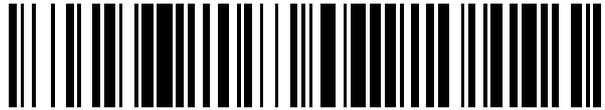


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 808**

51 Int. Cl.:

C10M 129/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2011** **E 11154654 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015** **EP 2363452**

54 Título: **Aditivos anticorrosivos tixotrópicos para líquidos conservantes y grasas lubricantes**

30 Prioridad:

23.02.2010 EP 10154383

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

18.05.2015

73 Titular/es:

**RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH (100.0%)
Düsseldorfer Strasse 23-27
68219 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**KUILDER, MARKUS y
SANDHÖFNER, STEFFEN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 535 808 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

Aditivos anticorrosivos tixotrópicos para líquidos conservantes y grasas lubricantes

5 La presente invención se refiere a nuevos aditivos anticorrosivos tixotrópicos, sustancias portadoras que comprenden estos aditivos anticorrosivos, procedimientos para su preparación y el uso de los mismos para líquidos conservadores y grasas lubricantes.

10 Los aditivos anticorrosivos se usan en sustancias lubricantes y forman una película protectora por reacción química y/o depósito de compuestos polares en la superficie metálica. Las propiedades tixotrópicas promueven una aplicación más fácil y una mejor adherencia, y por lo tanto también las propiedades anticorrosivas sobre la superficie metálica.

15 Como aditivos anticorrosivos se conocen sobre todo los sulfonatos, en particular dialquilbencenosulfonato, y/o carboxilatos, o también aditivos anticorrosivos libres de cenizas, tal como semiéster de ácido succínico, derivados de ácido succínico neutralizados con amina, o también éster parcial de ácido fosfórico neutralizado con amina.

20 Frecuentemente, para el mejoramiento de la protección anticorrosiva se usan agentes filmógenos, tales como, por ejemplo, petrolato oxidado o también ácido graso de lanolina. Se sabe que la efectividad de la protección anticorrosiva aumenta con el espesor de la capa filmógena, por lo que se da preferencia a las sustancias filmógenas como el petrolato oxidado y el ácido graso de lanolina, por ejemplo. Éstos con frecuencia tienen la desventaja de que los aditivos anticorrosivos resultantes presentan una capacidad de lavado reducida y una menor solubilidad en el producto final.

25 Alternativamente, en el documento US-A 3981682 se describen aditivos anticorrosivos basados en ácidos dicarbónicos de cadena superior en combinación con ácidos grasos, tal como ácido oleico o también ácido graso de coco. El ácido graso de coco, sin embargo, de manera desventajosa, sólo forma una película de menor espesor.

30 Por lo tanto, ha existido una gran demanda de aditivos anticorrosivos que no presenten las desventajas del estado de la técnica.

35 De manera sorprendente, se ha encontrado ahora que los aditivos anticorrosivos tixotrópicos de ácido graso de coco de acuerdo con la presente invención, como materiales filmógenos en combinación con ácido dialquilbencenosulfónico no presentan las desventajas del estado de la técnica en cuanto a la capacidad de lavado y, en particular, su solubilidad en las sustancias portadoras, pero en cambio presentan buenas propiedades de inhibición de la corrosión.

40 Por lo tanto, el objeto de la presente invención consiste en nuevos aditivos anticorrosivos tixotrópicos, en los que se trata de una mezcla de por lo menos un dialquilbencenosulfonato con alquilo = C₈-C₂₄-alquilo con ácido graso de coco, en donde la relación cuantitativa del dialquilbencenosulfonato en relación al ácido graso de coco es de 5 a 1 hasta 1 a 5.

45 En el sentido de la presente invención, alquilo significa C₈-C₂₄-alquilo, preferentemente C₁₀-C₁₄-alquilo, en donde los dos restos de alquilo dentro de la molécula pueden ser iguales o desiguales. Adicionalmente, se da preferencia al uso de mezclas de diferentes dialquilbencenosulfonatos con alquilo-C₈-C₂₄-alquilo.

Los dos restos de alquilo dentro de la molécula pueden ocupar cualquier posición en relación al grupo sulfonato, es decir, en posición orto, meta y/o para. Normalmente se usan mezclas.

50 Los dialquilbencenosulfonatos se pueden producir mediante la sulfonación de los correspondientes dialquilbencenos y la posterior neutralización con bases apropiadas, tales como, por ejemplo, hidróxido de calcio, de acuerdo con los métodos conocidos por los especialistas en la materia. Sin embargo, a este respecto se trata también de productos comercialmente disponibles, por ejemplo de la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH, bajo el nombre comercial Additin® RC 4220.

55 El ácido graso de coco es un producto comercialmente disponible, que se puede obtener, por ejemplo, de la Nordische Ölwerke.

60 Debido a que se trata de un producto natural, la composición puede variar dependiendo del país de origen y del fabricante, lo que sin embargo no tiene efectos en lo referente a las propiedades filmógenas que se intenta obtener mediante la presente invención.

El ácido graso de coco preferentemente es un aceite de coco casi exclusivamente saturado, rico en ácido laurínico y ácido miristínico.

65

Una composición típica, pero sin que la invención esté limitada a ella, es como sigue:

5	Aprox. 48 %	ácido laurínico	= ácido graso C ₁₂ -saturado
	Aprox. 18 %	ácido miristínico	= ácido graso C ₁₄ -saturado
	Aprox. 9 %	ácido palmítico	= ácido graso C ₁₆ -saturado
	Aprox. 7 %	ácido caprílico	= ácido graso C ₈ -saturado
	Aprox. 7 %	ácido oleico	= ácido graso C ₁₈ -insaturado
	Aprox. 6 %	ácido caprílico	= ácido graso C ₁₀ -saturado
	Aprox. 3 %	ácido estearínico	= ácido graso C ₁₈ -saturado
10	Aprox. 2 %	ácido linólico (< 1 % de otros ácidos oleicos).	

15 En los aditivos anticorrosivos tixotrópicos de acuerdo con la presente invención, la relación cuantitativa del dialquilbencenosulfonato en relación al ácido graso de coco es de 5 a 1 hasta 1 a 5. Asimismo se pueden usar, y son igualmente preferentes, las relaciones de 3 a 1 hasta 1 a 3. En una forma de realización particularmente preferente de la presente invención, se ajustan relaciones cuantitativas de 3 a 2 hasta 2 a 3.

20 En una forma de realización adicional de la presente invención, los aditivos anticorrosivos tixotrópicos, dependiendo del campo de aplicación, pueden contener otros aditivos, tales como desemulsionadores, estabilizadores, antioxidantes, antiespumantes, protectores contra el desgaste y/o aditivos de alta presión, pero también otros aditivos anticorrosivos conocidos como, por ejemplo, sulfonatos, carboxilatos, naftenatos, etc.

25 Un objetivo adicional de la presente invención consiste en un procedimiento para la preparación de aditivos anticorrosivos tixotrópicos, en el que ya sea ácido dialquilbencenosulfónico con alquilo = C₈-C₂₄-alquilo o mezclas del mismo se transforma con por lo menos una base y a continuación se añade ácido graso de coco, o alternativamente ácido dialquilbencenosulfónico con alquilo = C₈-C₂₄-alquilo o mezclas del mismo se neutraliza con una base en presencia de un ácido graso de coco, en donde la relación cuantitativa del dialquilbencenosulfonato en relación al ácido graso de coco es de 5 a 1 hasta 1 a 5.

30 En el sentido de la presente invención, las bases son hidróxidos alcalinos y/o alcalinotérreos, preferentemente hidróxido de bario o hidróxido de calcio.

La base se añade preferentemente en exceso, aunque también es posible el uso de la base en proporciones estequiométricas.

35 La transformación / neutralización se realiza preferentemente a temperaturas de 60 a 99 °C en presencia de pequeñas cantidades de agua.

40 La adición bajo agitación del ácido graso de coco debería hacerse a temperaturas ubicadas por encima del punto de fusión del ácido graso de coco, es decir, preferentemente por encima de 40 °C, de manera particularmente preferente a temperaturas alrededor de 60 °C.

De manera preferente, adicionalmente se realiza un paso de filtración después de completar la transformación y antes de envasar el producto, a fin de separar cualquier exceso de base eventualmente existente.

45 También es posible transformar el ácido dialquilbencenosulfónico con por lo menos una base en presencia de una cantidad parcial del respectivo ácido graso de coco y añadir la parte restante de ácido graso de coco después de que se haya efectuado la neutralización.

50 Un objeto adicional de la invención son las sustancias portadoras, que contienen por lo menos un aditivo anticorrosivo tixotrópico de acuerdo con la presente invención. En el sentido de la presente invención, las sustancias portadoras de preferencia son aceites, disolventes o grasas.

55 A este respecto, como aceites se pueden usar aceites tanto de cadena larga como también de cadena ramificada de cualquier viscosidad, tales como, por ejemplo, solvatos, polialfaolefinas o aceites de hidrocraqueo.

60 Como disolventes son apropiados todos los compuestos conocidos, y el futuro campo de aplicación es decisivo para la selección. A este respecto, el término disolvente comprende, por ejemplo, disolventes que contienen hidrocarburo, tales como, por ejemplo, pentano o todos los tipos de naftas, tales como gasolinas, y también disolventes polares, tales como etilacetato. A este respecto, se trata de compuestos comercialmente disponibles. Como ejemplo se pueden mencionar gasolinas de límite definido de ebullición 45/60 u 80/110, o compuestos de Isopar®, disponibles de la empresa Exxon Mobil Oil.

65 Así, por ejemplo, en zonas con peligro de incendio se da preferencia a compuestos con temperaturas de ebullición muy superiores a 50 °C, tales como, por ejemplo, gasolina de límite definido de ebullición 80/110 o Isopar®H.

Como grasas se pueden usar cualesquiera productos de transformación de los aceites previamente mencionados con agentes espesantes. Como ejemplos de agentes espesantes se pueden mencionar jabones de litio, sodio y calcio, pero también espesantes poliméricos. La proporción de mezcla del aceite en relación al espesante se puede seleccionar libremente y se determina en función de la finalidad de aplicación.

5 La introducción del aditivo anticorrosivo tixotrópico en las sustancias portadoras se realiza preferentemente a temperaturas mayores de 40 °C.

10 Un objetivo adicional de la presente invención es el uso de los aditivos anticorrosivos tixotrópicos conforme a la invención en líquidos conservantes o grasas lubricantes.

Los líquidos conservantes sirven en particular para la protección temporal de piezas de trabajo metálicas, por ejemplo, durante su transporte previo a la preparación, para el almacenamiento, etc.

15 Sin embargo, esto también incluye un procedimiento para la dotación anticorrosiva de líquidos conservantes, en el que se usa la mezcla de acuerdo con la presente invención de por lo menos un dialquilbencenosulfonato con ácido graso de coco, de manera correspondiente a las definiciones previamente formuladas.

20 Los siguientes ejemplos sirven como explicación de la invención, pero no han de interpretarse como limitación de la misma.

Ejemplos de realización:

Se prepararon las siguientes muestras:

25 En primer lugar se dispusieron 60 g del componente efectivo como anticorrosivo dialquilbencenosulfonato para las mezclas A o D éster parcial de ácido fosfórico para las mezclas B, así como un derivado de ácido succínico neutralizado con amina para la mezcla C en un vaso de precipitados de 250 ml y encima se añadieron 40 g del filmógeno licuado ácido graso de lanolina o ácido graso de coco o ácido graso de sebo, respectivamente, en las cantidades indicadas en las tablas subsiguientes. Las respectivas mezclas luego fueron homogeneizadas durante 30 minutos a 80 °C mediante agitador y placa calentadora magnética.

Mezcla A	Muestra 1 (VV)	Muestra 2 (VV)	Muestra 3 (VV)	Muestra 4 (VV)
Dialquilbencenosulfonato = un sulfonato de calcio neutro con restos de alquilo C12, disponible de la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH	100 %	60 %	60 %	60 %
Ácido graso de lanolina		40 %		
Ácido graso de coco			40 %	
Ácido graso de sebo			40 %	40 %
Aspecto	claro	claro	claro	claro
Mezcla B	Muestra 1 (VV)	Muestra 2 (VV)	Muestra 3 (VV)	Muestra 4 (VV)
Additin®RC 4820, un éster parcial de ácido fosfórico neutralizado con amina basado en alcoholes alifáticos	100 %	60 %	60 %	60 %
Ácido graso de lanolina		40 %		
Ácido graso de coco			40 %	
Ácido graso de sebo				40 %
Aspecto	claro	claro	claro	claro
Mezcla C	Muestra 1 (VV)	Muestra 2 (VV)	Muestra 3 (VV)	Muestra 4 (VV)
Derivado de ácido succínico neutralizado con amina	100 %	60 %	60 %	60 %
Ácido graso de lanolina		40 %		
Ácido graso de coco			40 %	
Ácido graso de sebo				40 %
Aspecto	claro	claro	claro	claro
VV = ejemplo comparativo				

Todas las muestras de las mezclas A, B y C presentaron un espesor de película y una capacidad de lavado comparables. A este respecto, el espesor de película fue determinado como espesor de película promedio a partir de la determinación gravimétrica de la chapa no tratada en comparación con la chapa tratada después de un tiempo de secado de 2 horas luego de la inmersión en una solución al 10 % de las muestras arriba mencionadas en el aceite de isoparafina Isopar® H de la empresa Exxon Mobil Oil.

La capacidad de lavado fue determinada después de un almacenamiento durante 1 minuto en 18 l de una solución de limpiador de ensayo, consistente en agua de grifo con una dureza hidrométrica total de 10 a 20°, así como 80 g de limpiador de ensayo TP 10339* por litro de solución de limpiador de ensayo. La película fue removida por completo en todas las muestras de las mezclas A y B.

*Según VDA 230-201: Gardo TP 10339 de la empresa Chemetall GmbH.

Se demostraron claras ventajas del aditivo anticorrosivo tixotrópico de acuerdo con la presente invención (mezcla A, muestra 3) en el ensayo de cámara de niebla salina, que se realizó de conformidad con el así llamado ensayo en niebla salina de acuerdo con la norma DIN ISO 9227:

Los ensayos en niebla salina en el sentido de la norma DIN ISO 9227 son ensayos con una niebla continuamente rociada de solución acuosa de cloruro de sodio con una concentración de masa de 5 g/100 ml como medio corrosivo. La pulverización se realizó mediante aire comprimido.

Para este ensayo se preparó una solución de NaCl al 5 % y el pH se ajustó en 6,5 a 7,2. A continuación se ajustó la temperatura en 35 ± 2 °C y se comprobó la niebla salina. En la cámara se colocaron cuatro probetas graduadas de 100 ml. Dentro de los cilindros se colocó un embudo con una superficie colectora de 80 cm². La niebla salina fue recogida durante 16h y en promedio fue de $1,5 \pm 0,5$ ml por hora. A continuación se procedió como sigue:

En la cámara se colocaron chapas de acero ST 1405 de acuerdo con la norma DIN 1623, Parte 1, a una temperatura de 35 °C. El ángulo de inclinación de las chapas en la cámara era de aproximadamente 25° en relación a la posición vertical.

Las chapas de acero se limpiaron previamente con gasolina de ebullición (60/80) y luego se flotaron con un paño impregnado de gasolina, hasta que el paño ya no presentó ninguna descoloración oscura. A continuación, las chapas marcadas con números fueron suspendidas de un gancho y sumergidas 3 veces durante 30s en la muestra a ser ensayada. Después las chapas fueron almacenadas durante 2h de manera suspendida en un armario. A continuación, las chapas fueron transferidas al soporte de ensayo e introducidas en la cámara de niebla salina calentada. La evaluación se efectuó en los tiempos especificados. Sólo se evaluó el lado delantero de las chapas. El comienzo de la formación de óxido con frecuencia ocurre en el borde de la chapa.

Los resultados de la medición del tiempo de exposición se representan en la figura 1 para el dialquilbencenosulfonato y el éster parcial de ácido fosfórico neutralizado con amina, y en la figura 2 se representan las mezclas A, B y C con todos los 3 ácidos grasos en comparación con monoalquilbencenosulfonato al 100 %. A este respecto, se representan los tiempos de exposición, para los que en una superficie de < 1 mm² nos observan más que 3 pequeños puntos de óxido.

El aditivo anticorrosivo tixotrópico de acuerdo con la presente invención de dialquilbencenosulfonato y ácido graso de coco (mezcla A, muestra 3) obtuvo los mejores resultados en los tiempos de exposición en la cámara de niebla salina y frente a otros agentes filmógenos presenta una clara ventaja de rendimiento. Este aditivo presenta resultados igualmente buenos en el ensayo de la capacidad de lavado, similares a los aditivos anticorrosivos sin agentes filmógenos, y además es soluble en todos los aceites básicos ensayados, como aceites minerales básicos de parafina con las más diversas viscosidades, gasolina, aceites básicos nafténicos, e incluso en isoparafinas de cadena corta.

Precisamente la solubilidad en isoparafinas normalmente representa un problema, debido a que este material portador es fuertemente homopolar y contrarresta la disolución de aditivos parcialmente polares.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aditivos anticorrosivos tixotrópicos, **caracterizados por que** se trata de una mezcla de por lo menos un dialquilbencenosulfonato con alquilo = C_8-C_{24} -alquilo con ácido graso de coco, en donde la relación cuantitativa del dialquilbencenosulfonato con respecto al ácido graso de coco es de 5 a 1 hasta 1 a 5.
- 10 2. Aditivos anticorrosivos tixotrópicos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** se usa una mezcla de dialquilbencenosulfonatos con alquilo = C_8-C_{24} -alquilo.
- 15 3. Procedimiento para la preparación de aditivos anticorrosivos tixotrópicos, **caracterizado por que** se hace reaccionar ácido dialquilbencenosulfónico con alquilo = C_8-C_{24} -alquilo o mezclas del mismo con por lo menos una base y a continuación se añade ácido graso de coco, o alternativamente el ácido dialquilbencenosulfónico con alquilo = C_8-C_{24} -alquilo o mezclas del mismo se neutraliza con una base en presencia de ácido graso de coco, siendo la relación cuantitativa del dialquilbencenosulfonato en relación al ácido graso de coco de 5 a 1 hasta 1 a 5.
- 20 4. Sustancias portadoras que contienen por lo menos un aditivo anticorrosivo tixotrópico de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 2.
5. Sustancias portadoras de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizadas por que** se trata de aceites, disolventes o grasas.
- 25 6. Uso de aditivos anticorrosivos tixotrópicos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2 en líquidos conservantes o en grasas lubricantes.

Fig. 1

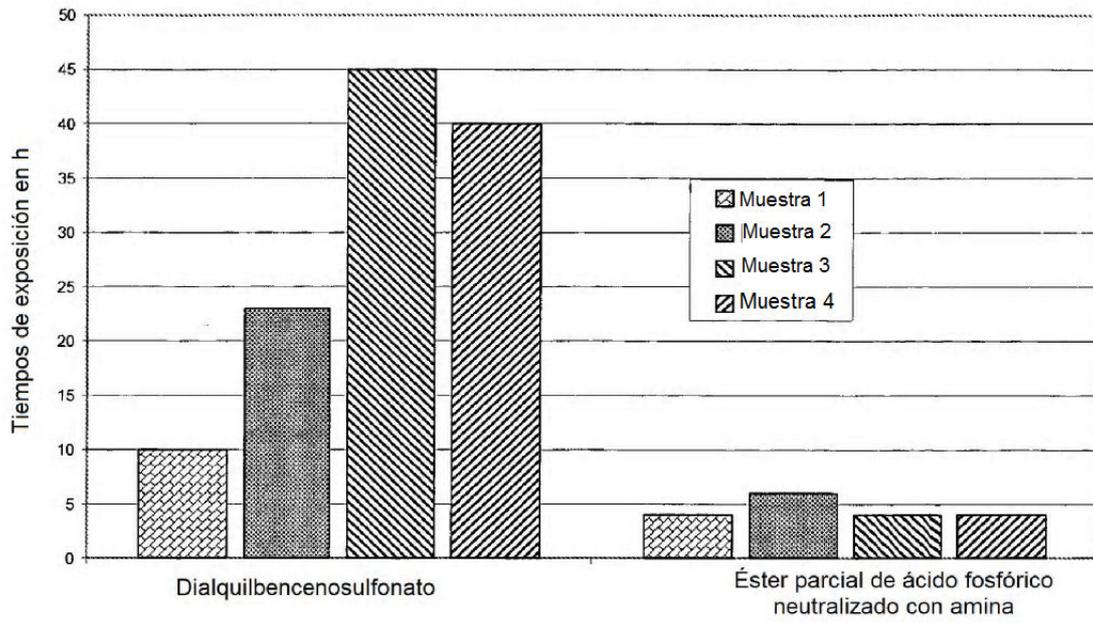


Fig. 2

