



343219

PATENTE DE INVENCION

FMC 2247
=====

343219

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HIDROCARBUROS CLORADOS ESTABLES"

- - - - -

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 633 Third Avenue, New York, New York, EE.UU. de A.

- - - - -

Los hidrocarburos clorados como son, por ejemplo, el tricloroetileno, percloroetileno y 1,1,1-tricloroetano, son útiles para el desengrasado de metales como el aluminio, magnesio y hierro y las aleaciones de metales; para operaciones de limpieza

343219₂₀



en seco y otras aplicaciones en las que el hidrocarburo clorado se haya de poner en contacto con metales.

5. Se ha descubierto que la exposición del hidrocarburo clorado a la acción del metal y de los cloruros metálicos que se forman frecuentemente como resultado de esta exposición producen una grave degradación o descomposición del hidrocarburo clorado. Se cree que los cloruros metálicos, en particular, catalizan la degradación que da por resultado la formación de alquitranes negros. A este respecto, el 1,1,1-tricloroetano es especialmente susceptible de degradación por la acción de los metales y sales metálicas. Se han empleado aditivos como, por ejemplo, aminas, alcoholes y fenoles que han resultado eficaces en diversos grados para minimizar este problema.

10. Para que resulten totalmente compatibles y útiles con las operaciones industriales en las que se emplean hidrocarburos clorados, los aditivos han de poseer un cierto número de características deseables. Deberán ser solubles en el hidrocarburo clorado, para no depositarse en el metal u otros artículos en elaboración con los que se pone en contacto al separar el hidrocarburo clorado. No debe desprender vapores nocivos ni debe ser venenoso. Resulta beneficioso si es compatible con otros estabilizadores y con los inhibidores de oxidación de los hidrocarburos clorados, con el fin de que las ventajas particulares de tales aditivos puedan incorporarse en la formulación del hidrocarburo clorado. Finalmente, deberá ser eficaz en pequeñas cantidades y relativamente barato para que su uso industrial

15.

20.

25.

30.

343219



sea factible. Los estabilizadores empleados con anterioridad a este invento han resultado deficientes en alguna de las citadas características.

- Actualmente se ha descubierto que algunas
5. lactamas se comportan muy eficazmente en la estabilización de hidrocarburos clorados, incluyendo el tan difícilmente estabilizable 1,1,1-tricloroetano, contra la descomposición y degradación al exponer el hidrocarburo clorado a la acción de metales y sales metálicas. Son eficaces aquellas lactamas que tienen de 2 a 7, preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono y resultan muy útiles en pequeñas cantidades estabilizantes, generalmente del 0,05 al 5%, preferiblemente del 0,1 al 1% en peso, de lactama, basado en el peso del
10. hidrocarburo clorado. Estas lactamas se formulan en el hidrocarburo clorado simplemente agitandolas con el mismo

- En una forma preferente de llevar el invento a la práctica, se emplea un epóxido y/o alcohol con la lactama en el hidrocarburo clorado, empleándose el epóxido o alcohol en una cantidad estabilizante pequeña, normalmente entre un 0,05 y un 1,0%, preferiblemente de un 0,1 a un 0,5% en peso aproximadamente, de epóxido o alcohol, basado en el peso del hidrocarburo clorado.
- 20.

- Las lactamas pueden ser compuestos de anillo simple o bien compuestos que tengan dos o más anillos al menos uno de los cuales tenga un grupo de lactama y pueden contener enlaces insaturados aunque normalmente se hallarán totalmente saturados. Las lactamas preferidas son la γ -butirolactama, γ -valerolactama y caprolactama, aunque otras lactamas que tengan las caracterís-
- 25.
- 30.

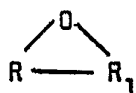
343219



ticas arriba citadas pueden ser estabilizadores muy eficaces para los hidrocarburos clorados.

5. Las lactamas útiles como estabilizadores de hidrocarburos clorados tienen temperaturas de ebullición que alcanzan hasta los 300°C y son fácilmente solubles en los hidrocarburos clorados. Es de tener en consideración que las lactamas no son tóxicas y esencialmente inodoras y que forman soluciones incoloras con los hidrocarburos clorados. Además, se puede disponer de diversas lactamas fácilmente a un precio moderado y resultan eficaces en pequeñas cantidades para estabilizar los hidrocarburos clorados. Asimismo, resultan compatibles en las formulaciones de hidrocarburos clorados con otros aditivos que se pueden emplear por razones particulares como, por ejemplo, el parabutilfenol terciario que actúa como antioxidante y con aminas que actúan como aceptores adicionales del cloruro de hidrógeno que se forma al descomponerse el hidrocarburo clorado.

10. 15. 20. Son epóxidos útiles aquellos que tienen de 3 a 12 átomos de carbono y un grupo epoxi inmediato. De preferencia tienen la fórmula



25. 30. en la que R y R₁ son radicales alifáticos o alicíclicos divalentes que se pueden sustituir con un grupo alifático, alicíclico o aromático y que pueden tener en el radical alifático o alicíclico o un sustituyente del mismo uno o más grupos epoxi, hidroxilo o alcoxi. Son epóxidos particularmente útiles el glicidol, óxido de



343219

propileno, 1,2-epoxi butano, óxido de ciclohexeno y trans 2,3-epoxi butano.

Los alcoholes útiles para este invento son los alcoholes alifáticos, alicíclicos o aromáticos con 2 a 8 átomos de carbono y que tengan uno o más grupos hidroxí y se hallen libres de sustituyentes no hidroxí que tengan otros átomos que no sean de carbono e hidrógeno. Son particularmente útiles el alcohol etílico, alcohol n-butílico, alcohol n-amílico, los alcoholes butílico y amílico secundario y terciario, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico y alcohol ciclohexílico.

Los epóxidos y alcoholes útiles tienen temperaturas variadas de ebullición por lo que se puede formular las mezclas de los mismos con lactamas, que proporcionen el epóxido en la forma de hidrocarburo clorado líquido o su vapor o en ambas formas. Las lactamas hierven generalmente a temperaturas razonablemente elevadas y por consiguiente, se hallan presentes en fase líquida en el hidrocarburo clorado. La propiedad de poderse formular el hidrocarburo clorado con estabilizadores que se hallen presentes en ambas fases líquida y de vapor del hidrocarburo clorado resulta particularmente útil para operaciones de limpieza, como es el de sengrasado de metales.

Las lactamas, epóxidos y alcoholes, según se ha indicado, se emplean en pequeñas cantidades estabilizantes junto con los hidrocarburos clorados. Las cantidades dadas anteriormente son las más útiles y las de preferencia del invento. No obstante, el empleo de can

343219

20 JUL 1931



tidades mayores o menores de aditivos estabilizantes puede resultar eficaz en determinadas circunstancias y quedan comprendidas dentro del alcance del invento.

5. Otros estabilizantes y antioxidantes para formulaciones de hidrocarburo clorado, con los que son compatibles las lactamas, comprenden diversos éteres, como son los éteres aromáticos, lineales e internos, las aminas, las lactonas, las sulfonas y los sulfóxidos. Tales aditivos conocidos se describen en las patentes y otras publicaciones relativas a hidrocarburos clorados y, en general, se pueden emplear en las circunstancias en que se deseen emplear sus propiedades particulares. En cualquier caso, las lactamas notablemente compatibles con otros estabilizadores y antioxidantes de los hidrocarburos clorados y por esa razón, resultan particularmente convenientes para limpieza y otras aplicaciones de acabado.

10. Los hidrocarburos clorados que se estabilizan con las lactamas se hallan representados por el tricloroetileno, percloroetileno, cloruro de metilo, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloruro de etilo, tricloroetano, tetracloroetano, cloruro de vinilideno, dicloro-1,2-etileno, cloruro de vinilo, cloruro de butilo y/o dicloro-1,2-propano.

25. El tricloroetileno, percloroetileno y 1,1, 1-tricloroetano, denominados de otro modo cloroformo de metilo, son hidrocarburos clorados particularmente útiles, especialmente como disolventes para el desengrasado de metales tales como el aluminio. Hablando en términos generales, los hidrocarburos clorados in-



343219²⁰

- saturados se ven afectados más perjudicialmente por los metales y las sales metálicas que los compuestos saturados, pero los compuestos saturados se vuelven frecuentemente insaturados al verse expuestos a las
5. condiciones de empleo de los disolventes como, por ejemplo, a temperaturas elevadas, ácidos, metales y sales metálicas. Por consiguiente, es conveniente el empleo de estabilizadores en la formulación para cuidar de tales insaturados formados in situ. En cualquier caso, el 1,1,1-tricloroetano es particularmente susceptible de descomposición y degradación y difícil de estabilizar contra el efecto perjudicial de su contacto con metales y sales metálicas, pero se estabiliza eficazmente con las lactamas.
- 10.
15. El efecto más notable de la descomposición o degradación del hidrocarburo clorado por su exposición a la acción de los metales o sales metálicas es la decoloración. El cloruro de aluminio, por ejemplo, produce la formación de materiales alquitranosos negros muy visibles. Esto proporciona un medio excelente para determinar si un estabilizador dado es eficaz en combinación con el hidrocarburo clorado, observando simplemente el color de la solución indicador de la presencia o ausencia de descomposición.
- 20.
25. Los ejemplos siguientes se exponen a título de ilustración del invento solamente y no deben considerarse como limitación alguna al alcance del mismo.
- Ejemplo 1 - Testigo - No estabilizador
30. Se colocaron una muestra de 100 gramos de tricloroetileno sin estabilizar y 0,5 gramos de cloru

343219



5. ro de aluminio anhidro en un matraz de 250 ml. equi
pado con condensador de reflujo y se calentó el dis
positivo a temperatura de reflujo del tricloroetile
no, que era de 87°C. Rápidamente comenzó la descomposi
ción del tricloroetileno, aún antes de haberse alcan
zado la temperatura de reflujo y se volvió negra la
solución evidenciando una degradación extensiva del
tricloroetileno y la formación de alquitranes.

Ejemplo 2

10. Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 a
excepción de que se añadieron cantidades variables de
caprolactama en tres muestras de tricloroetileno. Es
tas cantidades fueron de 0,05 y 0,2 gramos, respecti
vamente, por cada 100 gramos de tricloroetileno. En
15. los tres casos se mantuvo el tricloroetileno a tempe
ratura de reflujo por espacio de 72 horas y, en el ca
so de la muestra que contenía 0,05 gramos de caprolac
tama, se presentó una ligera decoloración, hacia un
color ámbar ligero, del tricloroetileno. En el caso
20. de las muestras formuladas con 0,1 y 0,2 gramos de ca
prolactama, no se notó decoloración alguna.

Ejemplo 3

25. Se repitió el Ejemplo 2, a excepción de que
se empleó γ -butirolactama en lugar de caprolactama.
Una vez más, las muestras resultaron transparentes o
ligeramente decoloradas hacia un amarillo o ámbar pá
lidos al cabo de 72 horas a la temperatura de reflu
jo.

Ejemplo 4

30. Se siguió una vez más el procedimiento del

343219



ejemplo 2, a excepción de que se empleó γ -valerolactama en lugar de caprolactama. Este aditivo resultó ser también un estabilizador muy efectivo, conteniendo el tricloroetileno 0,05 gramos de la γ -valerolactama por cada 100 gramos de tricloroetileno, que solo se decoloró ligeramente hacia un color amarillo pálido, mientras que las otras soluciones resultaron incoloras al cabo de 72 horas de reflujo.

Ejemplo 5

10. Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, empleando caprolactama y tratando percloroetileno en lugar de tricloroetileno. Se consiguieron muy buenos resultados, resultando las soluciones del reflujo de 72 horas incoloras en el caso de las muestras que contenían 0,1 y 0,2 gramos de caprolactama y ligeramente ámbar cuando se empleó una cantidad de caprolactama de 0,05 gramos.

Ejemplo 6

20. Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, empleando caprolactama y tratando cis- y trans- 1,2-dicloroetileno en lugar de tricloroetileno. Se obtuvieron resultados excelentes, resultando las soluciones al cabo de 72 de reflujo incoloras, cuando se emplearon cantidades de caprolactama de 0,1 y 0,2 gramos y solamente de un color amarillo pálido cuando se empleó una cantidad de 0,05 gramos de caprolactama.

Ejemplo 7 - Comparativo

30. Este ejemplo demuestra la eficacia de esta bilización de los estabilizadores de lactama citados, comparándolos con un sistema estabilizador normal de

343219

20 JUL



tricloroetileno como los empleados hasta ahora. En este ejemplo se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 a excepción de que la caprolactama empleada en dicho Ejemplo 2 se substituyó por una mezcla de 0,1 gramos de N-metil pirrol, 0,01 gramos de catechol y 0,01 gramos de diisobutileno, en un intento de evitar la descomposición del tricloroetileno. Cuando se calentó la solución a reflujo en un periodo de 5 minutos, se impuso rápidamente la descomposición y para el momento en que la solución alcanzaba su temperatura de reflujo, la solución se había ennegrecido. La adición de 0,1 gramos de caprolactama a una formulación de tricloroetileno que contenía los ingredientes de este ejemplo dió por resultado una formulación que no mostró separación alguna de los ingredientes o cualquier otra evidencia de incompatibilidad y que, cuando se calentó a su temperatura de reflujo por espacio de 72 horas, no mostró tampoco decoloración alguna.

Ejemplo 8

Este ejemplo demostró la eficacia de un sistema de estabilización de lactama-epóxido, específicamente caprolactama y glicidol, en el desengrasado de aluminio. Se añadieron 0,05 gramos de caprolactama y 0,1 gramos de glicidol a 400 gramos de tricloroetileno sin estabilizar. Se colocó la solución en un matraz de 500 ml. equipado con un extractor soxhlet y con condensador. Se colocó una tira de 7 gramos de aluminio en el extractor soxhlet y se introdujo en el matraz una tira de viruta de aluminio recién torneada con un peso de 0,46 gramos. Se hizo pasar aire saturado de vapor de

343219²⁰



agua por la solución y se calentó el reactor a temperatura de reflujo.

5. Se ajustó la velocidad de reflujo de forma que el recipiente se vaciara aproximadamente cada 45 minutos. Se enfocó una luz concentrada de 150 watios en el matraz mientras se reflúa la mezcla por espacio de 48 horas. La solución permaneció incolora. Se valoró el ácido que podría haberse formado por descomposición del hidrocarburo clorado de una muestra
10. de 50 gramos del tricloroetileno sacada del matraz al cabo de 48 horas de reflujo, pero no se detectó ácido. Tanto la tira de aluminio como la viruta estaban limpias y no perdieron peso alguno.

Ejemplo 9

15. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 8, empleando 0,1 gramos de caprolactama y 0,1 gramos de n-butanol en lugar del 0,1 gramos de glicidol. La solución permaneció incolora y no se detectó ácido después de 48 horas de reflujo. La tira de aluminio y la
20. viruta de aluminio se hallaban limpias y no perdieron peso alguno.

Ejemplo 10

A pesar de que en los Ejemplos 8 y 9, respectivamente, el glicidol y n-butanol demostraron ser eficaces estabilizadores adicionales cuando se emplearon
25. con uno de los estabilizadores de lactama en el desengrasado del aluminio. La sustitución del glicidol por otros epóxidos, a saber: óxido de ciclohexano, 1,2-epoxi butano, trans-2,3-epoxi butano y óxido de propileno y del n-butanol por otros alcoholes, a saber:
30.

343219



5. n-propanol, butanol secundario, isobutanol, butanol terciario, isopropanol, alcohol n-amílico, alcohol amílico secundario y alcohol amílico terciario, o el empleo de las mezclas de varios epóxidos y alcoholes, dió por resultado una estabilización similarmente eficaz.

Ejemplo 11 - Testigo - No estabilizador

10. Se mezcló una muestra de 500 gramos de 1,1, 1-tricloroetano sin estabilizar con 0,5 gramos de virutas de aluminio recién cortadas al torno. Se calentó la solución y las virutas a 65°C en presencia de una luz fuerte. Después de tres minutos de calentamiento, la solución se volvió negra y alquitranosa. Se desprendió una cantidad sustancial de gas de cloro de hidrógeno y se disolvieron totalmente las virutas de aluminio.

Ejemplo 12

20. Se siguió el procedimiento del Ejemplo 11 a excepción de que, antes de mezclarse con las virutas de aluminio, el 1,1,1-tricloroetano se mezcló con un 0,2% de caprolactama. En este caso, la solución permaneció transparente e incolora y las virutas de aluminio limpias sin pérdida de peso después de estar 24 horas a 65°C en presencia de una luz fuerte. Además, 25. no se detectó ácido libre por valoración.

Ejemplo 13

30. Se mezcló una muestra de 500 gramos de 1,1, 1-tricloroetano sin estabilizar con un 0,2% de caprolactama y un 0,8% de t-butanol y la solución se introdujo en un matraz de 500 ml. equipado con un extractor

343219



5. soxhlet y condensador. Se colocó una tira de 7 gramos de aluminio en el recipiente del soxhlet junto con 0,23 gramos de virutas de aluminio recién cortadas. Se calentó el reactor a reflujo mientras se hacía pasar aire saturado de agua a través de la solución.

10. Se ajustó la velocidad de reflujo de forma que el recipiente se vaciara cada 30 minutos y se enfocó una luz concentrada de 150 watios en el matraz mientras continuaba el reflujo por espacio de 48 horas. La solución color amarillo pálido permaneció transparente y tanto la tira de aluminio como las virutas permanecieron limpias y sin pérdida alguna de peso. No se detectó ácido libre por valoración.

15. Por los ejemplos anteriores se podrá ver que las lactamas son particularmente eficaces para la estabilización de hidrocarburos clorados contra los efectos de la descomposición producidos por los metales y las sales metálicas. Poseen esta característica,
20. junto con otras características que las hacen deseables como son el ser fácilmente solubles en el hidrocarburo clorado, inodoras y no tóxicas; el ser compatibles con agentes estabilizantes adicionales y el ser
25. útiles en pequeñas cantidades y poderse disponer de ellas a bajo precio. Por consiguiente resultan ser estabilizadores notablemente eficaces y útiles para los hidrocarburos clorados.

NOTA

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la prác-

343219



5.
10.
15.
20.
25.
30.

tica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fechas y números siguientes: 21 de julio de 1.966, Ser.No. 566.733 y 2 de marzo de 1.967, Ser.No. 619.938 acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para preparar hidrocarburos clorados estables", caracterizado por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar hidrocarburos clorados estables, caracterizado porque, en dichos hidrocarburos clorados, se incorpora una lactama de 2 a 7, preferentemente de 3 a 6 átomos de carbono, en una cantidad del 0,05 al 5%, preferentemente del 0,1 al 1%, en peso, de lactama, basado en el peso del hidrocarburo clorado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, la lactama se elige del grupo consistente en caprolactama, γ -butirolactama y γ -valerolactama.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora, adicionalmente, en el hidrocarburo clorado, de un 0,05 a un 1,0%, preferentemente de un 0,1 a un 0,5% en peso, de alcohol o epóxido, basado en el peso del hidrocarburo



343219 20

clorado.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque, el alcohol se elige del grupo consistente en alcoholes alifáticos, alicíclicos o aromáticos, con 2 a 8 átomos de carbono y uno o más grupos hidroxilo, libre de sustituyentes no hidroxilo que tengan otros átomos que no sean de carbono o hidrógeno.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque, como epóxido se emplean aquellos que contengan de 3 a 12 átomos de carbono y un grupo epóxido inmediato.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 3ª o 5ª, caracterizado porque el epóxido es glicidol.

7.- Procedimiento para preparar hidrocarburos clorados estables; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 JUL. 1967

FMC CORPORATION

J. GOMEZ ACEBO Y MODEVA
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz