

340260

P - 36.274

DGERD-RVH/AD-Brevets et  
documentation centrale-  
Cas S.66/58-Procédé de  
stabilisation d'hydrocarbures  
chlorés

Memoria descriptiva

346260



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

con domicilio en 33, Rue Prince Albert, Ixelles, Bruselas,  
Bélgica.

por "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE HIDROCARBUROS  
CLORADOS POR ADICION DE COMPUESTOS HETEROCICLICOS NITRO-  
GENADOS" (Clase Internacional CO7c)

18-10-67

- 1 -

POOR  
QUALITY

20 OCT



El presente invento concierne a un procedimiento para la estabilización de hidrocarburos clorados, en particular tricloroetileno y percloroetileno, con el fin de evitar la descomposición de estos productos y la formación simultánea de ácidos en el curso del almacenamiento o durante su empleo. Cubre también los hidrocarburos clorados que han sido estabilizados de acuerdo con este procedimiento.

Es sabido que bajo la acción del oxígeno y del calor, los hidrocarburos clorados experimentan una oxidación que es catalizada por diversos agentes, tales como la luz y determinadas sales metálicas, especialmente las sales de hierro, aluminio y magnesio (Mink-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, volumen 3 (1949), páginas 733-734).

Ya se ha propuesto decelerar esta oxidación de los hidrocarburos clorados por adición de pequeñas cantidades de diversas sustancias, tales como alcoholes alifáticos (Patente británica 465.192 del 29.7.35 de I.G. FARBERINDUSTRIE A. G., Patente U.S.A. 2.371.644 del 1.10.1942 de WESTVACO CHEMICAL PRODUCTS CORP.), fenoles (Patente U.S.A. 2.008.680 del 3.3.1931 de E.I. DUPONT DE NEMOURS AND Co), compuestos epoxidados (Patente alemana 695.316 del 4.7.1935 de I.G. FARBERINDUSTRIE A.G.), compuestos básicos inorgánicos (Patente U.S.A. 2.096.735 del 30.9.1931 de J.E. BELL), bases orgánicas (Patentes U.S.A. 2.094.367 del 9.10.1933 de STAUFFER CHEMICAL Co; 2.096.735 del 30.9.1931 de J.E. BELL y 2.370.552 del 20.2.1941 de COMMERCIAL OIL Co; la Patente francesa 744.128 del 13.10.1932 de INDUSTRIAL CHEMICAL IND.), los N-alcoholpirroles (Patente U.S.A. 2.492.048 del 24.2.1945 de E.I. du PONT DE NEMOURS AND Co),

346260



las triazinas (Patente U.S.A. 2.944.088 del 31.10.1958 de ARGUS CHEMICAL CORP.), ciertos derivados de aziridina (Patente U.S.A. 2.878.297 del 6.2.1958 de DOW CHEMICAL Co), etc. Listas de numerosos compuestos conocidos como estabilizadores de los hidrocarburos clorados están dadas especialmente en KIRK-OETTER - Encyclopedia of Chemical Technology - 2ª ed.- vol. 5 (1964) - pág. 187, así como en la Patente británica nº 765.522 del 7.2.1955 de DIAMOND ALKALI Co.

5

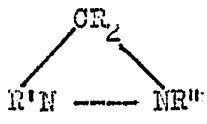
10

El presente invento concierne al empleo de una nueva clase de compuestos orgánicos nitrogenados utilizables como estabilizadores de los hidrocarburos clorados, en particular del tricloroetileno y del percloroetileno.

15

En efecto, la firma solicitante ha encontrado que se puede obtener un efecto estabilizador notable añadiendo a los hidrocarburos clorados una pequeña cantidad de diaziridina (diazaciclopropano) o de un derivado alcohilado de este compuesto. Esta nueva clase de estabilizadores puede ser definida como la que responde a la fórmula general

20



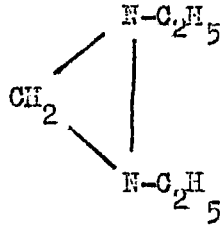
25

en la que R, R' y R'' pueden representar átomos de hidrógeno y/o radicales alcohilo idénticos o diferentes, que contienen de 1 a 4 átomos de carbono. El total de los átomos de carbono comprendidos en el conjunto constituido por R, R' y R'' debe ser tal que el punto de ebullición del compuesto heterocíclico nitrogenado considerado no esté demasiado alejado del del hidrocarburo clorado que ha



da ser estabilizado.

Un ejemplo de diaziridina utilizable según el invento es la 1,2-dietildiaziridina de fórmula



5 La dosis de estabilizador que se ha de emplear está comprendida preferentemente entre 0,025 y 0,5 g por litro de hidrocarburo clorado.

La acción estabilizadora de estos compuestos sobre el tricloroetileno ha sido puesta en evidencia por dos experimentos de laboratorio, uno de ellos denominado "ensayo global", propiedad de la solicitante, y el otro conforme a las indicaciones de la especificación federal americana nº O-T-634a II.

15 El "ensayo global" se efectúa de la siguiente manera:

150 cm<sup>3</sup> de tricloroetileno y una probeta de aluminio son colocados en el matraz de fondo redondo de 300 cm<sup>3</sup> de un aparato del tipo SOXHLETT provisto de un extractor de 65 cm<sup>3</sup>. El matraz de fondo redondo es calentado eléctricamente y el tricloroetileno es puesto rápidamente en ebullición bajo reflujo a velocidad constante, mientras que el aparato está recorrido por una corriente de oxígeno y está iluminado por una lámpara fluorescente del tipo "azul actínico". Por toda la duración del ensayo, se mide la velocidad de desprendimiento de los vapores ácidos a

2008



la salida del aparato. Esta velocidad, muy pequeña al comienzo, resulta bruscamente muy grande, mientras que el tricloroetileno se ennegrece y se transforma en una masa alquitranosa negra. La resistencia del tricloroetileno al experimento se mide por el tiempo, expresado en horas, con-  
tado a partir del comienzo del ensayo, desde que la mues-  
tra es llevada a ebullición, hasta el momento en que el  
desprendimiento de ácido resulta bruscamente muy rápido y  
sobrepasa los  $15 \times 10^{-3}$  moles gramo/hora. Para asegurar  
una buena reproducibilidad para este ensayo, es necesario  
vigilar la constancia de la velocidad de ebullición, es  
decir el tiempo transcurrido entre dos sifonamientos o  
evacuaciones por sifón sucesivos del líquido contenido en  
el extractor de SCHILLER. Se adoptará un intervalo de sifo-  
namiento de 60 minutos, mantenido constante, con una aproxi-  
mación de 5 minutos, por una regulación cuidadosa del cal-  
deo eléctrico. Las diversas muestras de tricloroetileno  
utilizadas deben ser de la misma composición y las probe-  
tas de aluminio deben provenir de la misma chapa; estas  
últimas son sometidas previamente a un tratamiento idéntico que comprende un pulido con papel esmeril, un lava-  
do con acetona y un secado.

El ensayo de acuerdo con la especificación federal americana nº O-T-634a II es bien conocido. A título de re-  
cuerdo, este ensayo se efectúa de la siguiente manera. La  
muestra de hidrocarburo clorado que ha de ser experimen-  
tado es colocada en un matraz Erlenmeyer calentado con  
una lámpara eléctrica y que tiene montado encima un con-  
densador; una probeta de acero SAE 1020 es suspendida por  
encima del líquido, en la fase vapor, y otra probeta es

18-10-67

346260



colocada en el fondo del aparato, es decir en la fase líquida. Se introduce seguidamente de forma continua, durante 48 horas, oxígeno saturado con agua, efectuándose la introducción a razón de 10 a 12 burbujas de oxígeno por minuto. Al final del experimento, se determina la acidez del hidrocarburo clorado por acidimetría en presencia de un indicador coloreado; en los experimentos de la Sociedad solicitante, la fenolftaleína, prevista como indicador por la especificación federal, ha sido reemplazada por verde de bromocresol no sensible a la acidez del gas carbónico. La acidez, calculada en HCl, está expresada en % en peso del hidrocarburo clorado.

La Tabla 1 siguiente muestra los resultados obtenidos por aplicación de estos ensayos añadiendo 1,2-dietildiaziridina, en las dosis indicadas, al tricloroetileno.

Tabla 1

	Dosis de 1,2 dietildiaziridina, mg/l	50	100	200
	Ensayo global, duración de resistencia, horas		328	>400
20	Ensayo de oxidación acelerada	0,003	-0,0002	-0,0002
	OT 634 a II, acidez, % de HCl		+	+

(+) EL TRICLOROETILENO es alcalino frente al verde de bromocresol

A título de comparación, la Tabla 2 siguiente indica los resultados obtenidos en el ensayo global con tricloroetileno que no contiene ningún estabilizador, o contiene otros estabilizadores a base de compuestos orgánicos nitrogenados.

346260



Tabla 2

	<u>Sustancia estabilizadora, mg/l</u>	<u>Resistencia, horas</u>
	Ninguna.	22
	Anilina (200)	22
5	Pirrol (100)	84
	Pirrol (200)	164
	N-metilpirrol (200)	176
	N-etilpirrol (200)	253
	(2-pirril) trimetilsilano (200)	89

10 Se han realizado también ensayos en lo que concierne a la estabilización del percloroetileno. Se ha utilizado un "ensayo global" modificado de la siguiente manera:

15 150 cm<sup>3</sup> de percloroetileno y una probeta de acero (de 50 x 10 x 1,2 mm) con bajo contenido de carbono, son colocados en el matraz de fondo redondo de 300 cm<sup>3</sup> de un aparato extractor de SOXHLET, provisto de un extractor de 65 cm<sup>3</sup>. Una segunda probeta del mismo acero (de 50 x 10 x 1,2 mm) es colocada en el extractor. El matraz de

20 fondo redondo es calentado eléctricamente, y el percloroetileno es puesto rápidamente en ebullición bajo reflujo a velocidad constante, mientras que el aparato, iluminado por una lámpara fluorescente del tipo "luz diurna", es recorrido por una ligera corriente de oxígeno. La regula-

25 ción del caldeo es tal que el extractor se vacía cada 60 minutos. Después de 48 horas, se interrumpe el experimento. La acidez formada es valorada en el extracto acuoso obtenido por agitación de un volumen de percloroetileno con un volumen igual de agua desmineralizada. La acidez encontrada es expresada en miliequivalentes de HCl por

30



litro de percloroetileno.

La Tabla 3 da los resultados obtenidos y comprende también, como comparación, las cifras referentes a otros estabilizadores conocidos.

5

Tabla 3

Sustancia estabilizadora, mg/l	Acidez-miliequivalentes de HCl/l
Ninguna	970
1,2-dietildiaziridina (100)	-0,1 *
alfa-picolina (100)	100
10 N-metilmorfolina (100)	2,4
Metoxipropionitrilo (500)	256
Fenol (200)	0,5
Pirrol (100)	-0,08 *

15 Los asteriscos puestos sobre los resultados que se refieren al empleo de 1,2-dietildiaziridina y de pirrol significan, que en estos casos, el percloroetileno es ligeramente alcalino frente al verde de bromocresol.

20 Estos resultados hacen resaltar la eficacia del derivado de la diaziridina; sólo el relativo al pirrol es comparable con éste, pero se ha podido ver en la Tabla 2 que este estabilizador es mucho peor para el caso del triclороetileno.

25 Si se desea, se puede combinar la diaziridina o sus derivados alcoholados con otros estabilizadores de por sí conocidos. Se pueden combinar varios estabilizadores del tipo de diaziridina.

El invento no está limitado a los ejemplos antes citados, tanto en lo que concierne a la naturaleza del estabilizador como en lo que concierne a las dosis utili-

346260



2000

zadas. Igualmente, se aplica no solo a la estabilización del tricloroetileno o del percloroetileno, sino también a las mezclas de estos hidrocarburos clorados. También puede ser utilizado para la estabilización del tetracloruro de carbono, de los dicloroetanos, de los tricloroetanos y disolventes clorados análogos.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, con fecha 28 de Octubre de 1966, bajo el Número PV.35.235, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

H O T A

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

1.- Procedimiento para la estabilización de hidrocarburos clorados por adición de compuestos heterocíclicos nitrogenados, caracterizado por que el estabilizador añadido al hidrocarburo clorado en pequeña cantidad está escogido entre la diaziridina y/o sus derivados alcoholados.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la dosis de estabilizador del tipo de diaziridina empleada está comprendida entre 0,025 y 0,5 g por litro de hidrocarburo clorado.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones prece-



dentes, en el cual el hidrocarburo clorado estabilizado es el tricloroetileno y/o el percloroetileno.

4.- Procedimiento para la estabilización de hidrocarburos clorados por adición de compuestos heterociclicos nitrogenados.

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

La presente Memoria consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 20 OCT. 1967

P. A.

*[Handwritten signature]*  
Alonso Ochoa Esteban  
Por Poder

346260