalmente como aceites, mientras que las grasas o ceras a menudo contienen cadenas de alquilo saturadas o casi completamente saturadas. Se espera que las ceras sean más adecuadas que los aceites en composiciones de revestimiento antiherumbroso, porque sus puntos de fusión más altos hacen que sea más probable que permanezcan sobre la superficie metálica, en lugar de ser eliminadas por flujo natural o por contacto con otros materiales.

10 Los aceites de triglicéridos pueden convertirse en ceras mediante hidrogenación parcial o completa de uno o más del doble enlace o enlaces en las cadenas de alquilo. Dado que tales ceras están fácilmente disponibles, serían posibles candidatos para su uso en revestimientos antiherumbrosos. Sin embargo, surge un problema debido a una solubilidad generalmente inadecuada de las ceras de triglicéridos en disolventes que se usan normalmente en la preparación o aplicación de 15 composiciones antiherumbrosas. La mala solubilidad puede conducir a la formación de precipitado en el producto de revestimiento final y a una mala protección contra la corrosión.

20 La tecnología descrita, por tanto, resuelve uno o más de los problemas de proporcionar una cera de una fuente natural en lugar de una cera hidrocarbonada; y proporcionar una composición que presenta buena solubilidad en aceites o disolventes volátiles al tiempo que proporciona simultáneamente buena inhibición de la herrumbre o corrosión a una superficie metálica a la que se aplica.

#### Resumen

25 La tecnología descrita proporciona una composición de revestimiento que comprende: (a) un primer triglicérido que tiene un punto de fusión de 38 °C a 60 °C; (b) un segundo triglicérido que tiene un punto de fusión de 20 °C a 30 °C; (c) un polímero que contiene éster soluble en hidrocarburos que tiene al menos una ramificación de 10 a 36 átomos de carbono y que tiene un peso molecular promedio en número de 5000 a 300.000; (d) un diácido carboxílico o poliácido que tiene al menos 30 10 átomos de carbono, siempre que si el diácido o poliácido es un diácido que tiene dos grupos ácido carboxílico en átomos de carbono adyacentes, entonces dicho diácido tendrá al menos 14 átomos de carbono; (e) una sal de un ácido alquilarilsulfónico, en donde el grupo alquilo del mismo es de longitud suficiente para proporcionar solubilidad de la sal en un aceite hidrocarbonado; y (f) un aceite hidrocarbonado en una cantidad suficiente para disolver dicha sal; en donde el primer y el segundo triglicéridos están presentes en una razón en peso relativa de 1:10 a 10:1 y en donde la razón en peso relativa de la suma de los componentes (a) y (b), los triglicéridos, con respecto a (c), el polímero que contiene éster soluble en hidrocarburos, es de 1000:1 a 5:1.

35 La tecnología descrita proporciona además una superficie metálica revestida con el mismo y un método para proporcionar protección a una superficie metálica, que comprende aplicar a la misma cualquiera de las composiciones de revestimiento descritas anteriormente.

#### Descripción detallada

40 Diversas características y realizaciones preferidas se describirán a continuación a modo de ilustración no limitativa.

45 La composición de revestimiento proporciona una mezcla de triglicéridos. Los triglicéridos son bien conocidos por ser ésteres de ácidos grasos con glicerol y son componentes prominentes de, o son derivados de grasas o aceites animales o grasas o aceites vegetales. Por el término "ácido graso" se entiende uno o una mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 8 a 24 átomos de carbono, y a menudo de 12 a 20 o de 14 a 18 o de 16 a 18 átomos de carbono, aunque también pueden 50 estar presentes pequeñas cantidades de ácidos fuera de estos intervalos.

55 Los triglicéridos que se producen de manera natural contienen normalmente (es decir, pueden proporcionar tras la hidrólisis) una mezcla de ácidos grasos, algunos de los cuales pueden contener sustituyentes tales como un grupo hidroxilo, y muchos de los cuales contienen insaturación etilénica. Mientras que el ácido láurico (C12), el ácido palmitíco (C16) y el ácido esteárico (C18) se saturan, otros ácidos grasos contienen 1 o 2 sitios de insaturación etilénica, por ejemplo, ácido palmitoleico (C16, 1 doble enlace), ácido oleico (C18, 1 doble enlace), ácido lineoleico (C18, 2 dobles enlaces) o linolénico (C18, 3 dobles enlaces). El número de dobles enlaces, entre otras variables, afecta al punto de fusión del triglicérido, aquellos con grupos ácido saturados generalmente son de mayor punto de fusión. Los triglicéridos que contienen ácidos insaturados son 60 características de los aceites, mientras que los que contienen ácidos saturados son características de grasas o ceras (los términos a menudo se usan indistintamente). La longitud de la cadena de carbono también puede desempeñar un papel, los ácidos de cadena de carbono más largos que tienden a dar un punto de fusión más alto y una tendencia hacia la cera.

- Los expertos en la técnica saben que la hidrogenación (completa o parcial) de los aceites de triglicéridos conduce a una mayor saturación y a un aumento de los puntos de fusión. La hidrogenación puede realizarse mediante cualquier medio conocido, tal como mediante tratamiento con gas hidrógeno en presencia de níquel finamente dividido. A continuación, los aceites pueden convertirse en ceras de un punto de fusión deseado, dependiendo en parte de cómo se lleva a cabo la hidrogenación. Tales materiales hidrogenados están disponibles comercialmente de una variedad de fuentes. Los triglicéridos de la tecnología descrita pueden, en una realización, comprender cada uno independientemente un aceite vegetal hidrogenado. En una realización, uno o más de los triglicéridos de (a) y (b) no se hidrogenan, en cuyo caso los triglicéridos se seleccionan, sin embargo, de manera que se obtienen los puntos de fusión especificados.
- La tecnología descrita emplea una combinación de triglicéridos de puntos de fusión más altos y más bajos. Se usará una cera de mayor punto de fusión que tiene un punto de fusión en el intervalo de 38 °C a 60 °C. Los puntos de fusión preferidos para la cera de mayor punto de fusión pueden incluir el intervalo de 41 a 58 °C. Los puntos de fusión se miden por calorimetría diferencial de barrido, tomando como punto de fusión la temperatura en el pico de la curva de fusión. Los ejemplos de ceras adecuadas incluyen cera de soja hidrogenada y cera de palma hidrogenada.
- Un segundo triglicérido será de un punto de fusión más bajo que el del primer triglicérido. También puede denominarse cera o una cera de bajo punto de fusión, aunque también puede considerarse en algunos casos un aceite. La cera de bajo punto de fusión tiene un punto de fusión de 20 °C a 30 °C. Los puntos de fusión preferidos de la cera de bajo punto de fusión pueden ser de 22 a 26 °C.
- El grado de saturación de una cera de triglicéridos, que es una característica química subyacente que influye en su punto de fusión, puede expresarse en términos de índice de yodo, expresado como g de yodo que se considera que reacciona con 100 g de triglicéridos (aunque en la práctica el triglicérido se somete a prueba normalmente haciéndolo reaccionar con yoduro de potasio). El procedimiento se expone en la norma ASTM D 460. Los triglicéridos más altamente insaturados (y, por tanto, de fusión más bajas) tendrán un número de yodo relativamente más alto, y más triglicéridos saturados (y, por tanto, de fusión más altos) tendrán un número de yodo relativamente menor. Por tanto, las ceras de mayor punto de fusión en la presente tecnología pueden tener un número de yodo de 40 a 100 (g/100 g) o de 45 a 80 o de 50 a 65 y las ceras de fusión más baja pueden tener un número de yodo de 70 a 150 o de 70 a 130 o de 70 a 120. La mezcla global de ceras puede tener un número de yodo de 40 a 120 o de 50 a 100. La cera de menor punto de fusión puede tener un número de yodo de 5 a 90 o de 10 a 80 o de 15 a 70 unidades mayor que la de la cera de mayor punto de fusión.
- Las cantidades en peso relativas de la cera de triglicéridos de mayor punto de fusión y de menor punto de fusión de desde 1:10 hasta 10:1. En determinadas realizaciones, la razón alto:bajo puede ser de aproximadamente 1:1, tal como de 1:1,1 a 1,1:1, o más ampliamente de 1:5 a 5:1 o de 1:2 a 2:1 o de 1:1.3 a 1.3:1. Si están presentes más de dos triglicéridos, pueden agruparse entre sí como que comprenden un componente de fusión más alto y/o un componente de menor punto de fusión, y los componentes tomados en su conjunto exhibirían las relaciones descritas anteriormente entre sí.
- La cantidad del primer triglicérido de mayor punto de fusión puede ser del 15 al 40 por ciento en peso de una composición de revestimiento, o del 20 al 35 por ciento, o del 25 al 30 por ciento. De manera similar, la cantidad del segundo triglicérido de punto de fusión más bajo puede ser del 15 al 40 por ciento en peso de una composición de revestimiento, o del 20 al 35 por ciento, o del 25 al 30 por ciento. Estas cantidades son particularmente aplicables cuando la composición de revestimiento está en forma de un concentrado que está diseñado para diluirse posteriormente con aceite o disolvente volátil para la aplicación a una superficie. Cuando se diluyen de esta manera, las cantidades del triglicérido de mayor punto de fusión pueden ser del 1 al 18 por ciento en peso, o del 2 al 13 o del 5 al 10, o del 6 al 7 por ciento. De manera similar, la cantidad diluida del triglicérido de menor punto de fusión puede ser del 1 al 18 por ciento en peso, o del 2 al 13, del 5 al 10 o del 6 al 7 por ciento. La cantidad total de triglicéridos en un concentrado puede ser del 40 al 70 por ciento en peso, o del 45 al 65 por ciento, o del 48 al 60 por ciento, o del 50 al 55 por ciento. En una composición de revestimiento diluida, la cantidad total de triglicéridos puede ser del 2 al 35 por ciento en peso, o del 5 al 25 por ciento, o del 10 al 20 por ciento, o del 10 al 11 por ciento.
- Las composiciones de revestimiento de la tecnología descrita también contendrán uno o más agentes de solubilidad. El agente de solubilidad es útil para ayudar a garantizar la solubilidad de los triglicéridos en la composición de revestimiento, tanto dentro de un concentrado como en una dilución posterior en aceite o disolvente. Si los triglicéridos no son completamente solubles, pueden no disolverse inicialmente en la formulación o el concentrado, o pueden precipitarse de la disolución en mayor o menor grado tras el reposo. Tal insolubilidad es inaceptable desde el punto de vista del usuario final ya que la precipitación puede provocar incrustaciones del equipo de aplicación y rendimiento de producto inconsistente.
- El agente de solubilidad es normalmente un polímero que contiene éster soluble en hidrocarburos. Tendrá al menos una ramificación o cadena lateral de 10 a 36 átomos de carbono y tendrá un peso molecular promedio en número global de 5000 a 300.000. En una realización, la funcionalidad éster del polímero estará pendiente de la cadena polimérica principal y las ramificaciones o cadenas laterales estarán asociadas con la funcionalidad éster colgante. Esto se diferenciaría de los polímeros en los que la funcionalidad éster está dentro de la cadena polimérica principal, tal como, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno).
- El polímero que contiene éster puede comprender un copolímero de un éster alquílico con acetato de vinilo o con un compuesto aromático de vinilo, en donde el grupo alquilo contiene de 12 a 22 átomos de carbono. Más particularmente, en

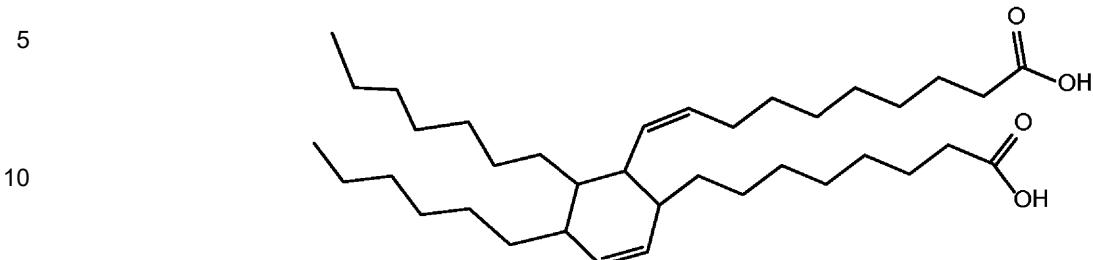
determinadas realizaciones, el polímero que contiene éster puede comprender unidades de éster polymerizado de ácido maleico o ácido fumárico.

- 5 En determinadas realizaciones, el polímero que contiene éster puede ser un polímero que comprende al menos un monómero de al menos un éster alquílico de un 1,2-diácido etilénicamente insaturado, en donde los grupos alquilo del éster contienen en promedio de 10 a 36 átomos de carbono. Este material es un polímero que tiene una cadena principal sustancialmente de cadena de carbono derivada de la polymerización de adición de un diácido etilénicamente insaturado, opcionalmente con otros comonómeros, descritos a continuación. Los grupos ácidos polymerizados están al menos parcialmente, y pueden estar sustancialmente completamente, en forma de ésteres alquílicos. La referencia en el presente documento a la polymerización de ácidos no pretende ser limitativa del uso del ácido real en la reacción de polymerización, pero abarca la polymerización de ésteres y otros materiales que pueden convertirse en ésteres, incluyendo anhídridos y haluros de ácido.
- 10 Los diácidos que son capaces de polymerización pueden abarcar aquellos ácidos etilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono, incluyendo aquellos con insaturación  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénica. Los materiales específicos incluyen ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico y sus equivalentes reactivos. Entre estos diácidos, puede usarse ácido fumárico; el correspondiente éster dialquílico es un fumarato de dialquilo. Se entiende que el ácido maleico y el ácido fumárico se vuelven sustancialmente equivalentes después de que se polymericen, ya que su doble enlace se convierte en un enlace sencillo durante la reacción de polymerización, aunque los detalles de la estereoquímica del polímero resultante pueden diferir. Las referencias en el presente documento a polímeros de ácido fumárico o ésteres fumáricos pretenden incluir polímeros derivados de manera similar de ácido maleico, anhídrido maleico o ésteres maleicos.
- 15 Los polímeros útiles en la presente tecnología pueden prepararse directamente a partir de un éster del ácido, del propio ácido, o (en el caso de determinados diácidos) el anhídrido, o de otros monómeros reactivos. Si el polímero se prepara a partir de uno de los materiales distintos del éster, puede convertirse en forma de éster mediante la reacción del polímero con un alcohol adecuado o mediante otras reacciones bien conocidas.
- 20 El alcohol con el que se hace reaccionar el monómero ácido o la funcionalidad de ácido polimérico o equivalente de la misma para formar el éster es un alcohol con una cadena de alquilo que contiene de 10 a 36 átomos de carbono, tal como de 10 a 28 o de 12 a 22 átomos de carbono. Esto asegura que hay al menos una ramificación alquilo en el agente de solubilidad de 10 a 36 átomos de carbono. El grupo alquilo no necesita derivarse de un único alcohol de una sola longitud de cadena, sin embargo, pero puede derivarse de una mezcla de alcoholes si se desea, siempre que al menos en promedio las longitudes de cadena de la porción de alcohol se encuentren dentro del intervalo deseado.
- 25 El polímero que contiene éster del componente (c) también puede contener otros monómeros derivados de compuestos etilénicamente insaturados. Estos comonómeros pueden ser monómeros que contienen éster de cadena corta. Los ejemplos de monómeros que contienen éster de cadena corta incluyen alcanoatos de vinilo donde el resto de alcanoato contiene hasta 8 átomos de carbono y preferiblemente hasta 4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo. Otros ejemplos son ésteres de cadena corta de ácidos insaturados, que tienen menos de 8 o 10 átomos de carbono, tales como hasta 4 átomos de carbono en el resto derivado de alcohol. Tales ésteres de cadena corta incluyen acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo o metacrilato, y n-butilo, t-butilo y acrilato de isobutilo o metacrilato. Alternativamente, o adicionalmente, el polímero puede contener comonómeros de alquil éter de cadena corta, donde el grupo alquilo tiene hasta 8 átomos de carbono y preferiblemente hasta 4 átomos de carbono. Ejemplos son grupos vinil éter tales como alquil vinil éteres, por ejemplo, etil vinil éter, propil vinil éter, y los butil vinil éteres.
- 30 Un comonómero adecuado es acetato de vinilo, y el copolímero es, en una realización, un copolímero con un fumarato de alquilo, tal como un fumarato de dialquilo, con acetato de vinilo. La razón molar de fumarato de alquilo con respecto a acetato de vinilo puede, en determinadas realizaciones, variar de desde 1:2 hasta 100 por ciento en moles de fumarato de alquilo (es decir, un homopolímero); en algunos casos, las razones molares pueden ser 1:2 a 2:1 o 0,9:1 a 1:0,9.
- 35 El polímero del componente (c) también puede contener otros monómeros copolimerizables tales como  $\alpha$ -olefinas, incluyendo etileno o propileno, o monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno, así como, opcionalmente, monóxido de carbono o dióxido de azufre. La cantidad de estos y otros comonómeros suplementarios, si lo hay, puede ser lo suficientemente baja como para que el polímero retenga sustancialmente su carácter como un polímero de alquenolato de hidrocarbilo, modificado por la presencia de los comonómeros definidos anteriormente.
- 40 Los polímeros del componente (c) pueden prepararse mediante métodos conocidos. En un caso, di-(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>) fumarato se mezcla con una cantidad apropiada de acetato de vinilo o estireno, y los reactivos se mezclan y calientan, con o sin un disolvente o diluyente, en presencia de una pequeña cantidad de un iniciador a de 25 °C a 150 °C, o hasta 100 °C. Dado que la polymerización es exotérmica, se puede requerir enfriamiento para mantener la mezcla de reacción a la temperatura deseada. Puede ser conveniente añadir uno de los reactivos al otro reactivo o reactivos durante un periodo de tiempo para controlar la velocidad de la reacción. La polymerización puede llevarse a cabo en presencia de una pequeña cantidad de un iniciador, tal como un peróxido orgánico, tal como peróxido de benzilo, o azobis-isobutironitrilo. A menudo, puede usarse del 0,01 al 1,5 % del iniciador. El tiempo de reacción puede variar de desde 1 hasta 30 horas dependiendo de la temperatura, reactividad de los monómeros y otras condiciones de reacción. La polymerización puede realizarse de manera continua o

discontinua. Los detalles de tales polimerizaciones son bien conocidos por los expertos en la técnica y se notifican con mayor detalle en la patente estadounidense 3.250.715. Los polímeros también se describen en la patente estadounidense 6.017.370.

- 5 El peso molecular del polímero resultante dependerá de una variedad de factores bajo el control del operador experto, incluyendo concentraciones de monómeros y catalizadores. El polímero tal como se usa en la tecnología descrita puede tener un peso molecular promedio en número de 5.000 a 400.000, o de 6.000 a 100.000, o de 8.000 a 50.000, o de 10.000 a 45.000.
- 10 El agente de solubilidad puede estar presente en una cantidad del 0,1 al 10 por ciento en peso, o del 0,5 al 5 por ciento en peso, en un concentrado. En una composición de revestimiento completamente formulada y diluida, lista para su aplicación a una superficie, su cantidad puede ser del 0,005 al 7 por ciento en peso, o del 0,01 al 5, o del 0,02 al 4, o del 0,02 al 2,2, o del 0,1 al 1,5 por ciento en peso.
- 15 La razón en peso relativa de componente de triglicéridos (cera) con respecto al agente de solubilidad es de 1000:1 a 5:1, preferiblemente de 300: a 10:1, o de 200:1 a 15:1, o de 100:1 a 20:1, o de 80:1 a 30:1, o 60:1 a 40:1, o de 60:1 a 5:1, o alternativamente de 30:1 a 7:1, o de 15:1 a 8:1.
- 20 La formulación normalmente también contendrá una sal de un alquilarilsulfonato que tiene uno o más grupos hidrocarbilo o alquilo de longitud suficiente para proporcionar solubilidad en un aceite hidrocarbonado. La "longitud suficiente" puede ser de al menos 12 átomos de carbono y hasta 200 átomos de carbono, tal como 18 a 100 o 24 a 48 átomos de carbono en los grupos alquilo o hidrocarbilo combinados o, alternativamente, en el más largo de tales grupos si hay más de uno. En una realización, cada grupo hidrocarbilo o alquilo puede contener individualmente al menos 8 o al menos 12 átomos de carbono, y hasta 200 átomos de carbono, o de 18 a 100 o de 24 a 48. La sal puede ser una sal metálica, una sal de amonio o una sal de amina (incluyendo amonio cuaternario). En una realización puede ser una sal metálica. Los ejemplos de sales de sulfonato metálico incluyen sales de peso molecular relativamente bajo tales como mono-, di- o tri-nonal naftaleno sulfonato de calcio (o mezclas de especies mono-, di- y tri-alquilo) y sales de peso molecular relativamente más alto tales como bencenosulfonatos o toluenosulfonatos de oligo o polipropeno de calcio. Estas pueden ser sales neutras o sales sobrebasificadas. Las sales neutras son aquellas que contienen aproximadamente o exactamente una cantidad estequiométrica de ion metálico para neutralizar la funcionalidad ácida del ácido alquilarilsulfónico. Las sales sobrebasificadas se preparan mediante reacción con un exceso estequiométrico de metal, tal como calcio, bario, magnesio, potasio, zinc o sodio, en forma de un compuesto básico tal como, en el caso de calcio, el óxido, hidróxido o, en última instancia, el carbonato como resultado del tratamiento con dióxido de carbono. Los materiales sobrebasificados son bien conocidos en la industria del lubricante como detergentes sobrebasificados y también pueden funcionar como tensioactivos o agentes humectantes. Opcionalmente, el alquilarilsulfonato puede prepararse como una sal neutra o sobrebasificada con amoniaco o una amina tal como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina o 2-ethylhexilamina, o un catión de amonio cuaternario. Normalmente se proporcionan en forma comercial en presencia de una cantidad de un aceite diluyente, normalmente un aceite mineral tal como un aceite de API del grupo I, en el que a menudo se preparan. La cantidad de aceite diluyente que puede asociarse y acompañarse a la sal de alquilarilsulfonato metálico puede estar en la razón de 1:5, a 5:1 de la sal, con respecto a aceite. Los detergentes sobrebasificados se describen con detalle en las patentes estadounidenses 2.501.731; 2.616.905; 2.616.911; 2.616.925; 2.777.874; 3.256.186; 3.384.585; 3.365.396; 3.320.162; 3.318.809; 3.488.284; y 3.629.109.
- 45 La cantidad de la sal metálica del alquilarilsulfonato en un concentrado será normalmente del 15 al 40 por ciento en peso, y en algunas realizaciones del 20 al 30, del 24 al 28 o del 18 a 25 por ciento, en base libre de aceite. Su cantidad de una composición de revestimiento completamente formulada y diluida será normalmente del 1 al 30 por ciento en peso, y en algunas realizaciones del 2 al 20 o del 3 al 15 o del 3 al 8 por ciento en peso.
- 50 Las composiciones de revestimiento de la tecnología descrita también incluyen un diácido o poliácido carboxílico que tiene al menos 10 átomos de carbono. Por "poliácido" se entiende un material que tiene tres o más grupos ácido carboxílico. Sin embargo, si el diácido o poliácido es un diácido que tiene dos grupos ácido carboxílico en átomos de carbono adyacentes, entonces el diácido debe tener al menos 14 átomos de carbono totales. En una realización, el diácido o poliácido es un diácido que tiene al menos 16 átomos de carbono, estando separados los dos grupos ácido carboxílico en al menos 6 átomos de carbono. En tal realización, también puede haber más de dos grupos de ácido carboxílico presentes, pero si así, al menos dos de ellos pueden estar separados por al menos 6 átomos de carbono que no están sustituidos por un grupo carboxílico. Los átomos de carbono de separación en tal realización son normalmente no aromáticos y, en una realización, comprenden una cadena de carbono, es decir, sin interrupción por átomos de oxígeno o nitrógeno insertados. En determinadas realizaciones, los grupos carboxílicos pueden estar separados por de 8 a 24 átomos de carbono, o de 10 a 20, o de 12 a 20, o de 14 a 18 átomos de carbono.
- 60 Un tipo de diácido se conoce como ácidos dímeros o ácidos dimerizados. Los ácidos dímeros son productos preparados normalmente por dimerización de ácidos grasos insaturados de cadena larga, por ejemplo, C18. A menudo se preparan por autocondensación de ácido oleico o ácidos grasos de aceite de resina. Los ácidos dímeros son mezclas de materiales de peso molecular relativamente alto, p.m. de alrededor de 560, pero son líquidos a temperatura ambiente. Son materiales disponibles comercialmente que pueden prepararse mediante una reacción de Diels-Alder o por una ruta de radicales libres,
- 65

o mediante catálisis en un sustrato tal como arcilla. Entre muchas estructuras posibles para los ácidos dímeros, se muestra a continuación una representativa:



- 15 15 Los ácidos dímeros y su preparación se comentan extensamente en la *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, tercera edición, volumen 7, páginas 768 - 782, John Wiley & Sons, Nueva York (1979).

En otra realización, un diácido puede incluir un ácido succínico sustituido con hidrocarbilo que tiene al menos 14 átomos de carbono que incluye los cuatro átomos de carbono del resto de ácido succínico, por ejemplo, ácido succínico sustituido con un alquilo de 10 carbonos. En otras realizaciones, habrá al menos 12, 14, 16 o 18 átomos de carbono en un sustituyente alquilo de este tipo (para un número total de 16, 18, 20 o 22 átomos de carbono). El número de átomos en el sustituyente de alquilo puede ser de hasta 36 o 30 o 24 o 22 átomos de carbono.

- 20 25 En otra realización, el diácido puede ser un diácido  $\alpha$ ,  $\omega$ -alquileno, de al menos 10 o 12 átomos de carbono, y hasta, por ejemplo, 36 o 24 o 18 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen ácido 1,10-decanodioico, ácido 1,12-dodecanodioico y ácido 1,18-octadecanodioico.

30 La cantidad del diácido o poliácido descrito anteriormente en la composición de revestimiento de la tecnología descrita, cuando está en un concentrado, puede ser del 2 al 20 por ciento en peso, o del 3 al 10 por ciento, o del 5 al 6 por ciento. La cantidad correspondiente en una composición de revestimiento diluida completamente formulada puede ser del 0,1 al 14 por ciento, o del 0,2 al 10 por ciento, o del 0,4 al 8 por ciento, o del 0,4 al 5 por ciento o del 1 al 5 por ciento.

35 También pueden estar presentes otros materiales que pueden afectar a la solubilidad, adhesión o protección contra la corrosión. Por ejemplo, los inhibidores de la corrosión pueden incluir tiadiazoles, triazoles, imidazolinas, ésteres de borato, ésteres de fósforo, aminas y ácidos carboxílicos. La cantidad de un inhibidor de la corrosión, si está presente, puede ser del 0,1 al 30 por ciento en peso o del 0,25 al 20 o del 0,5 al 10 por ciento en un concentrado, o, en una composición de revestimiento completamente diluida, del 0,005 al 20 por ciento, o del 0,01 al 15 por ciento, o del 0,02 al 12 por ciento, o del 0,02 al 7 por ciento o del 0,1 al 5 por ciento.

- 40 45 Otro material que puede estar presente opcionalmente es un condensado de fenol-formaldehído, a veces denominado resina Novolac. El componente fenol puede ser un fenol sustituido con hidrocarbilo y, en una realización, puede ser un fenol sustituido con alquilo C10-C36, C22-C24 o C12-C20. Frecuentemente, la razón molar de formaldehído con respecto a fenol puede ser aproximadamente igual a uno o puede ser inferior a uno, para evitar la formación de material de muy alto peso molecular. Estos condensados pueden prepararse por reacción de los componentes, con calentamiento, en presencia de una cantidad catalítica de ácido tal como ácido sulfúrico. La cantidad de condensado de fenol-formaldehído, si está presente, puede ser del 0,1 al 10 por ciento en peso o del 1 al 7 por ciento, o del 2 al 6 por ciento en peso en un concentrado, o en una composición de revestimiento completamente diluida, del 0,005 al 7 por ciento, o del 0,01 al 5 por ciento, o del 0,02 al 4 por ciento, o del 0,02 al 2,5, o del 0,1 al 2 por ciento en peso.

50 55 Otro material opcional es una cera hidrocarbonada, que, si se desea, puede estar presente además de la(s) cera(s) de triglicéridos descrita(s) anteriormente. Los ejemplos de ceras hidrocarbonadas incluyen cera de parafina, incluyendo cera de parafina sintética derivada de procesos Fischer-Tropsch, y cera microcristalina. La cera hidrocarbonada puede ser una cera de petróleo de bajo punto de fusión, tal como una cera de parafina que tiene un punto de fusión de 32-36 °C. El hidrocarburo ceroso puede comprender moléculas que contienen de 18 a 75, o de 20 a 36 átomos de carbono. La cantidad de cera hidrocarbonada, si está presente, estará en una cantidad menor que la necesaria en ausencia de las ceras de triglicéridos. Por tanto, puede estar presente, por ejemplo, a del 0,1 al 30 o del 1 al 28 o del 5 al 25 por ciento en peso en un concentrado, o, en una composición de revestimiento completamente diluida a del 0,005 al 20 por ciento, o del 0,01 al 15 por ciento, o del 0,02 al 12 por ciento, o del 0,02 al 7 o de 0,1 al 5 por ciento en peso.

- 60 65 En relación con la cera hidrocarbonada (pero se considera por separado para la presente discusión) es la presencia opcional de una cera hidrocarbonada oxidada. Cualquiera de las ceras hidrocarbonadas mencionadas anteriormente puede estar presente como ceras oxidadas. En una realización, la cera oxidada puede ser una cera de parafina oxidada. Una cera de parafina puede oxidarse parcial o selectivamente mediante métodos conocidos, por ejemplo, mediante tratamiento con catalizador de metal de transición. La cera oxidada contendrá normalmente una funcionalidad ácido carboxílico, que puede convertirse en la forma de éster mediante reacción con un alcohol tal como metanol, etanol, propanol, butanol u otros alcoholes lineales. La elección del alcohol también puede incluir opcionalmente estructuras de ramificación o anillo. La

cantidad de cera hidrocarbonada oxidada, si está presente, puede estar a del 1 al 25 por ciento en peso, o del 2 al 20, o del 5 al 15 por ciento, en un concentrado. En una composición de revestimiento diluida completamente formulada, la cantidad puede ser del 0,05 al 18 por ciento, del 0,1 al 13 por ciento, del 0,2 al 10 por ciento, o del 0,2 al 6 por ciento, o del 0,5 al 5 por ciento en peso.

5 Otro material opcional es un ácido graso, que debe distinguirse de los ácidos diácidos o dímeros descritos anteriormente. Los ácidos grasos son normalmente ácidos carboxílicos con una cadena de carbono de 8 a 24 átomos de carbono, a menudo derivados por hidrólisis de aceites o grasas naturales. Pueden estar saturados o insaturados y pueden contener sustituyentes adicionales tales como un grupo hidroxilo. Los ácidos grasos son bien conocidos y normalmente pueden incluir ácido esteárico o ácido hidroxisteárico. La cantidad de ácido graso, si está presente, puede ser del 0,1 al 8 por ciento en peso, o del 0,5 al 6, o del 1 al 5, o del 3 al 5 por ciento. En una composición de revestimiento diluida completamente formulada, la cantidad puede ser del 0,02 al 1,6 por ciento, o del 0,1 al 1,2, o del 0,2 al 1, o del 0,6 al 1 por ciento.

10 15 La composición de revestimiento también puede contener opcionalmente un disolvente orgánico. Normalmente será algún disolvente orgánico, normalmente de aceite hidrocarbonado o aceite mineral, que acompaña a la sal metálica de un alquilarilsulfonato, en las cantidades relativas tal como se describió anteriormente, y en un concentrado, la cantidad de dicho disolvente puede ser del 10 al 30 por ciento en peso o del 15-25, del 12-16 o del 14-15 por ciento del concentrado, que será una cantidad suficiente para disolver la sal metálica. El disolvente adicional también puede estar presente opcionalmente en el concentrado, si se desea, aunque la mayoría del disolvente se añadirá en la preparación de la composición de revestimiento diluida completamente formulada. La cantidad de disolvente será normalmente una cantidad para proporcionar una viscosidad y un rendimiento reológicos apropiados para que la composición de revestimiento se pueda aplicar a un artículo o sustrato metálico. Por tanto, si el concentrado se diluye hasta el 20 por ciento en la composición de revestimiento final, la cantidad total de disolvente será normalmente del 2 al 4 por ciento del alquilarilsulfonato metálico más el 80 por ciento de disolvente adicional para hacer la dilución, para un total del 82-84 por ciento de disolvente. La cantidad total de disolvente dependerá, por supuesto, de la cantidad de dilución usada para preparar la composición de revestimiento final y, por tanto, puede ser del 40 al 95 por ciento en peso, del 60 al 88 o del 80 al 86 o del 82 al 84 por ciento en peso.

20 25 30 35 Los aceites adecuados incluyen aceites tanto naturales como sintéticos, aceite derivado de hidrocraqueo, hidrogenación e hidroacabado, aceites no refinados, refinados, rerefinaados o mezclas de los mismos. Una descripción más detallada de aceites no refinados, refinados y rerefinaados se proporciona en la publicación internacional WO 2008/147704, párrafos [0054] a [0056] y en los párrafos correspondientes del documento US-2010-0197536. Se describe una descripción más detallada de aceites lubricantes naturales y sintéticos en los párrafos [0058] a [0059] respectivamente del documento WO 2008/147704. Los aceites sintéticos pueden producirse mediante reacciones de Fischer-Tropsch y normalmente pueden ser hidrocarburos de Fischer-Tropsch hidroisomerizados o ceras. En una realización, los aceites pueden prepararse mediante un procedimiento sintético de gas a líquido Fischer-Tropsch, así como otros aceites gas a líquido. En una realización, el aceite puede seleccionarse de cualquiera de los aceites base en los grupos I-V tal como se especifica en las directrices de la capacidad Intercambio de aceite Base de Petróleo americano (API). Los cinco grupos de aceite base son los siguientes: Grupo I: >0,03 % de azufre y/o < 90 % saturados e índice de viscosidad (VI) de 80 a 120; Grupo II: ≤0,03 % de azufre y ≥90 % saturados y VI de 80 a 120; Grupo III: ≤0,03 % de azufre y ≥90 % saturados y >120; Grupo IV: todas las 40 polialfaolefinas; Grupo V: todos los demás. Los grupos I, II y III son reservas de base de aceite mineral. Los aceites naturales incluyen también aceites vegetales tales como aceite de coco, aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de colza (canola), aceite de maíz, aceite de semilla de sésamo, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de palma, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de linaza y aceite de tung.

45 El disolvente orgánico también puede comprender un disolvente orgánico volátil tal como nafta (también conocido como éter de petróleo), alcoholes minerales, queroseno, lactato de etilo y similares. Estos pueden ser disolventes hidrocarbonados. Tales materiales pueden tener un punto de ebullición de 30 a 60 °C o temperaturas más altas, hasta un intervalo de 175 a 280 °C.

50 La composición de revestimiento también puede contener, opcionalmente, uno o más componentes o aditivos adicionales que se usan convencionalmente en metales de revestimiento, en cantidades convencionales. Tales aditivos opcionales pueden incluir antioxidantes, formadores de película poliméricos tales como polímeros acrílicos, tensioactivos (incluyendo agentes humectantes), colorantes, antiespumantes, desemulsionantes y modificadores de la reología. En una realización, la composición de revestimiento contiene un desemulsionante, materiales disponibles comercialmente y bien conocidos por los expertos en la técnica.

55 Las composiciones de revestimiento de la tecnología descrita pueden prepararse mezclando los componentes deseados junto con agitación y, si se desea, con calentamiento. No hay ningún orden de mezclado requerido particular, y los detalles de la mezcla de cualquier composición particular serán evidentes para el experto. Puede ser deseable, por ejemplo, evitar las condiciones de procesamiento o mezcla que conducirían a la saponificación de las ceras, tales como altas temperaturas o la presencia de ácido o base fuerte.

60 65 Las composiciones descritas encuentran un uso ventajoso particular como revestimientos sobre superficies metálicas. A menudo, las superficies metálicas pueden ser superficies de metal ferroso que están sujetas a óxido, tal como acero y hierro fundido, aunque muchas superficies de metal no ferrosos (por ejemplo, aluminio, cobre, latón) pueden derivar protección y, por tanto, beneficiarse de las composiciones descritas también. Las superficies ferrosas se consideran también que incluyen

superficies tratadas de hierro o acero, tales como superficies de acero galvanizado, superficies de fosfato de zinc galvanizado o superficies de acero tratadas con fosfato de zinc. La protección puede ser de óxido u otras formas de corrosión o, en algunas realizaciones, protección de diversos tipos de contaminación tales como suciedad o graffiti. En algunas realizaciones, los revestimientos pueden ser útiles para proporcionar protección a un artículo durante un periodo de semanas o meses, por ejemplo, durante el envío, almacenamiento o fabricación, en lugar de durante años como podría ser típico de una pintura u otro revestimiento permanente. Sin embargo, en otras realizaciones, el revestimiento puede dejarse en la superficie indefinidamente (por ejemplo, incluso durante un periodo de años).

5 La composición de revestimiento de la tecnología descrita se puede aplicar a un artículo o superficie mediante cepillado, laminación, inmersión, revestimiento por cortina, rasqueta, limpieza o pulverización. La pulverización puede efectuarse usando un dispositivo de pulverización/bomba sin aire, pulverizador de aire convencional o un método electrostático. El revestimiento aplicado puede tener cualquier espesor deseado, tal como de 2 µm a 200 µm o de 5 a 150 µm, o de 10 a 100 µm.

10 15 Si la composición de revestimiento, tal como se aplica, contiene un disolvente volátil, ese disolvente se eliminará normalmente como una parte del proceso de revestimiento, antes del envío, almacenamiento o uso del material revestido. El secado (o evaporación del disolvente) puede realizarse con calor y ventilación, con ventilación o flujo de aire, o por otros medios conocidos. El espesor del revestimiento, después de la eliminación del disolvente, normalmente difiere del espesor del revestimiento aplicado (incluyendo el disolvente volátil), por lo que se puede hacer una corrección, tal como reconocerá 20 el experto en la técnica. En determinadas realizaciones, la composición de revestimiento puede contener un disolvente no volátil que no se eliminará mediante secado o evaporación.

25 Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta exclusiva de cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. A menos que se indique lo contrario, cada sustancia química o composición a la que se hace referencia en el presente documento debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales tales como los que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial.

30 35 Tal como se usa en el presente documento, el término "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono unido directamente al resto de la molécula y que tiene predominantemente carácter de hidrocarburo. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen: sustituyentes hidrocarbonados, incluyendo sustituyentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos; sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarburos que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente de hidrocarburos del sustituyente y heterosustituyentes, es decir, sustituyentes que tienen de manera similar un carácter predominantemente hidrocarbonado pero contienen distintos de carbono en un anillo o cadena. Una definición más detallada del término "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se encuentra en los párrafos [0137] a [0141] de la solicitud publicada estadounidense 2010-0197536.

40 45 Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añaden inicialmente. Por ejemplo, los iones metálicos de un compuesto pueden migrar a sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos formados de este modo, incluyendo los productos formados al emplear la composición lubricante de la presente invención en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de una fácil descripción. Sin embargo, todas esas modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del alcance de la presente invención; la presente invención abarca la composición lubricante preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

50 La invención en el presente documento es útil para impartir propiedades preventivas de herrumbre y corrosión y rendimiento a superficies metálicas, tales como rendimiento antiherrumbroso para superficies de metal feroso, tal como puede entenderse mejor con referencia a los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

55 Las composiciones de revestimiento se preparan combinando los componentes tal como se muestra en la tabla I a continuación. Las cantidades están en porcentaje en peso y pueden no dar un total del 100 % debido al redondeo. Los aceites/ceras naturales enumerados se compran comercialmente y se hidrogenan hasta cierto grado. Sus puntos de fusión (pico) se miden mediante calorimetría diferencial de barrido y pueden diferir algo de los puntos de fusión informados en la bibliografía comercial. Las composiciones de la tabla están en forma de concentrados que pueden diluirse, por ejemplo, al 20 % de concentrado + el 80 % de aceite o disolvente para preparar una formulación final para recubrir una superficie metálica.

60

Tabla I

	Ej. 1*	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 5	Ej. 7
5		26,2	26,2	37			25,4
					12,2		
					7,2	30	
10		26,2		18	28,4		25,4
		26,2				18,6	
					0,5		
15		1,0	1,0			1,6	1
20				5,0			
25					0,5		
30						1,0	2,9
	4,1	4,1			3,0		3,9
				6,0		4,1	
35							
	18,1	18,1	18				17,6
40						23,8	
				30			
	24,5	24,5	16				23,8
					18,2	10	
						10	

45

50

55

60

65

Tabla I, continuación

	Ej. 8	Ej. 9	Ej. de ref. 10	Ej. de ref. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. de ref. 14
5	Cera de soja, p.f. 44 °C	26,1	34,7	52,4	26,5	26,4	26,6
	Cera de palma, p.f. 41 °C						
10	Cera de soja, p.f. 58 °C						
	Cera de soja, p.f. 24 °C	26,1					
15	Cera de coco, p.f. 23 °C		17,3		26,5	26,4	26,6
	Cera de petróleo oxidado (C20-36), éster butílico						
20	Copolímero de fumarato de alquilo C16-18 y acetato de vinilo, razón en peso ~8:1, p.m. ~ 256.000	1	1	1		1	1
	Copolímero de fumarato de alquilo C12-22 y acetato de vinilo, razón en peso ~7:1, p.m. ~ 137.000						
25	Copolímero de éster alquilílico C8-18 de anhídrido maleico y estireno, razón en peso ~4:1, p.m. ~ 50.000						
30	Ácido esteárico	3,0					
	Ácido graso C-18 dimerizado	4,0	4,0	4,1	4,1		
35	Ácido graso C-12– C-18 mixto dimerizado						
	Ácido alquilsuccínico C-12					2,1	
	Ácido alquilsuccínico C-18						2,65
40	Alquilbenceno sulfonato de calcio neutro <sup>a</sup>	22,3	24,7	18,1	18,3	18,2	18,4
	Mono-, di-y tri-C <sub>9</sub> alquil naftaleno-sulfonato de calcio neutro						
45	Alquitolueno sulfonato de bario neutro						
	aceite mineral nafténico	17,6	18,3	24,5	24,7	26,0	24,9
	aceite mineral parafínico						
	alcoholes minerales						

\* Un ejemplo de referencia o comparativo – un material comercial que contiene cera(s) de petróleo y cera(s) oxidada(s), ácido(s) graso(s) dimérico(s), alquilbenceno sulfonato y aceite mineral.

~ significa “aproximadamente”. Los pesos moleculares son promedio en peso

a. preparado a partir de hidróxido de calcio y ácidos mono- y di-alquilbencenosulfónicos mixtos con grupos alquilo de gran tamaño C12. La cantidad se presenta sin aceite diluyente convencional, que se incluye en la cantidad de aceite mineral enumerado por separado. Incluyen pequeñas cantidades de diversos auxiliares de procesamiento normalmente presentes en el material comercial.

55 Algunas de las formulaciones anteriores se diluyen hasta el 20 % en aceite mineral o alcoholes minerales, tal como se indica, y se someten a prueba. El primer conjunto de pruebas es la solubilidad a temperatura ambiente. Las mezclas del 20 % de las formulaciones en los disolventes indicados en la tabla II se agitan y luego se dejan reposar a temperatura ambiente. Después de 28 días, las mezclas se evalúan visualmente y cada una se encuentra clara, lo que indica una buena solubilidad.

Tabla II

	Solubilidad	Alcoholes minerales	Aceite parafínico, grupo I de API	Aceite mineral nafténico	Aceite parafínico, grupo II de API
5	Ej. 1 (ref)	claro	claro	claro	claro
10	Ej. 2	claro	claro	claro	claro
15	Ej. 3	claro	claro	claro	claro
20	Ej. 7	claro	claro	claro	sl. ppt.
25	Ej. 8	claro	claro	claro	claro
30	Ej. 9	claro	claro	claro	claro
35	Ej. de ref. 10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
40	Ej. de ref. 11	sl. ppt.	sepn.	sl. ppt.	sepn.
45	Ej. 12	claro	claro	claro	n.d.
50	Ej. 13	claro	claro	claro	n.d.
55	Ej. de ref. 14	claro	claro	claro	n.d.

n.d. = no determinado

sl. ppt. = ligera precipitación

sepn. = separación

Los ejemplos de la tecnología descrita mostraron la misma solubilidad excelente que el material comercial del ejemplo 1. La única excepción es un ligero precipitado observado a partir de la formulación del ejemplo 7 en un grado de aceite que, sin embargo, no está presente en una formulación idéntica informada como ejemplo 8. Por el contrario, el material del ejemplo de referencia 11, sin el agente de solubilidad, muestra una precipitación o separación comercialmente inaceptable de la disolución.

Las muestras de algunos de los ejemplos se disuelven en alcoholes minerales y se aplican a superficies de acero que se someten a la prueba de pulverización de sal como se describe en la norma ASTM B 117. La formulación de prueba se aplica a múltiples tipos de acero. El espesor típico de los revestimientos sumergidos es de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$ . Horas hasta el fallo es el tiempo en el que al menos el 5 % de la superficie tratada muestra herrumbre tal como se describe en la norma ASTM D610. Se dan dos números para cada muestra, siendo el primero la última hora de pase y siendo el segundo la primera hora de fallo. Múltiples entradas representan múltiples ejecuciones. Los resultados se muestran en la tabla III.

45

50

55

60

65

Tabla III

Ej. h. hasta el fallo	1 (R)	2	3	7	8	9	10 (R)	11 (R)	12	13	14 (R)
A, panel 1	80-144	408-424	312-328	400-408, 520-584, 288-304	328-336	336-400	0-64	336-344	216-224	224-240	24-40, 0-4, <6
A, panel 2	72-80	312-328	264-280	240-304, 520-84	>64**	336-400	0-64	368-392	224-240	192-200	24-40, 0-4, <6
B, panel 1	168-232	624-640	n.d.	912-928	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B, panel 2	264-280	624-40	n.d.	744-760	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

A = revestido sobre Q matte (acero 1008)

B = revestido sobre Bonderite™ 958 (acero de fosfato de zinc)

n.d. = no determinado

(R) = un ejemplo de referencia o comparativo

\* En una serie de ejecución de estos ejemplos, los resultados de la prueba de pulverización de sal sobre acero 1008 son muy malos, por motivos que se desconocen, posiblemente a error en la formulación, en la realización de las pruebas o en el revestimiento de las muestras.

\*\* El panel se retira después de 64 horas sin fallo.

No se observa diferenciación significativa en muestras de acero electrogalvanizado.

Los resultados muestran que las formulaciones de los ejemplos 2, 3, 7, 8, 9, 12 y 13 imparten una resistencia significativamente mejorada a la herrumbre en comparación con el material de referencia comercial, mientras se proporciona un rendimiento de solubilidad bueno o aceptable. Los ejemplos de referencia 10 y 14, al tiempo que muestran buena solubilidad, no imparten un buen rendimiento antiherumbroso. El ejemplo de referencia 11, al tiempo que muestra un buen rendimiento antiherumbroso en una muestra recién preparada, no tiene la estabilidad de almacenamiento requerida para la viabilidad comercial ni para asegurar el rendimiento antiherumbroso si se aplica a una superficie después del almacenamiento. Se observa que la prueba de pulverización de sal puede conducir ocasionalmente a resultados que muestran un fallo aparente de una formulación de otro modo buena, y los pocos casos se observan en una nota a la tabla.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende:
  - 5 (a) un primer triglicérido que tiene un punto de fusión de 38 °C a 60 °C;
  - (b) un segundo triglicérido que tiene un punto de fusión de 20 °C a 30 °C;
  - 10 (c) un polímero que contiene éster soluble en hidrocarburos que tiene al menos una ramificación de 10 a 36 átomos de carbono y que tiene un peso molecular promedio en número de 5000 a 300.000;
  - (d) un diácido carboxílico o poliácido que tiene al menos 10 átomos de carbono, siempre que si el diácido o poliácido es un diácido que tiene dos grupos ácido carboxílico en átomos de carbono adyacentes, entonces dicho diácido tendrá al menos 14 átomos de carbono;
  - 15 (e) una sal de un ácido alquilarilsulfónico, en donde el grupo alquilo del mismo es de longitud suficiente para proporcionar solubilidad de la sal en un aceite hidrocarbonado; y
  - (f) un aceite hidrocarbonado en una cantidad suficiente para disolver dicha sal;
- 20 en donde el primer y el segundo triglicéridos están presentes en una razón en peso relativa de 1:10 a 10:1 y en donde la razón en peso relativa de la suma de los componentes (a) y (b), los triglicéridos, con respecto a (c), el polímero que contiene éster soluble en hidrocarburos, es de 1000:1 a 5:1.
- 25 2. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde la cantidad de (a) el primer triglicérido es del 15 al 40 por ciento en peso, la cantidad de (b) el segundo triglicérido es del 15 al 40 por ciento en peso, la cantidad de (c) el polímero que contiene éster soluble en hidrocarburos es del 0,5 al 10 por ciento en peso, la cantidad de (d) el diácido carboxílico o poliácido es del 2 al 6 por ciento en peso, la cantidad de (e) la sal es del 15 al 40 por ciento en peso y la cantidad de (f) el aceite hidrocarbonado es del 10 al 30 por ciento en peso.
- 30 3. La composición de revestimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende además (g) un disolvente orgánico además de dicho aceite hidrocarbonado.
- 35 4. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la cantidad de (a) el primer triglicérido es del 1 al 18 por ciento en peso, la cantidad de (b) el segundo triglicérido es del 1 al 18 por ciento en peso, la cantidad de (c) el polímero que contiene éster soluble en hidrocarburos es del 0,05 al 3 por ciento en peso, la cantidad de (d) el diácido carboxílico o poliácido es del 0,1 al 3 por ciento en peso, la cantidad de (e) la sal es del 1 al 18 por ciento en peso, y la cantidad de (f) el aceite hidrocarbonado más cualquier disolvente orgánico (g) es del 40 al 95 por ciento en peso.
- 40 5. La composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde (c), el polímero que contiene éster, comprende un copolímero de un éster alquílico con acetato de vinilo o con un compuesto aromático de vinilo, en donde el grupo alquilo contiene de 12 a 22 átomos de carbono.
- 45 6. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde (c) el componente éster del polímero que contiene éster comprende unidades de éster polymerizado de ácido maleico o ácido fumárico.
- 50 7. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde (d) el diácido carboxílico o poliácido tiene dos grupos ácido carboxílico separados por al menos 6 átomos de carbono.
8. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la sal de un ácido alquilarilsulfónico es una sal de calcio, potasio, bario, zinc, magnesio o diamonio o una sal de amina.
- 55 9. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además (h) un condensado de fenol-aldehído sustituido con hidrocarbilo en donde el grupo hidrocarbilo contiene de 10 a 36 átomos de carbono
- 60 10. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además (i) una cera hidrocarbonada oxidada de 18 a 75 átomos de carbono o un éster de la misma.
11. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además un desemulsionante.
- 65 12. Una superficie metálica recubierta con la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Un método para proporcionar protección a una superficie metálica, que comprende aplicar a la misma la composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
14. El método según la reivindicación 13, en donde la composición de revestimiento comprende un disolvente hidrocarbonado volátil, y método que comprende además la etapa de evaporar dicho disolvente.

5