



329627

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

SOCIETA EDISON

sociedad anónima italiana, con domicilio en Foro Bonaparte 31, MILAN, Italia por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE HI
DROCARBUROS HALOGENADOS CONTRA LA DESCOMPO-
SICION".

=====

Inventor: Germano Patron

Prioridad: Solicitud de patente en Italia nº
6937 Verb., de fecha 14 julio 1965.

- 2 - 29627

13



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la estabilización contra la descomposición de hidrocarburos halogenados. Más particularmente esta invención se refiere a la estabilización contra la descomposición de hidrocarburos clorados, tales como tricloroetileno y tetracloroetileno, utilizados como solventes en varios procesos industriales. - - - - -

5.

Como es bien conocido, los hidrocarburos clorados, en particular el tricloroetileno y el percloroetileno, se utilizan ampliamente en varios procesos técnicos, principalmente como solventes para grasas y otras sustancias orgánicas, como por ejemplo para desengrasar metales, para extraer aceites y grasas, para limpiar en seco productos textiles, etc. - - - - -

10.

Debido a la acción del calor, del oxígeno, de la luz, del agua, estos hidrocarburos clorados tienden a descomponerse, formando productos ácidos, tales como ácido clorhídrico, productos venenosos, tales como fosgeno, sustancias alquitranadas, etc., que causan serios perjuicios, tanto durante el almacenaje y el transporte, como durante su utilización y durante las operaciones de recuperación del mismo solvente. - - - - -

15.

20.

Además, esta descomposición se acelera con la presencia de metales o sales metálicas, así como por medio



de los productos directos o indirectos de la misma descomposición, y toma un curso autocatalítico. - - - - -

Todas estas desventajas son particularmente importantes en el caso del desengrasado de metales, particularmente de metales que contienen hierro o aluminio, en donde, debido a las severas condiciones de operación a las que está sometido el solvente, bajo la acción simultánea, y por tiempo prolongado del calor, del oxígeno, de la humedad y del mismo metal, tiene lugar una considerable descomposición del solvente, la cual descomposición a su vez es acelerada por los cloruros que se forman por la acción del ácido clorhídrico que se libera sobre el metal, causando así serios fenómenos de corrosión sobre las piezas metálicas bajo tratamiento de desengrasado. Por ello, es de fundamental importancia en la industria evitar la descomposición de los solventes clorados o neutralizar la acción perjudicial de los productos de descomposición. - - - - -

Para este fin es una práctica común añadir, al solvente, agentes estabilizantes apropiados. Son muchos y de diferentes naturalezas los agentes estabilizantes sugeridos para este fin; en particular son antioxidantes, esto es, compuestos que inhiben la acción del aire o que con aceptadores de ácidos que tienen la función de neutralizar la acidez que se forma gradualmente impidiendo por ello la posibilidad de reacciones de descomposición autocatalíticas.

El sistema estabilizante debe además ser tal que



5. garantice la neutralidad del solvente incluso bajo las condiciones más severas (la alcalinidad del solvente, impartida por los estabilizadores que tienen un carácter fuertemente básico, es tan perjudicial como la acidez, debido a que hace que el solvente sea inapropiado para el desengrasado de metales anfotéricos tales como el aluminio y el zinc) y además debe ejercer una acción estabilizante duradera, tanto en fase líquida como en fase vapor, en los procesos de desengrasado. - - - - -

10. La necesidad de la presencia simultánea de todas las características mencionadas anteriormente crea una situación por la cual, la mayor parte de los agentes estabilizantes sugeridos hasta ahora, son definitivamente inapropiados para una estabilización eficaz y duradera de los solventes clorados. - - - - -

15.

Así, es objeto de esta invención el proporcionar un nuevo y eficaz sistema estabilizante para hidrocarburos halogenados, apropiado particularmente para solventes clorados a utilizar en el desengrasado de metales que, además de ejercer una acción antioxidante segura y duradera, tal que garantice la inhibición de la formación de fosgeno y de ácido clorhídrico, garantice también la neutralidad del solvente incluso bajo las condiciones más severas. - - - - -

20.

25. El solicitante ha hallado, y esto forma el objeto de esta invención, que se alcanza una acción estabi-



lizante de una eficacia segura y duradera contra la descomposición de los hidrocarburos halogenados, en particular de los hidrocarburos clorados utilizados como solventes en el desengrasado de metales, añadiendo al solvente halogenado

5. pequeñas cantidades de una combinación sinérgicamente activa de aditivos de diferentes tipos. Tal combinación comprende una oxima, un epoxi y una hidrazona o un fenol. Si se desea, puede utilizarse la composición cuaternaria de oxima, epoxi, hidrazona y fenol. - - - - -

10. Las oximas de la invención con las oximas de aldehídos alifáticos que tienen de 1 a 3 átomos de carbono, en particular acetaldoxima y propanaldoxima; los epoxi son generalmente óxidos orgánicos en los cuales los dos átomos de carbono con el enlace epoxídico son parte de una cadena de carbonos alifáticos y se eligen preferentemente entre el óxido de butileno, óxido de propileno, óxido de amileno y óxido de cloropropileno. - - - - -

20. Las hidrazonas apropiadas para el fin de esta invención resultan ser las dialquilhidrazonas producidas por condensación de las hidracinas N,N-dialquil substituídas con aldehídos alifáticos o aromáticos; en particular la dimetilhidrazona del benzaldehído presenta excelentes propiedades estabilizantes. - - - - -

25. Como fenoles apropiados para el fin de esta invención deben considerarse el timol, fenol, o-nitrofenol, eugenol, isopropil-p-hidroxianisol, p-terciari-amil-o-butilfe-



nol, hidroquinona-metiléter, p-ter-butil-catecol. - - - -

5. Ninguno de estos aditivos tomados particularmente o en combinación binaria entre sí ejerce una acción estabilizante suficiente para evitar la degradación de los hidrocarburos clorados, mientras que la combinación de los mismos, según esta invención, no sólo aumenta la potencia estabilizadora con un efecto sinérgico, sino que además no presenta ninguna de las desventajas relacionadas en general con la utilización de una combinación de diferentes productos, tales como por ejemplo la incompatibilidad de los diferentes compuestos, unos respecto a los otros, o la cantidad excesiva que puede hacerse necesaria para garantizar una buena estabilización. - - - - -

10. La cantidad de estabilizadores a añadir al solvente halogenado y las cantidades correspondientes de los distintos componentes de la mezcla sinérgica dependen, desde luego, del tipo de solvente que debe estabilizarse, de la utilización prevista para el solvente, del grado deseado de estabilización y de la presencia eventual de otros aditivos. - - - - -

15. En general, para las aplicaciones más comunes, se utilizan concentraciones que varían desde 0.001 a 0.1% en peso con respecto al solvente a estabilizar, para la oxima, desde 0.01 a 1% para el epoxi, desde 0.001 a 0.05% para el fenol y desde 0.001 a 0.1% para la dialquilhidrazona. - - -

20. Pueden utilizarse mayores cantidades pero no son necesarias. Desde luego, pueden añadirse a la mezcla sinérgica.



gética, para cada uno de los tipos de compuestos citados, uno o más de estos compuestos, por ejemplo para la clase de las oximas pueden utilizarse acetaldoxima y propanaldoxima.

- Más particularmente, los sistemas estabilizantes excepcionalmente eficaces para el tricloroetileno resultan ser mezclas constituidas por un epoxi tal como óxido de butileno y/o óxido de propileno en cantidades que varían de 0.05% a 0.3%, una oxima tal como acetaldoxima y/o propanaldoxima en cantidades desde 0.005% a 0.05% y por una hidrazona tal como N, N-dimetilbenzalhidrazona en cantidades desde 0.005% a 0.05% o por un epoxital como óxido de butileno y/o óxido de propileno, por una oxima tal como acetaldoxima y/o propanaldoxima en las cantidades indicadas anteriormente y por un fenol tal como p-ter-butilcatecol y/o timol en cantidades desde 0.001% a 0.01%.- - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

- El tricloroetileno estabilizado según esta invención no presenta ninguna tendencia a descomponerse ni durante el almacenaje ni durante su utilización bajo las condiciones más severas de operación en el desengrasado de metales y en las operaciones de recuperación y de regeneración por destilación del solvente utilizado. El estabilizador según esta invención ejerce su acción estabilizante sobre el solvente tanto en la fase líquido como en la fase vapor en las operaciones de desengrasado o en general cuando se somete a destilación y se recupera junto con el solvente durante las operaciones de recuperación del mismo. - - - - -
- 20.
 - 25.

Incluso después de prolongados tratamientos técnicos, el tricloroetileno permanece límpido y claro. - - - - -



Para ciertas aplicaciones puede ser además conveniente utilizar el sistema estabilizante de esta invención en combinación con otros estabilizadores, tales como aminas, ésteres, alcoholes, hidrocarburos, etc. - - - - -

- 5. Además de tricloretileno y percloroetileno, pueden protegerse contra la degradación otros hidrocarburos halogenados por medio de los estabilizadores según esta invención, tales como por ejemplo cloroformo, metilcloroformo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, dicloroetileno, tricloroetano, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, etc. - -

Otras características y ventajas de esta invención se hacen claramente evidentes por medio de los ejemplos indicados en la tabla siguiente, en la que se han evaluado muestras de tricloroetileno estabilizadas con los estabilizadores y cantidades indicados por lo que se refiere a sus características de estabilidad según los ensayos de oxidación acelerada especificados por las normas USA Army-Navy-Aeronautical Specification MIL-T 7003 y Federal Specification OT-634/a. - - - - -

- 15.
- 20. Un tal ensayo de estabilidad consiste en hervir a reflujo durante 48 horas, en un frasco de 500 ml, 200 ml de tricloroetileno mezclado con las cantidades indicadas de estabilizador, en burbujear a través del mismo, por medio de un tubo de vidrio de 3 mm de diámetro, un poco de oxígeno saturado con agua, a un régimen de 10-12 burbujas por minuto; en la fase vapor se suspende una pequeña placa de acero cortada a 1/2 x 2 x 1/16" (1 pulgada = 25.4 mm) y en la fase lí
- 25.



quido se introduce otra pequeña placa de acero cortada a 1/4 x 3/4 x 1/16". Como fuente de luz y de calor se utiliza una bombilla de 150 vatios esmerilada situada bajo el frasco. - - - - -

5. Al final del ensayo se establece la acidez del tricloroetileno, ésto es el valor del pH en extracto acuoso, por medio de la utilización en todos los casos de la misma relación agua/tricloroetileno (1:1). - - - - -

10. Los resultados se indican en la tabla siguiente en la cual el porcentaje de las diferentes adiciones se da como partes en peso con respecto al tricloroetileno. - - - - -

De dichos resultados aparece con toda claridad, la eficacia de la estabilización del tricloroetileno según esta invención. - - - - -

15. De hecho, utilizando la mezcla de oxima, epoxi, hidrazona y/o fenol, el pH permanece neutro, mientras que la utilización de cada uno de los compuestos o de los compuestos en combinación binaria no satisface el objeto de esta invención. - - - - -

20. Variando el sistema estabilizante, ésto es substituyendo uno de los compuestos del sistema estabilizante según esta invención por otros compuestos de conocida acción estabilizante, se observará que el pH del tricloroetileno, después del ensayo de oxidación acelerada, presenta valores no satisfactorios. - - - - -

25.

T A B L A



Ejemplo No.	Estabilizador	% en peso	pH inicial	pH después del ensayo CP/MIL
1	óxido de propileno	0.25	7.0	2.0
2	óxido de butileno	0.25	7.0	2.0
3	acetaldoxima	0.015	7.0	1.7
4	propanaldoxima	0.015	7.0	1.3
5	N,N-dimetilbenzalhidrazona	0.003	7.0	4
6	p-ter-butilcatecol	0.002	7.0	2
7	propanaldoxima acetaldoxima	0.0075) 0.0075)	7.0	1.4
8	óxido de butileno acetaldoxima propanaldoxima	0.25) 0.0075) 0.0075)	- 7.0	1.8
9	propanaldoxima óxido de butileno	0.015) 0.25)	- 7.0	1.7
10	acetaldoxima óxido de butileno	0.015) 0.25)	- 7.0	1.7
11	óxido de butileno N,N-dimetilbenzalhidrazona	0.25) 0.003)	- 7.0	4
12	acetaldoxima N,N-dimetilbenzalhidrazona	0.015) 0.005)	- 7.0	5
13	propanaldoxima N,N-dimetilbenzalhidrazona	0.015) 0.005)	- 7.0	4
14	p-ter-butilcatecol óxido de butileno	0.002) 0.25)	- 7.0	2
15	p-ter-butilcatecol propanaldoxima	0.002) 0.015)	- 7.0	4
16	óxido de butileno propanaldoxima N,N-dimetilbenzalhidrazona	0.25) 0.015) 0.002)	- 7.0	7.0
17	óxido de butilo acetaldoxima propanaldoxima N,N-dimetilbenzalhidrazona	0.25) 0.0075) 0.0075) 0.002)	- 7.0	7.0
18	óxido de butileno acetaldoxima propanaldoxima p-ter-butilcatecol	0.25) 0.0075) 0.0075) 0.002)	- 7.0	7.0
19	óxido de propileno acetaldoxima propanaldoxima p-ter-butilcatecol	0.25) 0.0075) 0.0075) 0.002)	- 7.0	7.0
20	óxido de butileno acetaldoxima propanaldoxima timol	0.25) 0.0075) 0.0075) 0.002)	- 7.0	7.0



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para la estabilización de hidrocarburos halogenados contra la descomposición, y en particular para la estabilización de hidrocarburos alifáticos clorados, caracterizado porque consiste en añadir al hidrocarburo halogenado una cantidad estabilizante de una mezcla que comprende por lo menos un epoxi, por lo menos una oxima, por lo menos una dialquilhidrazona y/o por lo menos un fenol. - - - - -

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla está compuesta de por lo menos un epoxi elegido entre el óxido de propileno y el óxido de butileno, por lo menos una oxima elegida de la acetaldoxima y de la propanaldoxima, por lo menos una dialquilbenzalhidrazona y/o por lo menos un fenol elegido entre el timol, p-ter-butilcatecol, p-ter-amilfenol e hidroquinon-nometiléter. - - - - -

25. 3.-Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el epoxi se utiliza en cantidades que varían desde 0.01 a 1% y preferentemente desde 0.05% a 0.3% en peso con respecto al hidrocarburo halogenado, la oxima en cantidades que varían desde 0.001% a 0.1% y preferentemente desde 0.005% a 0.05%, la dialquilhidrazona en cantidades que varían desde 0.001% a 0.1% y preferentemente



desde 0.005% a 0.05%, y el fenol en cantidades que varían desde 0.001% a 0.1% y preferentemente desde 0.005% a 0.05%.

4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE HIDROCARBUROS HALOGENADOS CONTRA LA DESCOMPOSICION". - - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 13 JUL. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

Por Poder
Firmado: J. Carbonell