



PATENTE DE INVENCIÓN

I.C.I. Case N^o G. 16163

289286

289286

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para aumentar la resistencia específica
de una parafina clorada"

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
entidad inglesa, residente en Imperial
Chemical House, Millbank, Londres,
Inglaterra.

Este invento se refiere al tratamien-
to de hidrocarburos clorados, con objeto de me-
jorar sus propiedades eléctricas y, más especial-
mente, al tratamiento de parafinas cloradas para
5. aumentar sus resistencias específicas o resistivi-

289286

-2-22. P.M.



dades de volumen.

Algunas parafinas cloradas tienen aplicación en la preparación de materiales plásticos para usarse como aislantes eléctricos. La función

5. de estas parafinas cloradas, es actuar como plastificantes y como los llamados "plastificantes-extensores" y es conveniente que la resistencia específica de cualquier parafina clorada que se utilice sea elevada, ya que de lo contrario, su presencia en el material aislante puede perjudicar la
10. efectividad del material como aislante. Se ha observado que la resistividad de volumen de una parafina clorada puede elevarse a un grado apreciable, por tratamiento con determinadas sustancias orgánicas e inorgánicas, que son insolubles en la parafina.
- 15.

De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para aumentar la resistencia específica de una parafina clorada que comprende el tratar dicha parafina clorada con un regenerador de la resistividad, como a continuación se define, insoluble en la parafina clorada.

- 20.
- El procedimiento puede usarse para mejorar la resistividad de una variedad de parafinas cloradas, en las que tanto el carbono de la
25. cadena lineal de la molécula, como su proporción de cloro, pueden variarse en alto grado. Así, la parafina clorada puede contener de 6 a 30 átomos de carbono en la molécula, y con preferencia la longitud media de la cadena de carbono puede ser.
- 30.

289286

-3-



- del orden de 12 a 24 átomos de carbono, y el contenido de cloro estar comprendido entre 20% y 80% en peso. El procedimiento es de valor especial para aumentar la resistividad de una mezcla de parafinas cloradas, que tenga un contenido de cloro de
5. 41% a 44% en peso y sea derivada de una mezcla de hidrocarburos parafínicos de cadenas lineales de longitud media de 20 a 24 átomos de carbono. Otra mezcla de parafinas cloradas para la que el tratamiento de este invento es de importancia especial, es aquélla en la que la longitud media de la cadena es de 10 a 16 átomos de carbono, y el contenido de cloro está comprendido entre 48% y 54% en peso.
- 10.
15. Los regeneradores adecuados para el objeto de este invento, comprenden fosfatos, por ejemplo la sal de bario del fosfato ácido de laurilo, el fosfato monoácido de calcio y especialmente los fosfatos de metales alcalinos, por ejemplo el fosfato trisódico, el fosfato monoácido de sodio y el fosfato biácido y el fosfato monoprotásico. Pueden usarse también los oxalatos, por ejemplo el ácido oxálico y el oxalato de sodio; el gel de sílice, el metaxilicato sódico y el
20. ácido tartárico. Si se desea, pueden usarse también mezclas de estos materiales. El gel de sílice, el ácido oxálico, el oxalato de sodio y el fosfato monosódico, resultan especialmente eficaces para el objeto propuesto.
- 25.
30. El procedimiento de este invento es

281286



-4-

- especialmente útil para obtener parafinas cloradas de una resistividad de volumen del orden de 20×10^{10} ohmios/centímetro o más. Por tratamiento de acuerdo con este procedimiento, la resistencia específica de algunas parafinas cloradas puede aumentarse hasta 20 veces su valor inicial. Este invento puede aplicarse también a parafinas cloradas que tengan ya una resistividad elevada, con objeto de mejorarla todavía más.
- 5.
10. El regenerador puede secarse, y en el caso de compuestos que existan en distintas formas, puede ser hidratado o anhidro. La forma física, puede elegirse de tal modo que proporcione el grado de extensión superficial, condiciones de filtrabilidad, posado u otras características, más adecuadas para el método especial para el que haya de usarse.
- 15.
20. Pueden emplearse distintos métodos para tratar la parafina clorada; uno de ellos el más adecuado, depende de la naturaleza del regenerador especial de resistividad utilizado, y de la cantidad de parafina clorada a tratar. Pueden a menudo obtenerse buenos resultados sencillamente por agitación de ambos productos juntos hasta que se obtenga el aumento deseado de resistividad, o el máximo efecto asequible del regenerador especial elegido. Con objeto de determinar el grado en que se realiza el tratamiento, puede ser necesario, durante el procedimiento, retirar muestras de ensayo y, después de filtrarlas, medir el aumento
- 25.
- 30.

289286



-5-

- de resistencia específica aplicando un ensayo tal como el que se describe en el ejemplo 1. El grado de aumento, depende del tiempo que la parafina clorada y el regenerador están en contacto. En general, la mayor parte del máximo efecto de que es capaz el regenerador, se obtendrá dentro de un período de 30 a 90 minutos, aunque a veces pueden precisarse períodos de tratamiento más reducidos o más prolongados, para conseguir cualquier grado de mejora elegido.
- 5.
- 10.
- Cuando han de manejarse pequeñas cantidades de líquido, y el coste del regenerador no es de gran importancia, el aumento deseado de resistividad puede realizarse con mucha mayor rapidez si se utilizan grandes cantidades de regenerador, por ejemplo, cantidades de hasta el 10% en peso de la parafina clorada. Para muchos fines, sin embargo, puede lograrse un equilibrio satisfactorio de eficiencia con la economía, utilizando de 0,5% a 2% en peso, ya que esto permite corrientemente el aumento deseado de resistividad, asequible entre 30 y 90 minutos.
- 15.
- 20.
- Como variante, el regenerador puede emplearse sobre un soporte, una de cuyas formas puede ser un filtro. Dado que la fabricación de parafinas cloradas implica corrientemente la filtración del producto en alguna de las etapas, el empleo de un regenerador sostenido en un filtro, permite, a la vez, realizar la mejora de la filtración y el aumento de resistividad en una sola
- 25.
- 30.

285286

-6-

22



operación. Si se utiliza este procedimiento, sin embargo, es necesario asegurar que el tiempo de contacto entre la parafina clorada y el regenerador, es suficiente para obtener el resultado beneficioso.

5.

Otro método, que resulta de valor especial, es tal que permite el control sobre el período de contacto, obtenido de modo más fácil y consiste en hacer pasar la parafina clorada bien a través de una capa del regenerador, o a través de una columna que contenga este cuerpo. La capa o columna, puede estar constituida completamente por el regenerador, o puede comprender un soporte que sostenga el regenerador citado. Los soportes adecuados, comprenden la piedra pómez y el carbón vegetal. Un método más satisfactorio aún consiste en utilizar el regenerador en combinación con un material (por ejemplo gel de sílice) que puede ser eficaz como soporte y como regenerador.

10.

15.

20.

El tratamiento puede aplicarse en cualquier ambiente o a cualesquiera temperaturas elevadas. Dado que el regenerador insoluble sólido ha de entrar en contacto con la mayor cantidad posible de la parafina clorada, resulta a veces conveniente utilizar una temperatura elevada en la que la parafina clorada sea menos viscosa y, por lo tanto, se mezcle más fácilmente con el regenerador, tanto si se agitan los dos cuerpos juntos como si la parafina clorada se deja circular a tra-

25.

30.

289286



-7-

vés de una capa o columna del material. Generalmente resultan muy convenientes las temperaturas del orden de 15 a 80°C, aunque pueden utilizarse con ventaja algunas veces, temperaturas más elevadas o inferiores.

5.

Los solicitantes no ignoran que se ha propuesto estabilizar cera de parafina clorada que contenga de 18 a 36 átomos de carbono y de 50% a 80% de cloro químicamente combinado

10.

(esta cera de parafina clorada se fabrica haciendo pasar cloro a través de una solución de dicha cera de parafina en un disolvente inerte) retirando el disolvente en presencia de un compuesto soluble en agua capaz de eliminar un ión que

15.

contenga fosfato, en solución acuosa. Este procedimiento, no prevé el tratamiento de ceras de parafina cloradas para utilizarse como plastificantes o extensores de los mismos durante la etapa de preparación del disolvente. La cantidad de

20.

fosfato primitivo presente en el material tratado por el procedimiento previamente propuesto, es de entre 10 y 100 partes por millón, mientras que la concentración de material fosfato en los hidrocarburos clorados, tratados por el método de

25.

este invento, es apreciablemente inferior a 10 partes por millón, y en general, es del orden de menos de 1 parte por millón.

30.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes, en los que los porcentajes son en peso.

289286

-8-



EJEMPLO 1 -

Se agitó con 0,5% en peso de fosfato monoácido de sodio, durante 30 minutos y a 60°C, una mezcla de parafinas cloradas derivada de una mezcla de hidrocarburos parafínicos con cadenas de una longitud media de 24 átomos de carbono, y que contenía el 42% en peso de cloro combinado. El líquido se filtró a continuación para separar el regenerador, y el líquido filtrado se sometió al ensayo siguiente, para determinar su resistividad de volumen.

El aparato para este ensayo, consistía en una pila o célula revestida de rodio, con dos electrodos aislados mediante politetrafluoroetileno, uno de los cuales tenía una varilla central de 5 mm de diámetro, y el otro un cilindro hueco envolvente de 15 mm de diámetro. Otro equipo utilizado para el ensayo, comprendía un megómetro EEL de lectura directa, y un termómetro normal de escala de 0° a 50°C, graduada en décimas de grado.

La pila o célula se limpió cuidadosamente, se secó y ensayó utilizando los conductores de alta tensión para cualquier escape. La limpieza satisfactoria se indicaba por el hecho de que la escala del megómetro permanecía en 0 durante todo el ensayo.

Se vertió en un recipiente de tamaño adecuado una muestra de parafina clorada, y se sumergió la pila, evitando la presencia de bur-

280288



-9-

- bujas de aire. Se ajustó el megómetro para la baja tensión y se acopló a los electrodos. A continuación se aplicó una tensión de 85 voltios durante 60 segundos exactamente, para superar cualesquiera efectos de histéresis, antes de medir la resistencia. La temperatura de la muestra se midió y se adoptaron precauciones para asegurar que todas las mediciones se realizaban lo más cerca posible de 20°C.
- 5.
10. Las lecturas obtenidas se sustituyeron luego en la fórmula
- $$\text{Log}_{10} \text{ de la resistividad (calculado)} = \text{Log}_{10} \text{ de la resistividad (observado)} + \log_{10} \text{ de la constante de la pila} + 0,03 \text{ (temperatura } -20^{\circ}\text{C)}.$$
15. El método para medir la resistividad de volumen, se utilizó también en los ejemplos a continuación descritos.
- Como resultado del ensayo, se comprobó que la resistividad de volumen del líquido tratado, había aumentado a $24,5 \times 10^{10}$ ohmios/centímetro desde un valor de $3,4 \times 10^{10}$ ohmios por centímetro para el líquido antes del tratamiento.
20. EJEMPLO 2 -
- La misma mezcla de parafinas cloradas descrita en el Ejemplo 1, se agitó durante 5 días a 20°C, con la misma cantidad de fosfato monoácido de sodio y se comprobó que éste aumentaba la resistividad de volumen de la mezcla de parafinas cloradas, a $29,1 \times 10^{10}$ ohmios/centímetro desde un valor inicial de $3,4 \times 10^{10}$ ohmios
- 25.
- 30.

289286

-10-



por centímetro.

EJEMPLO 3 -

- Este ejemplo aclara el resultado de la agitación de la misma mezcla de parafinas cloradas descrita en los ejemplos anteriores, durante 30 minutos a 60°C, con distintos fosfatos metálicos. Se obtuvieron los resultados siguientes

Fosfato empleado	% de concentración, en peso.	Resultados	
		Resistividad de volumen inicial, ohm/cm.	Resistividad de volumen final ohm/cm.
Sal de Bario del fosfato ácido de laurilo	0.1	3.4×10^{10}	10.5×10^{10}
BaHPO ₄	0.5	3.4×10^{10}	15.9×10^{10}
Na ₃ PO ₄	0.1	3.4×10^{10}	7.3×10^{10}
KH ₂ PO ₄	0.1	3.4×10^{10}	7.9×10^{10}

EJEMPLO 4 -

- La parafina clorada que se utilizó en el procedimiento del Ejemplo 1, se vertió en una columna rellena de carbón vegetal activado, que se había impregnado con ácido oxálico, por inmersión en una solución acuosa al 10% de ácido oxálico, escurriendo el exceso de solución, y secando de 60°C a 70°C en un horno. La resistividad de volumen del líquido antes y después del tratamiento, se midió de acuerdo con el método descrito en

289286

-11-



el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes.

Peso del relleno, g.	Período máximo de contacto, (minutos)	Peso que atravesó la columna (gramos)	Resistividad x 10 ¹⁰ (ohm/cm.)
11	56	0	6.3
		6	50.5
		12	118
14	35	0	6.3
		33	25
		55	58
		201	100
		272	165

5. De lo anterior se observará que el tratamiento dió por resultado un aumento superior a 20 veces en la resistividad de volumen.

EJEMPLO 5 -

10. Se cloró una mezcla de parafinas en la que la longitud media de la cadena era de 24 átomos de carbono, hasta que el producto resultante contenía 42% en peso de cloro combinado. A continuación se agitaron a 60°C porciones de la parafina clorada con un regenerador distinto, durante 60 minutos, y los líquidos tratados se filtraron a continuación. Las resistividades de vo-

15.

289286



-12-

lumen de los filtrados se midieron luego de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1. Los resultados obtenidos fueron los siguientes.

Regenerador	% en peso	Resistividad ohm/cm. x 10 ¹⁰
Acido oxálico	0.5	53
Oxalato sódico anhidro	0.5	41
Mezcla oxalato sódico anhidro/gel de sílice	0.5	105
Mezcla ácido oxálico/gel de sílice	0.5	41
Metasilicato sódico	2.7	20
Etileno diamina ácido tetra acético	0.5	20

Debe observarse que en cada uno de los

5. casos se obtuvo un aumento apreciable en la resistividad de volumen, con respecto a la de la mezcla de parafina clorada, sin tratar, cuya resistividad era de $4,2 \times 10^{10}$ ohmios/centímetro.

EJEMPLO 6 -

10. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 utilizando una columna rellena de piedra pómez impregnada con ácido oxálico. Esta piedra pómez impregnada se obtuvo impregnando fragmentos de la misma que atravesaban los tamices de 4 a 8 mallas, (Norma Británica) en una solución acuosa
15. al 10% de ácido oxálico, escurriendo el exceso de

285286

22



-13-

solución, y secando en un horno.

La resistividad de volumen de la parafina clorada se midió por el método del Ejemplo 1, obteniéndose los resultados siguientes.

	Peso del relleno (gr.)	Período máximo de contacto (minutos)	Peso que atravesó la columna (gr.)	Resistividad $\times 10^{10}$ (ohm/cm.)
A	14	6	0	6.3
			34	32.4
			194	51.5
			457	45.7
B	10	6.5	0	0.9
			55	11.3
			1022	17.0
			1247	22.4

5. El ensayo B se realizó utilizando una muestra de la parafina clorada de una resistividad especialmente reducida.

EJEMPLO 7 -

10. Un pedazo de tela de filtro, ligamento sarga de algodón basto, se impregnó con ácido oxálico al 10% en peso después de hacerse pasar a través del filtro tratado, distintas cantidades de una mezcla de parafinas cloradas análoga a la descrita en el Ejemplo 5. Se recogieron distintas porciones del filtrado, y se midió la resistividad de
- 15.

285286



-14-

volumen, de acuerdo con el método antes descrito en el Ejemplo 1.

Se obtuvieron los resultados siguientes.

Peso de parafina clorada que atravesó el filtro	Ritmo de filtración	Resistividad de volumen ohm/cm. $\times 10^{10}$
5	$7\frac{1}{2}$	36.0
10	10	34.6
15	10	37.3
49	10	60.5

5. La resistividad de volumen de la parafina sin tratar era de $6,3 \times 10^{10}$ ohmios/centímetro. Estos resultados demuestran, por tanto, la importante mejora obtenida.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
15. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 22 de junio de 1.962 número 24089/62 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Interna-
- 20.



- cionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA RESISTENCIA ESPECIFICA DE UNA PARAFINA CLORADA"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª - Procedimiento para aumentar la resistencia específica de una parafina clorada, caracterizado por comprender el tratar dicha parafina clorada con un regenerador de resistividad.
10. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la parafina clorada y el regenerador, se separan después del tratamiento.
15. 3ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque la parafina clorada se hace pasar a través de una capa del regenerador.
20. 4ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el regenerador está sostenido.
25. 5ª - Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque el sostén es un filtro.
30. 6ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sostén es también un regenerador.
- 7ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado

28 286



-16-

22. JUN 1963

porque el regenerador es un fosfato.

8ª - Procedimiento, según reivindicación 7ª, caracterizado porque el regenerador es fosfato monobácido de sodio.

5. 9ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el regenerador es ácido oxálico.

10. 10ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el regenerador es sal de sílice.

11ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la parafina clorada contiene de 20 a 80% en peso de cloro combinado.

15. 12ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la parafina clorada se deriva de un hidrocarburo parafínico con cadenas de una longitud media de 12 a 24 átomos de carbono.

20. 13ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento se realiza durante un período del orden de 30 a 90 minutos.

25. 14ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el tratamiento se realiza utilizando una proporción del regenerador, del orden de 0,5% a 2% en peso.

30. 15ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracte-

28-286



-17-

rizado porque el procedimiento se aplica a una temperatura del orden de 15°C a 80°C.

5. 16ª - Procedimiento para aumentar la resistencia específica de una parafina clorada, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

22 JUN 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED

J. GOMEZ ACEBU Y MODEI
S. A.