

223524

P-13.592

8280 Sp.

16 ENE. 1956.

223524



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ, entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"UN METODO PARA HACER QUE UN MATERIAL CELULOSICO SEA MENOS PERMEABLE A HIDROCARBUROS LIQUIDOS"

El presente invento se refiere a composiciones líquidas de hidrocarburos que tienen tendencia reducida a fugarse a través de materiales celulósicos así como a un método para hacer que materiales celulósicos sean menos per-

16 ENE. 195

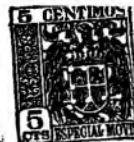


223524

meables a líquidos de hidrocarburos, especialmente gasolina.

El invento comprende también los propios materiales celulósicos con permeabilidad reducida a los líquidos de hidrocarburos, especialmente gasolina, y particularmente a materiales
5 celulósicos tales cuando se emplean como empaquetadura o guarnición.

Las empaquetaduras o guarniciones de celulosa, especialmente las de papel, se han usado durante años para obturar juntas de recipientes metálicos para hidrocarburos
10 líquidos. Tales empaquetaduras se usan casi universalmente, por ejemplo, para obturar las pestañas de las cubetas del flotador en carburadores de automóvil, para obturar tapones de limpieza, filtros y tubos de salida de depósitos de combustible en automóviles y para fines similares. En todas estas
15 aplicaciones, el material de la empaquetadura debe tener una flexibilidad y compresibilidad suficientes para conformarse a las irregularidades de las superficies de la junta. Este requisito a su vez, necesita cierta magnitud de porosidad. El papel y otros materiales celulósicos tiene esta
20 porosidad requerida; Sin embargo, como tales materiales son fibrosos, facilitan una acción "de mecha" por la cual los líquidos escapan a través de la empaquetadura. Esto, por supuesto, va en contra de la finalidad de la empaquetadura. En el caso de líquidos con baja tensión superficial, tales como
25 hidrocarburos, y especialmente gasolina, esta acción de mecha es un problema especialmente serio. La evidencia notable de



76 ENE. 1956

223524

esto puede verse en las superficies externas del carburador de casi todo automóvil. El tinte rojo o naranja de la gasolina se deposita sobre estas superficies, en mezcla con goma y otros constituyentes relativamente no volátiles de la gasolina; en proporción directa a la cantidad de gasolina que escapa a través de la junta de la taza del carburador y se evapora. En muchos casos, la fuga es tan grande que el residuo gomoso de la gasolina evaporada se acumula sobre las conexiones de articulación externas, por ejemplo, sobre el mando del acelerador y, en algunos coches, en el interruptor de arranque, haciendo que estos mecanismos "se peguen" y conduciendo a paredes, mal kilometraje de la gasolina y molestias similares.

Un método usual de inhibir la fuga de aceites de hidrocarburo a través de empaquetaduras de celulosa es el de impregnar el material de la empaquetadura con una combinación de cola y glicerina. Una empaquetadura tratada de este modo queda considerablemente mejorada, pero el tratamiento sólo es provisionalmente eficaz y la gasolina u otros hidrocarburos escaparán pronto de nuevo. Esto puede quizás explicarse por la acción de lavado que el hidrocarburo ejerce sobre la glicerina y por el endurecimiento por oxidación y el agrietamiento de la cola.

Se ha descubierto ahora que los hidrocarburos líquidos incluyendo los hidrocarburos ligeros líquidos que hierven por debajo de 215,2°C y especialmente las



223524

5 gasolinas, tal como las gasolinas para automóviles, tienen menos tendencia a fugarse a través de empaquetaduras de celulosa cuando contienen un compuesto orgánico de fósforo y al mismo tiempo un polisiloxano de hidrocarbilo con una solubilidad en tolueno de al menos 1% en peso, variando la relación ponderal del compuesto de fósforo al polisiloxano de 10:1 a 1000:1. La presencia en el hidrocarburo líquido de dicho compuesto orgánico de fósforo y dicho polisiloxano en la citada relación reduce la fuga del hidrocarburo líquido a través de una empaquetadura de celulosa a tan poco como 10-15% de la fuga que existiría sin el uso de un compuesto de fósforo y el polisiloxano. Esto ocurre especialmente cuando el hidrocarburo líquido es gasolina.

15 También se ha descubierto que el empleo de hidrocarburos líquidos que contienen un compuesto orgánico de fósforo y un polisiloxano de hidrocarbilo del tipo indicado en una relación ponderal como se ha especificado, hace que cualquier empaquetadura de celulosa con la cual se ponga en contacto el hidrocarburo líquido sea permanente menos permeable a los líquidos de hidrocarburos, incluso a los que no contengan la combinación de polisiloxano y compuesto de fósforo. Hasta ahora, una empaquetadura no estanca habría de recambiarse, por ejemplo, por una impregnada con cola y glicerina, para obtener algún alivio temporal, o por una de caucho sintético relativamente costosa o por una similar. Una de las gran-



223524

des ventajas del presente invento, por tanto, es que la necesidad del recambio de las empaquetaduras, con el gasto inherente de material y mano de obra, se evita por completo porque el uso de las composiciones de hidrocarburos del tipo especificado hace que la empaquetadura sea sustancialmente resistente a las fugas durante su uso real.

Otros aspectos del invento es que el material celulósico se hace también menos permeable a los líquidos de hidrocarburos cuando dicho material celulósico se trata, antes de su uso como empaquetadura, con un compuesto orgánico de fósforo y un polisiloxano de hidrocarbilo, con una solubilidad en tolueno de al menos 1% en peso, variando la relación ponderal del compuesto de fósforo al polisiloxano de 10:1 a 1000:1. Este tratamiento previo del material celulósico puede llevarse a cabo, por ejemplo, impregnando el material celulósico en un líquido que contenga un compuesto orgánico de fósforo y un polisiloxano del tipo indicado en una relación ponderal según se ha especificado, o tratando la superficie del material celulósico con una composición que comprende el compuesto orgánico de fósforo y el polisiloxano en dicha relación ponderal.

Por consiguiente, el invento crea un método de hacer que el material celulósico sea menos permeable a líquidos de hidrocarburos, especialmente gasolina, en el cual el material celulósico es tratado con un compuesto orgánico de fósforo y también con un polisiloxano



223524

de hidrocarbilo con una solubilidad en tolueno de al me-
nos 1% en peso, variando la relación ponderal del compues-
to de fósforo al polisiloxano desde 10:1 a 1000:1. El in-
vento crea también materiales celulósicos que tienen per-
meabilidad reducida a los líquidos de hidrocarburos, es-
pecialmente gasolina, comprendiendo el material celulósico
5 un compuesto orgánico de fósforo y un polisiloxano de
hidrocarbilo con una solubilidad en tolueno de al menos
1% en peso, variando la relación ponderal del compuesto
10 de fósforo al polisiloxano desde 10:1 a 1000:1, y parti-
cularmente materiales celulósicos de esta clase cuando se
usen como empaquetaduras.

Además, el invento crea una composición de
hidrocarburo líquido que tiene reducida tendencia a es-
15 capar a través de materiales celulósicos, que comprende
un hidrocarburo líquido que contiene un compuesto orgá-
nico de fósforo y un polisiloxano de hidrocarbilo con
una solubilidad en tolueno de al menos 1% en peso varian-
do la relación ponderal del compuesto de fósforo al poli-
20 siloxano desde 10:1 a 1000:1.

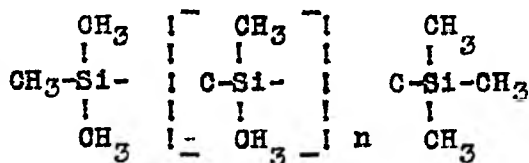
Los polisiloxanos son compuestos que
contienen el grupo estructural -Si-O-Si-. Un disiloxano
contiene dos átomos de silicio, un trisiloxano contiene
tres, etc. Los polisiloxanos de hidrocarbilo usados de
25 acuerdo con el presente invento contienen generalmente
relaciones de grupos hidrocarbilos a átomos de silicio
(R/Si) de 1, 7 a 3. Pueden dividirse en dos tipos.



223524

El primer tipo consiste en los denominados "fluidos de silicona". Estos compuestos son generalmente polisiloxanos lineales de cadena recta que tienen átomos de silicio terminales a los cuales están unidos tres grupos de hidrocarbilo, mientras que dos grupos de hidrocarbilo están unidos a cada uno de los otros átomos de silicio. Sin embargo, también pueden ser polisiloxanos cíclicos no ramificados con dos grupos hidrocarbilos unidos a cada átomo de silicio.

Las relaciones R/Si de tales compuestos pueden variar desde aproximadamente 2 (para una cadena muy larga) hasta 3 (para el compuesto de disiloxano de hexametil). Sin embargo, se denominan generalmente en la técnica polisiloxanos de hidrocarbilo porque en todos los miembros, menos en los inferiores, de la serie, la relación R/Si es muy cercana a 2. Los fluidos de silicona son los preferidos para la finalidad del presente invento. Un tipo común de tales compuestos, y el cual se prefiere particularmente, consiste en los polisiloxanos de dimetil, que tiene la fórmula



en la que n puede variar desde 0 a 2000 o más. La viscosidad de los fluidos de silicona es determinada por la



13524

5 longitud media de la cadena y puede variar desde 0,65 centistokes a 20°C (La viscosidad del miembro más bajo de los polisiloxanos dimetílicos, a saber, disiloxano de hexametilo) hasta tanto como 60.000 centistokes o más a 25°C. Sin embargo, se prefiere que la viscosidad sea por lo menos de 10 centistokes y más, especialmente de al menos 100 centistokes a 25°C. Una viscosidad de 500 a 30.000 centistokes, tal como de 12.500 centistokes a 25°C, ha resultado ser especialmente eficaz.

10 El segundo tipo de los polisiloxanos de hidrocarbilo del invento consiste en las denominadas "resinas de silicona" parcialmente condensadas. Estos compuestos son bien conocidos y están disponibles en el comercio, usualmente en forma de soluciones en disolventes
15 tales como tolueno o xileno. Pueden usarse para los fines del invento, ya sea en tales soluciones o en forma pura. Las resinas de silicona parcialmente condensadas son compuestos que probablemente contienen un número de grupos hidroxilo unidos a los átomos de silicio de las cadenas
20 silicio-oxígeno, cuyos grupos hacen posible la ulterior condensación de las moléculas por enlace transversal entre las cadenas. Debe observarse que la expresión "polisiloxanos de hidrocarbilo" según se emplea en toda esta Memoria incluye también las resinas de silicona parcial-
25 mente condensadas que tienen grupos hidroxilo como acabamos de indicar. La relación R/Si determina la medida en la cual puede ocurrir el enlace transversal. Hasta



223524

ahora, estos materiales han sido generalmente útiles so-
lamente después de evaporar el disolvente y completar el
proceso de condensación (es decir, después de "curarlas")
para producir sólidos resinosos, por cocción o algún otro
5 proceso de calentamiento y usualmente en presencia de un
catalizador. Se han usado en la forma sólida como mate-
rial para aislamiento eléctrico, resinas de moldeo, agen-
tes de liberación, materiales para recubrir hormigón y
mampostería, y para usos similares. Sin embargo, tales
10 aplicaciones requerirán de ordinario relaciones R/Si de
menos de 1,7 porque las resinas de mayores relaciones
R/Si curan sólo con la aplicación de temperaturas muy al-
tas durante periodos de tiempo prolongados. En combina-
ción con compuestos orgánicos de fósforo. Las resinas
15 parcialmente condensadas de relaciones R/Si de 1,7 a 2
efectúan los objetos del presente invento sin proceso
alguno de cura y se usan en la misma forma que los flui-
dos de silicona.

La expresión "parcialmente condensado"
20 incluiría literalmente todas las resinas capaces de ul-
terior condensación en algún grado, incluso cuando este
grado sea muy pequeño. Sin embargo, en el uso comercial,
se entiende de modo general que esta expresión se refie-
re a aquellas resinas en las cuales el grado de enlace
25 transversal no ha llegado al punto en el cual la resina
se vuelve sustancialmente insoluble (es decir, menos de
1% en peso) en disolventes tales como tolueno o benceno;



223524

Es en tal sentido como se usará esta expresión en esta Memoria, porque, para los fines del presente invento, las resinas deben tener un grado de enlace transversal no mayor del que las haría menos solubles en tolueno que 1% en peso.

5

Los grupos de hidrocarbilo de las resinas de silicona y de los fluidos de silicona son con preferencia grupos alcohólicos inferiores, especialmente tales como metilo y etilo, pero los que contienen otros grupos alcohólicos inferiores, tales como propilo, butilo, o amilo, así como grupos fenilo, bencilo, ciclohexilo u otros hidrocarbólicos cíclicos inferiores son también adecuados. Los polisiloxanos que contienen mezclas de tales grupos de hidrocarbilo son también eficaces, particularmente los polisiloxanos de metilfenilo, en los cuales la relación de grupos metilo a fenilo sea al menos de 1:1.

10

15

El requisito de que los átomos de silicio de las cadenas de silicio-oxígeno de las resinas de silicona y de los fluidos de silicona están sustituidos en esencia por completo con grupos de hidrocarbilo o grupos de hidroxilo, es cuestión de resistencia a la oxidación, a la hidrólisis y a las reacciones químicas. El compuesto de silicio puede funcionar debidamente de acuerdo con los fines del invento solamente si permanece químicamente no reactivo frente a la celulosa y a los diversos componentes del líquido de hidrocarburo, particularmente componentes

20

25



223524

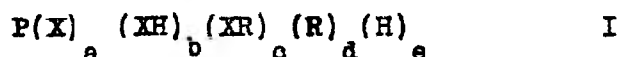
tales como olefinas, plomo tetraetilo, agentes de barrido de halohidrocarburo, tintes, inhibidores de la oxidación, detergentes, inhibidores de la corrosión, vestigios de agua y aire disuelto y los muchos otros componentes que uno se encuentra en las actuales gasolinas comerciales, querosano, aceite combustible para motores diesel y similares; Por supuesto que el compuesto de silicio no debe reaccionar con metal para formar productos deletéreos que podrían corroer o ensuciar los recipientes o el equipo con que la composición de hidrocarburo se pone en contacto. Por ejemplo, los polisiloxanos del presente invento deben distinguirse claramente de los haluros de metil silicio usados como agentes impermeabilizadores y como productos intermedios de resinas. Los átomos de haluro de tales compuestos son en extremo reactivos y se hidrolizan en presencia de humedad o reaccionan con los grupos hidroxil de la celulosa, en cualquier caso con desarrollo de ácido clorhídrico u otro ácido halogenado acuoso. Por supuesto, tales compuestos no son adecuados en composiciones de hidrocarburo, tales como gasolina, que normalmente contengan vestigios de agua. También, un tratamiento de un material celulósico con tales compuestos requiere una operación de neutralización, por ejemplo, con amoníaco, para evitar la desintegración de la celulosa. El método del presente invento elimina este requisito. Se prefiere que los grupos hidrocarbilo de los fluidos de silicona usados de acuerdo con este invento no contengan insaturación no aromática.



223524

Como antes hemos mencionado es tambien esencial un compuesto orgánico de fósforo para las composiciones y los métodos del presente invento. Compuestos orgánicos de fósforo adecuados pueden quedar representados por la siguiente fórmula:

5



donde:

X es oxígeno o azufre;

R es un radical orgánico monovalente que contenga de 1 a 24 átomos de carbono;

10

a es 0, 1 ó 2;

b es 0 ó 1;

c y d son números enteros de 0 a 5, inclusive, siendo la suma de c y de de al menos 1;

15

e es un número entero de 0 a 4 inclusive;

y la suma:

2a + b + c + d + e es 3, 4 ó 5.

20

El compuesto de fósforo puede ser una fosfina, un óxido de fosfina, un fosforano, un fosfito, un fosfonito, un fosfinito, un fosfenito, un fosfato, un fosfanato, un fosfinato, un fosfenato, un fosforanato, un fosforanodicoato, un fosforanotriacoato, un fosforanotetraoato o un fosforanopentaoato. Tambien puede ser un ester áci-



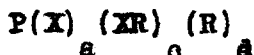
223524

do o parcial correspondiente a cualquiera de los menciona-
dos ésteres mientras contenga no más de un átomo de hi-
drógeno sustituido por metal, es decir, no más de un áto-
mo de hidrógeno "ácido", en oposición a los átomos de hi-
5 drógeno "no ácido" que están unidos directamente al áto-
mo de fósforo y que no pueden ser sustituidos por metal.

El radical orgánico del compuesto de fós-
foro puede ser alcohilo (acíclico o alicíclico), hetero-
cíclico o arílico. Puede estar sustituido con uno o más
10 átomos de halógeno pero se prefieren los grupos hidrocar-
bólicos y especialmente los grupos hidrocarbólicos cícli-
cos. De los radicales cíclicos, se prefieren los sustitui-
dos por hidrocarbilo y, con preferencia, los sustituidos
por polihidrocarbilo. Aunque cualquiera de los radicales
15 orgánicos puede tener tan poco como 1 o tanto como 24 áto-
mos de carbono, se prefieren los radicales orgánicos de
más de 3 átomos de carbono y especialmente de más de 5
átomos de carbono. Se prefiere también que los grupos or-
gánicos no contengan más de 18 y, especialmente, no más
20 de 10 átomos de carbono.

De la amplia clase de compuestos de fósfo-
ro según quedan definidos por la fórmula 1 anterior, la
clase preferida de compuestos consiste en los que tienen
la fórmula:

25



II



223524

donde:

R y X son como se han definido antes para

la fórmula I;

a es 0 ó 1;

5 c y d son números enteros de 0 a 3 inclusive;

y la suma: $c + d = 3$.

Típicamente adecuados para los fines del
invento son los siguientes compuestos específicos, fosfato
10 tricresílico, tionofosfato amílico, fosfito dixilílico,
tiolofosfato propil. dicresílico, tris (3,3,5-trimetilciclo
hexil) fosfato, cresilfosfonito difenílico, ácido difenil-
fosfínico, dimetiltiofosfinito etílico, fosfobenceno, fos-
fata trifurfurílico, fosfato tritienílico, ácido metiltrie-
15 tilfosforanico y pentafenilfosforano.

Las proporciones relativas del compuesto
de fósforo y el polisiloxano hidrocarbílico son importan-
tes para el invento. La relación ponderal del compuesto
de fósforo al compuesto de silicio debe ser de 10:1 o más
20 y no mayor de 1000:1 y con preferencia está entre 50:1
y 500:1.

Las concentraciones del compuesto de fós-
foro y el compuesto de silicio en las composiciones de
hidrocarburo del invento pueden ser extremadamente peque-



NE. 1930

223524

nas y pueden variar sobre una amplia gama, porque a medida que las composiciones de hidrocarburo penetran en el material de empaquetadura, hay un efecto acumulativo que da eventualmente como resultado un equilibrio a una permeabilidad muy reducida. Por supuesto que debe estar presente una cantidad suficiente de la adición para alcanzar este equilibrio en un tiempo razonable. Por consiguiente, se prefiere que el compuesto de silicio esté presente en una cantidad de al menos 0,00001% en peso del hidrocarburo y el compuesto de fósforo en una cantidad de al menos 0,001% en peso del hidrocarburo. Más específicamente, se obtendrán rápidamente efectos beneficiosos cuando la concentración del compuesto de silicio es de 0,001% en peso o más y la concentración del compuesto de fósforo es al menos de 0,01% en peso. Por otra parte, dependiendo del uso definitivo a que ha de dedicarse la composición de hidrocarburo, las concentraciones no deben ser demasiado grandes. Por ejemplo, las composiciones de combustible de hidrocarburo deben contener en general no más de 0,05% en peso, preferiblemente no más de 0,005% en peso, y todavía mejor, no más de 0,001% en peso del compuesto de silicio y no más de 1%, especialmente no más de 0,1% en peso, y preferiblemente no más de 0,07% en peso del compuesto de fósforo, porque las concentraciones mayores darán como resultado efectos secundarios perjudiciales durante el proceso de combustión. Son particularmente preferidas las gamas de 0,0001 a aproximadamente 0,0005% en peso del compuesto de silicio y de 0,02 a aproximadamente 0,06% en peso del compuesto de fósforo.



223524

Los materiales celulósicos del invento

5 deben contener el compuesto de silicio y el compuesto de fósforo dentro de las gamas de relación ponderal arriba mencionadas. La concentración del compuesto de silicio en el material celulósico debe ser en general de por lo menos 0,005% en peso (referida al peso del material celulósico seco) y es con preferencia de al menos 0,05% en peso. Los beneficiarios plenos del invento se obtienen a concentraciones del compuesto de silicio de no más de 5% en peso. Con preferencia, debe usarse 1% en peso o menos. Las concentraciones del compuesto de silicio en la gama de 0,1 a 0,5% y particularmente de aproximadamente 0,2% en peso son especialmente eficaces. La concentración del compuesto de fósforo en el material celulósico debe ser en general al menos de 0,1% en peso (referida al peso de material celulósico seco) y es con preferencia de al menos 2% en peso. No se precisa más del 50% en peso y con preferencia debe usarse 20% en peso o menos. Las concentraciones del compuesto de fósforo en la gama de 5 a 15% y particularmente de aproximadamente 10% en peso son especialmente eficaces.

25 Se ha encontrado que hay una acción de cooperación entre el compuesto de silicio y el de fósforo en las presentes composiciones y métodos. Ambos componentes deben estar presentes con el fin de obtener los beneficios del invento; y además, la presencia simultánea de estos componentes elimina ciertas ventajas de la pro-



223524

sencia de cualquiera de ellos solo. Los siguientes experimentos y ejemplos se exponen solamente para ilustrar el invento y la acción mutua del compuesto de silicio y el compuesto de fósforo y no para limitar el alcance del invento.

5

Los siguientes experimentos Nos. 1 a 4 no caen dentro del alcance de este invento y muestran la medida en la cual un papel de empaquetadura tratado con un compuesto de fósforo solo se convierte en menos permeable a la gasolina.

10

Tampoco el experimento No. 5 cae dentro del alcance de este invento e ilustra el tratamiento de un papel de empaquetadura con un polisiloxano solo.

Experimento No. 1.

El papel de empaquetadura de este experimento y de los siguientes es una clase usada típicamente como equipo normal en las empaquetaduras de la taza del flotador del carburador de los automóviles y camiones norteamericanos del modelo corriente. Es un papel del tipo de saturación, manila, de alta resistencia, sin tratar, predominantemente kraft con menores cantidades de pastas al sulfito, de trapos y de yute. Sustancialmente, es todo celulosa.

15

20

Una tira de este papel de empaquetadura, de 2,5 x 15 cm. se sumergió totalmente en una solución de 9,3 grs. de fosfito tributílico en 100 c.c. de ben-

25



223524

ceno, se sacó de esta solución y se secó por evaporación a temperatura ambiente. La tira se sujetó luego entre dos piezas de placa de vidrio de 2,5 x 15 cm. y la presión sobre el papel se ajustó a un patrón regulado para todos estos experimentos por medio de una llave de giro de precisión. Un extremo de este conjunto se sumergió a una profundidad de 2,5 cm. en gasolina. El criterio para la susceptibilidad del papel a la permeabilidad a la gasolina fué el intervalo de tiempo transcurrido antes de que el papel se mojara con gasolina hasta una altura de 10 cm. por encima del nivel de la gasolina en la cual se sumergió el conjunto. En gracia a la conveniencia, este criterio se denominará en lo que sigue el "tiempo de subida a 10 cm" y siempre que se emplee esta expresión, se entenderá con ella el valor obtenido exactamente de igual modo que se ha descrito más arriba, excepto para desviaciones que se mencionen de modo expreso.

En el presente experimento con fosfito tributílico el tiempo de subida a 10 cm. fué de 12 minutos. Cuando el experimento se repitió sin tratamiento previo del papel, el tiempo de subida a 10 cm. fué de 11 minutos. Así, el tratamiento previo con fosfito tributílico efectuó un aumento de 1 minuto en el tiempo de subida a 10 cm.



223524

Experimento nº 2.

5 Un tratamiento previo del papel de empaquetadura con una solución de 10 grs. de trifenilfosfina en 100 c.c. de benceno dió como resultado un tiempo de subida a 10 cm. de 13 minutos, es decir, un aumento de 2 minutos.

Experimento nº 3.

10 Un tratamiento previo del papel con una solución de 11,8 grs. de fosfato tricresílico en 100 c.c. de benceno dió como resultado un tiempo de subida a 10 cm. de 22 minutos, es decir, un aumento de 11 minutos.

Experimento Nº 4.

15 Un tratamiento previo del papel de empaquetadura con una solución de 10 grs. de tris (3,3,5-trimetilciclohexil) fosfina en 100 c.c. de benceno dió como resultado un tiempo de subida a 10 cm. de 17 minutos, es decir, un aumento de 6 minutos.

20 Además del hecho de que los citados beneficios son relativamente pequeños, un compuesto de fósforo como único impregnante de una empaquetadura de material celulósico sería pronto lixiviado por el hidrocarburo en el uso real y estos beneficios desaparecerían. Además, incluso si una composición de gasolina conteniendo un
25 compuesto orgánico de fósforo se usara con el fin de sus-



223524

tituir el impregnante perdido por la acción de lixiviación de la gasolina, todavía existiría otro inconveniente. La gasolina que escapa a través de la empaquetadura contendría el compuesto de fósforo y este se concentraría en las fracciones pesadas de la gasolina al evaporarse. Las fracciones pesadas tendrían entonces una menor volatilidad media y tenderían a quedar en una forma móvil fluida o semifluida. Esto contrarrestaría entonces una de las finalidades importantes del presente invento, a saber, la eliminación de cualquier agarrotamiento de las articulaciones exteriores del carburador debido a la acumulación de alquitranes, gomas, etc., procedentes de la gasolina escapada.

Experimento Nº 5.

Un tratamiento previo del papel de empaquetadura de los experimentos Nos. 1 a 4, con una solución de 0,13 grs. de fluido de polisiloxano dimetílico con una viscosidad de 100 centistokes a 25°C en 100 c.c. de benceno dió como resultado un tiempo de subida a 10 cm. de 11 minutos. Así, por comparación con el tiempo de subida a 10 cm. de 11 minutos obtenido sin ningún tratamiento previo del papel de empaquetadura, puede verse que el tratamiento con la silicona sola fué totalmente ineficaz para cambiar el tiempo de subida a 10 cm.

Experimento Nº 6.

Un tratamiento previo del papel de empa-



223524

quetadura con una solución de 0,13 grs. del fluido de
silicona del Experimento N° 5 junto con 9,3 grs. de
fosfito tributílico en 100 c.c. de benceno dió como re-
sultado un tiempo de subida a 10 cm. de 16 minutos; es
5 decir, un aumento de 5 minutos. Este resultado debe com-
pararse con el aumento de 1 minuto del Experimento N° 1
y con la total ineficacia del tratamiento con fluido de
silicona solo en el Experimento 5.

Experimento N° 7.

10 Un tratamiento previo del papel de empaque-
tadura con una solución de 0,13 grs. del mismo fluido de
silicona junto con 10 grs. de trifenilfosfina en 100 c.c.
de benceno dió como resultado un tiempo de subida a 10
cm. de 20 minutos, es decir, un aumento de 9 minutos.
15 Este resultado debe compararse con el aumento de 2 minu-
tos en el Experimento N° 2 y con la total ineficacia del
tratamiento con fluido de silicona solo del Experimento
N° 5.

Experimento N° 8.

20 Un tratamiento del papel de empaquetadu-
ra con una solución de 0,13 grs. del mismo fluido de si-
licona junto con 11,8 grs. de fosfato tricresílico en
100 c.c. de benceno dió como resultado un tiempo de su-
bida a 10 cm. de 30 minutos, es decir, un aumento de 19
25 minutos. Este resultado debe compararse con el aumento



223524

de 11 minutos del Experimento N° 3 y la total ineficacia del tratamiento con fluido de silicona solo de Experimento N° 5.

Experimento N° 9.

5 Un tratamiento previo del papel de empaquetadura con una solución de 0,13 grs. del mismo fluido de silicona junto con 10 grs. de tris (3,3,5-trimetil-
10 ciolohexil) fosfina en 100 c.c. de benceno por el procedimiento del Experimento N° 1 dió como resultado un
 tiempo de subida a 10 cm. de 20 minutos, es decir, un
 aumento de 9 minutos. Este resultado debe compararse con
 el aumento de 6 minutos en el Experimento N° 4 y con la
 total ineficacia del tratamiento con fluido de silicona
 solo del Experimento N° 5.

15 Los citados experimentos prueban la eficacia del tratamiento del papel de empaquetadura con la
 combinación de compuesto de silicio y compuesto de fósforo por transferencia real de los componentes desde una
 solución relativamente concentrada de los mismos. La siguiente serie de experimentos estaba dirigida a determi-
20 nar la posibilidad de un tratamiento de una empaquetadura de material celulósico durante el uso real con las com-
 posiciones de hidrocarburos que han de ser confinadas por la empaquetadura y que contienen las concentraciones ne-
 cesariamente pequeñas de compuesto de silicio y de com-
25 puesto de fósforo. Con el fin de simular tan exactamente

223524



5 como es posible los factores ambiente reales con que se tropieza en el uso práctico de una empaquetadura, y de conducir sin embargo el ensayo en condiciones de laboratorio controladas, se montó una "simulación" de una taza de flotador de carburador y su empaquetadura. Este equipo comprendía una cámara de gasolina cilíndrica con pestaña mecánica del "metal de caldero" usual para carburadores, una aleación de 95% de cinc para fundición inyectada (en este caso "zamack 5"). Las pestañas (y las

10 empaquetaduras usadas en los ensayos) medían 75 mm. de diámetro exterior y 55 mm. de diámetro interior. Las pestañas, con la empaquetadura entre ellas, se sujetaron juntas en posición horizontal por medio de pestañas "de respaldo" de acero cargadas por muelles de tal modo que se

15 proporcionara una fuerza constante y uniformemente distribuida sobre la empaquetadura, de una magnitud de unos 4 Kgs/cm², típica de la encontrada en el servicio en automóvil normal. Se dirigieron corrientes de aire contra el borde exterior descubierto de la empaquetadura entre las

20 pestañas, en proporción suficiente para dar una circulación de aire comparable a la obtenida en torno de una taza de flotador de carburador en un automóvil que se mueva a unos 65 a 80 km/hora.

25 Cada ensayo se hizo con la cámara de gasolina completamente llena de la composición de gasolina a ensayar. Sin embargo, la presión en la cámara de gasolina en el borde interior de la empaquetadura se ajustó al



223524

valor atmosférico por medio de una conexión del líquido desde el fondo de la cámara, a través de un tubo en U, con una bureta. Al altura de la bureta se ajustó en todo el ensayo a medida que la gasolina escapada por la empaquetadura, de modo que se mantuviera el nivel de la gasolina en la bureta a la misma altura que la empaquetadura. Las presiones en los bordes interior y exterior de la empaquetadura eran, por tanto, iguales, evitando con ello escapes debidos a flujo a presión, y duplicando también exactamente las condiciones de una taza de flotador de carburador puesta en comunicación con la atmósfera. La pérdida de gasolina por fuga a través de la empaquetadura se determinó por el cambio en la lectura de la bureta por periodos regulados en el tiempo.

Experimento Nº 10.

La composición de gasolina usada en este ensayo fué una gasolina comercial de la gama de ebullición normal conteniendo 1,75 c.c. de plomo tetraetilo por 3,8 litros, 1 teoría de dicloruro de etileno, 0,5 teorías de dibromuro de etileno, 0,0004% en peso de N,N'-disec.butilparafenilendiamina (un inhibidor de la oxidación). 0,0001% en peso de disalicilalpropilendiamina (un desactivador de los metales) y colorante. El material de empaquetadura usado fué el mismo que el de los experimentos Nos. 1 a 9 y se instaló en la cámara simulada del flotador del carburador según se recibió, es decir, sin im-



223524

pregnación alguna ni otro tratamiento físico o químico. La proporción de fuga de la gasolina a través de la empaquetadura no determinó de acuerdo con el procedimiento arriba descrito. La proporción en cuestión se niveló a 5,6 ml. por hora. Esta proporción de equilibrio permaneció constante (-0,1 ml. por hora) durante 95 horas, en cuyo momento se interrumpió el ensayo sobre esta gasolina.

Experimento N° 11.

10 A la gasolina del experimento N° 10 se añadió fosfato tricresílico y un fluido de polisiloxano de dimetilo de 500 centistokes de viscosidad a 25°C, el primero hasta una concentración de 0,65 grs. por 3,8 litros (0,023% en peso) y el último hasta una concentración de 15 0,014 grs. por 3,8 litros (0,0005% en peso). El ensayo se continuó con la misma empaquetadura usada en el experimento n° 10 y sin quitarla del equipo. La proporción de fuga de la gasolina disminuyó inmediatamente y al cabo de 75 horas se niveló a una proporción de 0,8 mls, por 20 hora. Esta proporción de equilibrio permaneció constante (-0,015 mls. por hora) durante 115 horas, en cuyo momento se interrumpió el ensayo sobre esta gasolina. La adición combinada del presente invento disminuyó, por tanto, la proporción de fuga a 14% del valor resultante sin la adición. 25



223524

Experimento nº 12.

5 Con el fin de determinar la permanencia de la disminución de la permeabilidad de la empaquetadura en los Experimentos Nos. 10 y 11, la gasolina del Experimento nº 11 (que contenía el compuesto de fósforo y el fluido de silicona) se sustituyó por la gasolina del experimento Nº 10 (que no contenía ni compuesto de fósforo ni fluido de silicona). Tampoco se perturbó la empaquetadura. La proporción de fuga de la gasolina fué
10 todavía de 0,8 mls. por hora después de 225 horas, en cuyo momento se interrumpió el ensayo.

Ensayos en carreteras.

15 Se realizó una extensa serie de ensayos en carretera para demostrar los beneficios del invento en condiciones operativas reales. Más de 50 automóviles de marcas populares participaron en estos ensayos. Se acumularon más de 160.000 km. de marcha y los ensayos se hicieron tanto en invierno como en verano, con marcha urbana con arranques y paradas frecuentes y con marchas en
20 carretera a gran velocidad y en diferentes partes de los EE.UU. En cada caso, las composiciones de la gasolina del invento redujeron la fuga de gasolina a través de las empaquetaduras de los carburadores, y este beneficio se obtuvo sin perturbar la empaquetadura en modo alguno, y sin apretamiento ni otro ajuste de los tornillos de sujeción ni
25 de otros órganos.



223524

Composiciones típicas particularmente adecuadas para la práctica de este invento son como sigue:

Ejemplo I.

5 Una composición de gasolina para automóviles conteniendo 0,03% en peso de fosfato tricresílico y 0,0005% en peso de fluido de polisiloxano dimetílico de una viscosidad de 500 centistokes a 25°C.

Ejemplo II.

10 Una composición de combustible diesel conteniendo 0,0% en peso de fosfito tributílico y 0,005% en peso de fluido de polisiloxano dimetílico de una viscosidad a 25°C de 12.500 centistokes.

Ejemplo III.

15 Queraseno conteniendo 0,1% en peso de di-(2-etilhexil)2-etilhexilfosfonato y 0,001% en peso de fluido de metilfenil polisiloxano conteniendo aproximadamente 1,5 grupos metílicos y 0,5 grupos fenílicos por átomo de silicio.

20 Ejemplo IV.

Una composición de gasolina conteniendo 0,02% en peso de tris(3,3,5-trimetilciclohexil) fosfina

176



223524

y 0,001% en peso de fluido de dimetil polisiloxano de una viscosidad de 1000 centistokes a 35°C.

Ejemplo V.

5

Una composición de gasolina conteniendo 0,015% en peso de fosfato difenil cresílico y 0,0003% en peso de fluido de dimetil polisiloxano de una viscosidad de 100 centistokes a 25°C.

Ejemplo VI.

10

Una composición de empaquetadura a base de celulosa conteniendo 10% en peso de fosfato tricresílico y 0,15% en peso de fluido de dimetil polisiloxano de una viscosidad a 25°C de 100 centistokes.

Ejemplo VII.

15

Una composición de empaquetadura a base de celulosa conteniendo 5% en peso de fosfato tributílico y 0,2% en peso de fluido de dimetil polisiloxano y de una viscosidad de 60.000 centistokes a 25°C.

Ejemplo VIII.

20

Una composición de papel adecuada para la fabricación de empaquetaduras conteniendo 1% en peso de fenilfosfonato dioctílico y 0,05% en peso de fluido de dimetil polisiloxano de una viscosidad a 25°C de 12.500 centistokes.



Ejemplo IX

Una empaquetadura de papel conteniendo
0,5% en peso de fosfato dicresil 2-etilhexílico y 0,5%
en peso de polisiloxano de metiletilo con un promedio
5 de ocho átomos de silicio por molécula.

Ejemplo X.

Una composición para empaquetaduras a
base de celulosa conteniendo 20% en peso de trifenil
fosfina y 1% en peso de polisiloxano dietílico con un
10 promedio de unos 100 átomos de silicio por molécula.

Ejemplo XI.

Una composición de gasolina conteniendo
0,10% en peso de fosfato trifenílico y 0,001% en peso
de una resina de metil silicona parcialmente condensada
15 con una relación de grupos metílicos por átomo de sili-
cio de 1,8.

Ejemplo XII.

Una composición para empaquetaduras a
base de celulosa conteniendo 15% en peso de tris(2-etil-
20 hexil) fosfato y 0,2% en peso de un polisiloxano de meti-
lo parcialmente condensado con una relación de grupos
metílicos por átomo de silicio de 1,95.

El método de tratar el material celulósico de acuerdo con el presente invento puede variarse ex-



223524

tensamente. Solo se precisa que el compuesto de silicio y el compuesto de fósforo se mezclan sobre la superficie del material en las proporciones arriba especificadas.

5 Como hemos mencionado antes, un método particularmente conveniente de tratar el material celulósico es incorporar el compuesto de silicio y el compuesto de fósforo en el líquido de hidrocarburo que ha de confinarse mediante una empaquetadura del material celulósico. Sin embargo, cuando éste no es deseable, a causa de
10 la necesidad de excluir tales compuestos del hidrocarburo, una forma igualmente eficaz de impedir la fuga del hidrocarburo es usar un material celulósico que haya sido tratado previamente con el compuesto de silicio y el compuesto de fósforo. En tal caso, puede o no puede usarse un
15 vehículo líquido para cualquiera de los agentes o para ambos. Cualquiera de los agentes puede depositarse primero, seguido por el otro, pero se prefiere que ambos se depositen sobre la superficie del material de una vez, por ejemplo, desde un vehículo líquido en el cual se hayan disuelto ambos, seguido por eliminación del vehículo por
20 destilación, evaporación, centrifugación o cualquier otro medio físico. El tratamiento puede con mucha conveniencia y eficacia, realizarse a temperatura ambiente. Sin embargo, si se desea, puede llevarse a cabo a temperaturas elevadas (pero inferiores a la de descomposición del material
25 celulósico) para facilitar la eliminación de cualquier vehículo usado o para facilitar la inmigración de los agen-



223524

tes a las fibras del material. Alternativamente, el proceso puede realizarse a temperaturas reducidas y/o a presiones mayores que la atmosférica a fin de que pueda usarse un vehículo muy volátil, tal como gas de petróleo licuado.

5

Tanto los compuestos de silicio como los de fósforo usados de acuerdo con este invento son muy estables y relativamente no reactivos. Por consiguiente, cualquiera de los disolventes comerciales comunes en los cuales estos agentes solubles o dispersables puede usarse de modo general como vehículos líquido. Ejemplos de tales vehículos líquidos adecuados son la gasolina, el queroseno, el acetato de amilo, el benceno, el tetracloruro de carbono, el ester etílico, el 2-etilhexanol, la metil etil cetona, la metil isobutil cetona, la nafta, según se usa en barnices y pinturas, el disolvente Stoddard, el xileno y muchos otros.

10

15

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 16 de Agosto de 1954, bajo el número 450,264, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

20



- N O T A -

223524

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

10 1ª.- Un método para hacer que un material celulósico particularmente una empaquetadura consistente en material celulósico sea menos permeable a hidrocarburos líquidos, especialmente gasolina, caracterizado porque el material celulósico es tratado con un compuesto de fósforo orgánico y un polisiloxano de hidrocarbilo que tiene una solubilidad en tolueno de como mínimo 1" en peso, variando la relación ponderal del compuesto de fósforo al polisiloxano desde 10:1 a 1000:1.

15 2ª.- Un método según se reivindica en el punto 1, caracterizado por que el material celulósico es tratado de tal manera que comprenda 0,.- 50% en peso del compuesto de fósforo y 0,005-5% en peso del polisiloxano.

20 3ª.- Un método para preparar una composición de hidrocarburo líquida que tiene tendencia reducida a fugarse a través de materiales celulósicos, que comprenden la adición de un compuesto de fósforo orgánico y un polisi-



223524

loxano de hidrocarbilo que tiene una solubilidad en tolueno como mínimo de 1% en peso; variando la relación ponderal del compuesto de fósforo al polisiloxano desde 10:1 hasta 1000:1 a un hidrocarburo líquido.

5 4a.- Un método según se reivindica en el punto 3, caracterizado por que el compuesto de fósforo y el polisiloxano son añadidos al hidrocarburo líquido en una magnitud de 0,001-1% en peso y 0.00001-0.05% en peso respectivamente.

10 5a.- Un método según se reivindica en los puntos 3 o 4, caracterizado por que polisiloxano es un polisiloxano lineal de cadena recta que tiene una viscosidad de 10 a 60.000 centistokes a 25°C.

15 6a.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 3 a 5, caracterizado porque el polisiloxano es un polisiloxano dimetílico.

20 7a.- Un método según se reivindica en el punto 3 ó 4, caracterizado porque el polisiloxano es una resina de silicona parcialmente condensada en la que la relación del número de radicales hidrocarburos al número de átomos de silicio es como mínimo 00.7.

8a.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 3 a 7, caracterizado porque el compuesto de fósforo tiene la fórmula;

25 P(X) (XH) (XR) (R) (H)
 a b c d e.



donde:

223524

5

X es oxígeno o azufre

R es un radical orgánico monovalente que contiene 1-24 átomos de carbono.

a es 0, 1 ó 2.

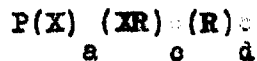
b es 0 ó 1

c y d son números enteros desde 0 a 5 inclusive, siendo la suma de c más d como mínimo 1.

10

e es un número entero de 0 a 4 inclusive, y la suma $2a + b + c + d + e = 3, 4 \text{ ó } 5$.

92.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 3-8, caracterizado porque el compuesto de fósforo tiene la fórmula:



15

donde:

X es oxígeno o azufre

R es un radical orgánico monovalente que contiene de 1 a 25 átomos de carbono.

a es 0 ó 1;

20

c y d son números enteros de 0 a 3 inclusive;

$c + d = 3$.

102.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 3-9 caracterizado porque el compuesto de

16 ENE
16 ENE
5 CENTIMOS

223524

fósforo es un fosfato de hidrocarbilo.

11º.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 3-10 caracterizado porque el compuesto de fósforo es un fosfato tricresílico.

5 12º.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 3-11, caracterizado porque el hidrocarburo líquido es una gasolina.

10 13º.- Un método según se reivindica en el punto 12, caracterizado porque la gasolina es una gasolina para automóvil.

14º.- Un método para hacer que un material celulósico sea menos permeable a hidrocarburos líquidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 16 ENE. 1956

F.A.
Antonio de Elorza
Por Poder