



Int. Cl.: C236 5/00

Nº 423.374

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: DIAMOND SHAMROCK CORPORATION.-

RESIDENCIA: 1100 SUPERIOR AVENUE/CLEVELAND/OHIO/USA.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE  
UNA COMPOSICION ESTABLE PARA SU APLICACION  
EN EL DESENGRASADO A VAPOR DE METALES.

Prioridad: Patente estadounidenses n.º 335.368 del 23.2.73  
" " " " 335.004 del " " "

*El sello no vale*  
*[Signature]*  
-1-



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

El cloruro de metileno es un disolvente de gran versatilidad y utilidad en diversas aplicaciones industriales tanto a temperaturas normales como elevadas. Una aplicación industrial especialmente importante es el desengrasado a vapor de los metales. Se sabe que el cloruro de metileno es más estable que otros disolventes hidrocarbonados clorados como el percloroetileno, el tricloroetileno y el metilcloroforno, cuando los disolventes se utilizan en estado no estabilizado. Por ejemplo, el cloruro de metileno es más resistente a la oxidación, a la hidrólisis y a la pirólisis que otros disolventes clorados y no reacciona prácticamente con el aluminio en el ensayo de rascado del aluminio comúnmente empleado para indicar la presencia de metilcloroforno no estabilizado o mínimamente estabilizado. Además, el cloruro de metileno puede utilizarse en el desengrasado a vapor de los metales con más ventaja que otros disolventes desengrasantes conocidos ya que puede ser empleado eficazmente a temperaturas más bajas debido a su punto de ebullición más bajo y a su estabilidad excelente. El cloruro de metileno es especialmente adecuado en estas operaciones de desengrase ya que es considerablemente resistente a la actividad fotoquímica y, por lo tanto, no contribuye a la contaminación del aire por formación de nieblas industriales. Sin embargo, cuando el cloruro de metileno se utiliza en diversas funciones de limpieza de metales, incluido el desengrasado a vapor, presenta el inconveniente de ser reactivo con los compuestos aromáticos en presencia de metales, haluros metálicos y combinaciones de los mismos, incluidos el aluminio, el cinc y el hierro, sus haluros y combinaciones de estos me-



1       tales y haluros, que reaccionan con el cloruro de metileno  
para producir ácido clorhídrico y objetables sustancias alqui-  
tranasas de elevado punto de ebullición que hacen que el clo-  
ruro de metileno deje de ser adecuado para cualquier otro uso.

5       La reacción completa del cloruro de metileno en presencia de  
compuestos aromáticos no se conoce totalmente pero se cree  
que es una reacción de condensación catalizada por los meta-  
les, por los haluros metálicos o por sus combinaciones. Así,  
se cree que la reacción del compuesto aromático con el clo-  
10       ruro de metileno es catalizada o iniciada y catalizada por  
la presencia de metales como aluminio, cinc, hierro y simila-  
res, haluros de estos metales y combinaciones de estos meta-  
les y haluros. Se ha indicado que estas reacciones son del  
tipo de reacción de Friedel-Craft. El cloruro de metileno  
15       también experimenta degradación por reacción de los compues-  
tos orgánicos alifáticos, como el trans-dicloroetilen-1,1,1-  
tricloroetano y el tetracloruro de carbono con dichos meta-  
les, haluros metálicos y combinaciones de los mismos. Los pro-  
ductos de reacción son masas alquitranosas coloreadas que  
20       hacen que el cloruro de metileno deje de ser adecuado para  
uso como disolvente, especialmente en el desengrasado a vapor  
de los metales. Los compuestos orgánicos aromáticos y alifá-  
ticos de esta naturaleza y los metales como el aluminio, hie-  
rro y cinc, sus haluros y sus combinaciones, son generalmen-  
25       te introducidos en el cloruro de metileno o procedentes de  
diversos aceites cortantes y lubricantes utilizados en las  
operaciones de mecanización de metales que se realizan en el  
interior del disolvente cloruro de metileno durante el desen-  
grasado a vapor o de otras operaciones de limpieza de las  
30       piezas metálicas mecanizadas. La manufactura, la manipulación



1  
  
  
  
5  
  
  
  
10  
  
  
  
15  
  
  
  
20  
  
  
  
25  
  
  
  
30

y el equipo de almacenamiento del disolvente constituyen otra fuente de introducción de estas impurezas. Para evitar la degradación y otros tipos de deterioro tal como oxidación, hidrólisis y pirólisis que pueden producirse en algunos casos, ha sido práctica común incorporar pequeñas cantidades de diversos compuestos orgánicos al cloruro de metileno, compuestos que actúan como estabilizantes impidiendo prácticamente esta degradación. Es conveniente utilizar cloruro de metileno estabilizado para evitar eficazmente la degradación en diversas aplicaciones y todavía existe la demanda de una composición de cloruro de metileno estabilizada, de bajo precio de coste, que pueda ser fácilmente preparada y que presente una estabilización óptima bajo muchas y diferentes condiciones de operación.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Un objeto de esta invención es evitar el deterioro o degradación del cloruro de metileno en asociación con metales, haluros metálicos y combinaciones que incluyen aluminio, hierro y cinc y haluros de dichos metales, y compuestos orgánicos aromáticos o alifáticos capaces de reaccionar con estos metales, haluros metálicos y combinaciones de los mismos, en presencia de cloruro de metileno.

Otro objeto de esta invención es proporcionar una composición estabilizada de cloruro de metileno en la que los estabilizantes son de bajo precio y pueden ser incorporados con facilidad al cloruro de metileno.

Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para el desengrasado de los metales por contacto de los mismos con cloruro de metileno estabilizado para impedir la degradación del cloruro de metileno en



1 presencia de metales, haluros metálicos y combinaciones de  
los mismos, incluidos el aluminio, el hierro y el cinc, los  
haluros de dichos metales y sus combinaciones y compuestos  
orgánicos aromáticos o alifáticos que reaccionan con los me-  
5 tales, haluros metálicos y sus combinaciones.

Estos y otros objetos adicionales de esta invención  
resultarán evidentes a los expertos en la técnica mediante  
la descripción y reivindicaciones que siguen.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

10 Los objetos antes indicados se consiguen proporcio-  
nando una composición constituida esencialmente por cloruro  
de metileno que contiene cantidades estabilizantes del orden  
de 0,001 a 2 % del peso del cloruro de metileno de cada uno  
de los compuestos di-isopropilamina, N-metilpirrol, óxido de  
15 butileno y óxido de propileno.

La cantidad de los agentes estabilizantes útiles en  
la práctica de esta invención variará con las condiciones de  
uso, con la identidad y la cantidad de los otros estabilizan-  
tes incorporados al cloruro de metileno y con otras conside-  
20 raciones de orden práctico. Cada agente o compuesto estabili-  
zante puede ser utilizado en general dentro de una gama de  
concentraciones del orden de 0,001 a 2,0 % y preferiblemente  
del orden de 0,002 a 1,0 % del peso del cloruro de metileno.  
Aunque pueden utilizarse concentraciones más altas, si así  
25 se desea, no se obtiene ningún beneficio adicional y el precio  
de coste es innecesariamente aumentado. Aunque la composición  
anterior que contiene agentes estabilizantes proporciona una  
prevención óptima de la degradación del cloruro de metileno  
en diversas condiciones de operación, también es posible es-  
30 tabilizar el cloruro de metileno suprimiendo el óxido de pro-



1976

1 pileno, lo que depende de la estabilización requerida para las condiciones de operación particulares.

5 La composición estabilizada puede ser utilizada para el desengrasado de los metales por contacto de estos últimos con la composición estabilizada. Así, el procedimiento de desengrasado al vapor de los metales consiste en poner en contacto los metales que han de ser desengrasados con las composiciones de cloruro de metileno estabilizadas antes descritas, donde el cloruro de metileno contiene una mezcla de cantidades estabilizantes de di-isopropilamina, N-metilpirrol, óxido de butileno y óxido de propileno. En el desengrasado de los metales con el cloruro de metileno estabilizado preferido antes descrito, en presencia de compuestos orgánicos aromáticos y alifáticos que reaccionan con los metales, con los haluros metálicos y con las combinaciones de estos, entre los que se encuentran el aluminio, el hierro, el cinc, los haluros de dichos metales y sus combinaciones, al ponerse en contacto el metal con el cloruro de metileno estabilizado se forma una composición que contiene cloruro de metileno, una cantidad estabilizante del orden de 0,001 a 2,0 % del peso del cloruro de metileno de cada uno de los compuestos di-isopropilamina, N-metilpirrol, óxido de butileno y óxido de propileno, y compuestos orgánicos aromáticos o alifáticos que reaccionan con dichos metales, haluros metálicos y combinaciones. Los metales, haluros metálicos y sus combinaciones pueden estar presentes procedentes de cualquier fuente, tal como de los cloruros formados por perforación u otras operaciones de mecanización del aluminio o de los materiales que contienen aluminio, con diversos líquidos de trabajo tales como aceites cortantes, lubricantes y similares, o el cloruro de aluminio

10

15

20

25

30



1 puede estar presente procedente de la reacción del cloruro de  
metileno con el aluminio. La reacción del cloruro de metileno  
5 en presencia de compuestos orgánicos alifáticos como trans-  
dicloroetileno, tetracloruro de carbono y 1,1,1-tricloroeta-  
no, y compuestos aromáticos como tolueno, mesitileno, nafta-  
leno y similares, con metales, haluros metálicos y combina-  
ciones, puede ser inhibida por el cloruro de metileno estabi-  
lizado con las cantidades antes indicadas de di-isopropilami-  
na, N-metilpirrol, óxido de butileno y óxido de propileno.

10 En el Ejemplo 1 de la Tabla I dada a continuación,  
se ha llevado a cabo un ensayo de estabilidad a reflujo so-  
bre aluminio introduciendo alrededor de 190 ml de un cloruro  
de metileno prácticamente exento de agua y un 5 % en volumen  
de un 1,1,1-tricloroetano comercial estabilizado, de calidad  
15 para el desengrasado a vapor, en un matraz de fondo plano  
de 300 ml, provisto de un condensador con evacuación al aire.  
En el condensador se suspende una tira de aluminio de unos  
2 x 7 cm y se agrega al matraz alrededor de 1 g de gránulos  
de aluminio de 20 mallas. Durante el periodo de reflujo, los  
20 vapores de disolvente circundan, se condensan y gotean sobre  
la tira suspendida. En los Ejemplos 2 y 3 se agregan al clo-  
ruro de metileno las cantidades de óxido de propileno, óxido  
de butileno, di-isopropilamina y N-metilpirrol indicadas en  
los ejemplos. El procedimiento del Ejemplo 1 se sigue en los  
25 Ejemplos 2 y 3 con la excepción de que en el matraz del Ejem-  
plo 3 se introducen alrededor de 1 g de hierro granulado de  
40 mallas. El pH y el contenido de ácido, en forma de HCl,  
se determinan a partir de una porción de la fase acuosa obte-  
nida por extracción del disolvente con un volumen igual de  
30 agua destilada neutra después de que el sistema ha sido calen-



1 tado a reflujo durante el tiempo indicado.

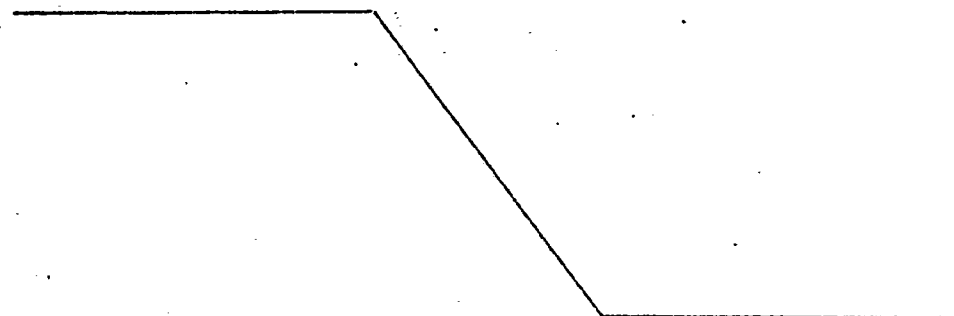
Los resultados de los ensayos están indicados en la Tabla I.

5 En el Ejemplo '1 de la Tabla I, el deterioro del sistema disolvente se produce debido a la reacción del aluminio con el 1,1,1-tricloroetano contenido. En los Ejemplos 2 y 3 de la Tabla I, la adición de la combinación de óxido de propileno, óxido de butileno, di-isopropilamina y N-metilpirrol evita este deterioro.

10 La inhibición de la degradación del cloruro de metileno por reacción entre el 1,1,1-tricloroetano y aluminio y sales metálicas mediante la combinación de óxido de propileno, óxido de butileno, di-isopropilamina y N-metilpirrol es especialmente sorprendente e inesperada cuando se comprueba  
15 que los estabilizantes incluidos en el 1,1,1-tricloroetano comercial, de calidad desengrasante a vapor, para evitar la reacción del 1,1,1-tricloroetano con los metales y/o sales metálicas en presencia de disolventes clorados, no consigue inhibir la degradación del cloruro de metileno. Solamente cuando  
20 se mezclan el óxido de propileno, el óxido de butileno, la di-isopropilamina y el N-metilpirrol con el cloruro de metileno conteniendo el 1,1,1-tricloroetano estabilizado se puede evitar la degradación del cloruro de metileno.

25

30



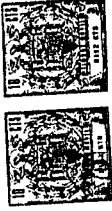


TABLA I

1 Efecto de los compuestos orgánicos alifáticos sobre los ensayos de estabilidad a reflujo sobre aluminio del cloruro de metileno

Ej.	Sistema disolvente	Volumen, aditivo	Reflujo, días	pH (numeros de HCl)	Corrosión del cátodo condensador*	Color del disolvente
1	Cloruro de metileno	5 % de 1,1,1-tri-cloroetano	1/3	<3	Intensa	Negro
2	Cloruro de metileno conteniendo 0,075 % en peso de óxido de propileno, 0,05 % en peso de óxido de butileno, 0,0012 % en peso de di-isopropilamina + 0,0012 % en peso de N-metilpirrol	5 % de 1,1,1-tri-cloroetano	25	7,5	ninguna	Transparente e incoloro
3	Cloruro de metileno conteniendo 0,15 % en peso de óxido de propileno, 0,10 % en peso de óxido de butileno, 0,0025 % en peso de di-isopropilamina y 0,0025 % en peso de N-metilpirrol	5 % de 1,1,1-tri-cloroetano	22	8,5	Ninguna	Transparente e incoloro

\* Determinada por observación visual

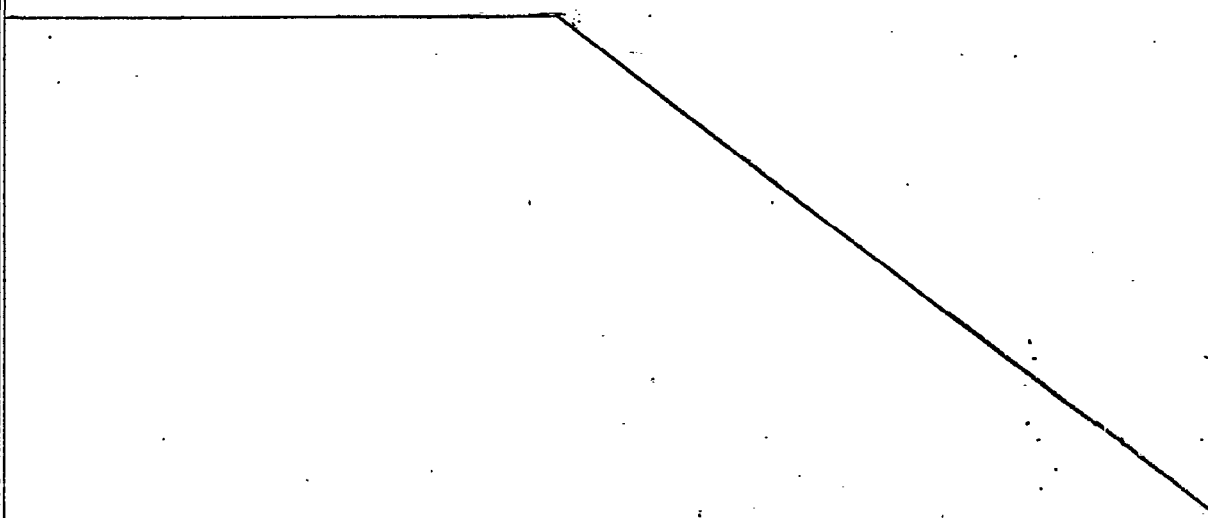
TABLA I

Efecto de los compuestos orgánicos alifáticos sobre los ensayos de esta-  
ruo de metileno

1  
  
  
  
5  
  
  
  
10  
  
  
  
15  
  
  
  
20  
  
  
  
25  
  
  
  
30

<u>Ej.</u>	<u>Sistema disolvente</u>	<u>Volumen, aditivo</u>	<u>Reflujo, días</u>
1	Cloruro de metileno	5 % de 1,1,1-tri-cloroetano	1/3
2	Cloruro de metileno conteniendo 0,075 % en peso de óxido de propileno, 0,05 % en peso de óxido de butileno, 0,0012% en peso de di-isopropilamina + 0,0012 % en peso de N-metilpirrol	5 % de 1,1,1-tri-cloroetano	25
3	Cloruro de metileno conteniendo 0,15 % en peso de óxido de propileno, 0,10 % en peso de óxido de butileno, 0,0025 % en peso de di-isopropilamina y 0,0025 % en peso de N-metilpirrol	5 % de 1,1,1-tri-cloroetano	22

\* Determinada por observación visual



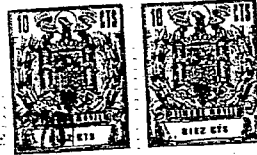


TABLA I

alifáticos sobre los ensayos de estabilidad a reflujo sobre aluminio del cloro de metileno

<u>Volumen, aditivo</u>	<u>Reflujo, días</u>	<u>pH</u>	<u>Corrosión del cypón condensador</u>	<u>Color del disolvente</u>	
5 % de 1,1,1-tri-cloroetano	1/3	<3 (humos de HCl)	Intensa	Negro	
n- 5 % de 1,1,1-tri-cloroetano o 2% a + pirrol	25	7,5	Ninguna	Transparente e incoloro	
do propi- do de de di- n pe-	5 % de 1,1,1-tri-cloroetano	22	8,5	Ninguna	Transparente e incoloro

sual



1                    En los Ejemplos 6 y 7 de la Tabla II, dada a con-  
                      tinuación, los ensayos de estabilidad a reflujo sobre alumi-  
                      nio consisten en introducir 200 ml de cloruro de metileno,  
5                    5 % en volumen de tolueno y composiciones que contienen óxi-  
                      do de propileno, óxido de butileno, di-isopropilamina y N-me-  
                      tilpirrol en un matraz de 300 ml, agregar alrededor de 0,5 g  
                      de aluminio granulado de 20 mallas y suspender un cupón de  
                      aluminio brillante de unos 2 x 7 cm en un condensador fijado  
                      al matraz. Se sigue el procedimiento de los Ejemplos 6 y 7  
10                   en el Ejemplo 5 a excepción de que los componentes estabili-  
                      zantes son suprimidos y en el Ejemplo 8, a excepción de que  
                      se agrega al matraz 1 g de hierro granulado de 40 mallas en  
                      lugar del aluminio granulado. El cloruro de metileno y el  
                      disolvente conteniendo tolueno y las composiciones de tolueno,  
15                   con las cantidades de óxido de propileno, óxido de buti-  
                      leno, di-isopropilamina y N-metilpirrol establecidas en los  
                      ejemplos, se calientan a reflujo durante periodos de tiempo  
                      variables. En todos los ensayos, se determinan el pH y el  
                      contenido de ácido, en forma de HCl y se realizan observacio-  
20                   nes visuales del cupón condensador de aluminio una vez ter-  
                      minado el ensayo. Los ensayos de la Tabla II se realizan eva-  
                      cuando el condensador al aire ambiente y sin adición de agua.  
                      Asimismo, en la Tabla II se realizan las determinaciones del  
                      pH con una parte de la capa de agua obtenida por extracción  
25                   del disolvente con un volumen de agua destilada neutra igual  
                      al volumen del sistema disolvente.

                      Los resultados de estos ensayos se encuentran en  
                      la Tabla II.

30                   En el Ejemplo 4 de la Tabla II, se produce cierta  
                      corrosión del cupón condensador cuando el cloruro de metile-



1 no se calienta a reflujo durante 3 días solamente en ausen-  
cia de tolueno y de agentes estabilizantes. El calentamien-  
to a reflujo del cloruro de metileno en presencia de tolueno  
5 y en ausencia de la composición estabilizante de esta  
invención da lugar a una degradación muy rápida y completa  
del sistema disolvente y a una intensa corrosión del cupón  
condensador. En los Ejemplos 6 a 8 de la Tabla II se obser-  
va que se ha evitado prácticamente por completo la degrada-  
ción del cloruro de metileno mediante la combinación de óxi-  
10 do de propileno, óxido de butileno, di-isopropilamina y N-  
metilpirrol en presencia de tolueno y aluminio en los Ejem-  
plos 6 y 7 y en presencia de tolueno, aluminio y hierro en  
el Ejemplo 8.

15

20

25

30

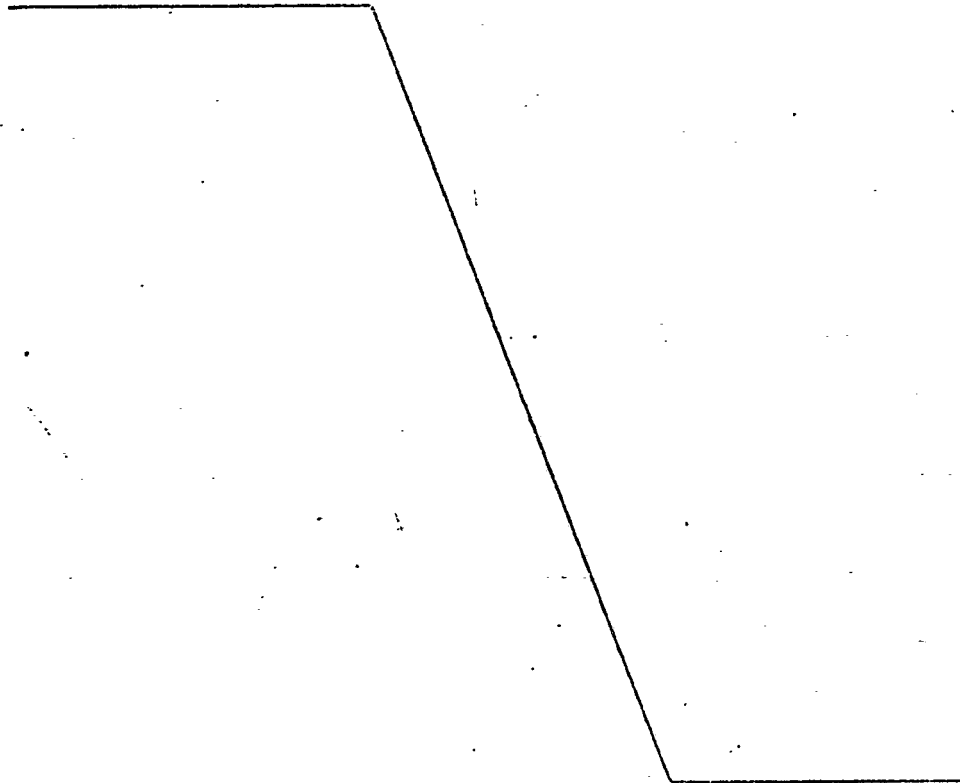


TABLA II

Efecto de los compuestos aromáticos sobre los ensayos de estabilidad a reflujo sobre aluminio del

Ej.	cloruro de metileno				Corrosión del cu pón condensador
	Sistema disolvente	Volumen, aditivo	Ensayo, días	pH	
4	Cloruro de metileno	0	3	7,0	Ampollas
5	Cloruro de metileno	5 % de tolueno	1/8	<3 (humos de HCl)	General, intensa
6	Cloruro de metileno más 0,075 % en peso de óxi- do de propileno, 0,05 % en peso de óxido de bu- tileno, 0,0012 % en pe- so de di-isopropilamina y 0,0012 % en peso de N-metilpirrol	5 % de tolueno	28	8,0	Ninguna
7	Cloruro de metileno más 0,15 % en peso de óxido de propileno, 0,10 % en peso de óxido de butile- no, 0,0025 % en peso de di-isopropilamina y 0,0025 % en peso de N- metilpirrol	5 % de tolueno	28	8,7	Ninguna
8	Cloruro de metileno más 0,15 % en peso de óxido de propileno, 0,10 % en peso de óxido de butile- no, 0,0025 % en peso de di-isopropilamina y 0,0025 % en peso de N- metilpirrol	5 % de tolueno	22	9,1	Ninguna

TABLA II

Efecto de los compuestos aromáticos sobre los ensayos de est  
cloruro de metileno

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

<u>Ej.</u>	<u>Sistema disolvente</u>	<u>Volumen, aditivo</u>	<u>Ensayo, días</u>	<u>pH</u>
4	Cloruro de metileno	0	3	7,0
5	Cloruro de metileno	5 % de tolueno	1/8	< 3 (humo HC)
6	Cloruro de metileno más 0,075 % en peso de óxido de propileno, 0,05 % en peso de óxido de butileno, 0,0012 % en peso de di-isopropilamina y 0,0012 % en peso de N-metilpirrol	5 % de tolueno	28	8,0
7	Cloruro de metileno más 0,15 % en peso de óxido de propileno, 0,10 % en peso de óxido de butileno, 0,0025 % en peso de di-isopropilamina y 0,0025 % en peso de N-metilpirrol	5 % de tolueno	28	8,0
8	Cloruro de metileno más 0,15 % en peso de óxido de propileno, 0,10 % en peso de óxido de butileno, 0,0025 % en peso de di-isopropilamina y 0,0025 % en peso de N-metilpirrol	5 % de tolueno	22	9,0

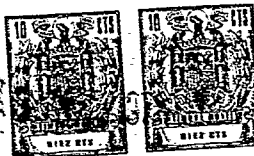


TABLA II

comentarios sobre los ensayos de estabilidad a reflujo sobre aluminio del  
cloruro de metileno

<u>Volumen, aditivo</u>	<u>Ensayo, días</u>	<u>pH</u>	<u>Color del disolvente</u>	<u>Corrosión del <u>cu</u> <u>pón condensador</u></u>
0	3	7,0	Transparente e inco- loro	Ampollas
% de tolueno	1/8	< 3 (humos de HCl)	Naranja negruzco	General, intensa
% de tolueno	28	8,0	Transparente e inco- loro	Ninguna
% de tolueno	28	8,7	Transparente e in- coloro	Ninguna
% de tolueno	22	9,1	Transparente en in- coloro	Ninguna



1

5

10

15

20

25

30

En los Ejemplos 9 y 10, se realizaron ensayos de estabilidad pirolítica del cloruro de metileno y de la composición estabilizada de esta invención, respectivamente. En un matraz de 300 ml, provisto de un extractor Soxhlet y un condensador, se introdujeron alrededor de 100 ml de cloruro de metileno en el Ejemplo 9 y alrededor de 100 ml de cloruro de metileno, conteniendo la cantidad de composición estabilizante indicada en el Ejemplo 10. En el matraz se introdujeron alrededor de 0,5 g de gránulos de aluminio de 20 mallas, a mitad de camino del tubo condensador se colocó un cupón de aluminio de 1/2" x 2" x 1/64" (12,7 x 50,1 x 0,4 mm) y en el tubo de vapor del aparato Soxhlet se introdujo un alambre de aluminio de calibre 20, de 15" (38 mm) de longitud desde la entrada hasta la salida, estando arrollado el exceso de alambre y colgando hasta una distancia de 1 pulgada (25,4 mm) del fondo del Soxhlet. El matraz y su contenido se calentó mediante un calentador eléctrico. El tubo de vapor Soxhlet se forró con una cinta aislante para calentar los vapores de cloruro de metileno por encima de su punto de ebullición atmosférico de 104°F (40°C) a las temperaturas indicadas en los ejemplos. No se agregó agua al matraz y el condensador fué evacuado al aire en todos los ejemplos. La determinación del pH se realizó en una porción de la fase acuosa obtenida por extracción del disolvente con un volumen igual de agua destilada neutra después de que el sistema había sido calentado a reflujo durante el periodo de tiempo indicado.

Los resultados de los ensayos se encuentran en la siguiente Tabla III.

TABLA III

Ensayos de estabilidad pirolítica

Ej. n.º	Sistema disolvente	Temperatura del vapor F (°C)	Horas de reflujo	pH	Corrosión en el Soxhlet	Corrosión en el Condensador
9	Cloruro de metileno	255 (124)	96	7,0	Ligeras ampollas	Ligeras ampollas
10	Cloruro de metileno más 0,15 % en peso de óxido de propileno, 0,10 % en peso de óxido de butileno, 0,0025 % en peso de di-isopropilamina y 0,0025 % en peso de N-metilpirrol	260 (127)	96	8,6	Ninguna	Ninguna

1

5

10

15

20

25

30

TABLA III

Ensayos de estabilidad pirrol:

5	<u>Ej. nº</u>	<u>Sistema disolvente</u>	<u>Temperatura del vapor °F (°C)</u>	<u>Horas de reflujo</u>
	9	Cloruro de metileno	255 (124)	96
10	10	Cloruro de metileno más 0,15 % en peso de óxido de propileno, 0,10 % en peso de óxido de butileno, 0,0025 % en peso de di-isopropilamina y 0,0025 % en peso de N-metilpirrol	260 (127)	96

15

20

25

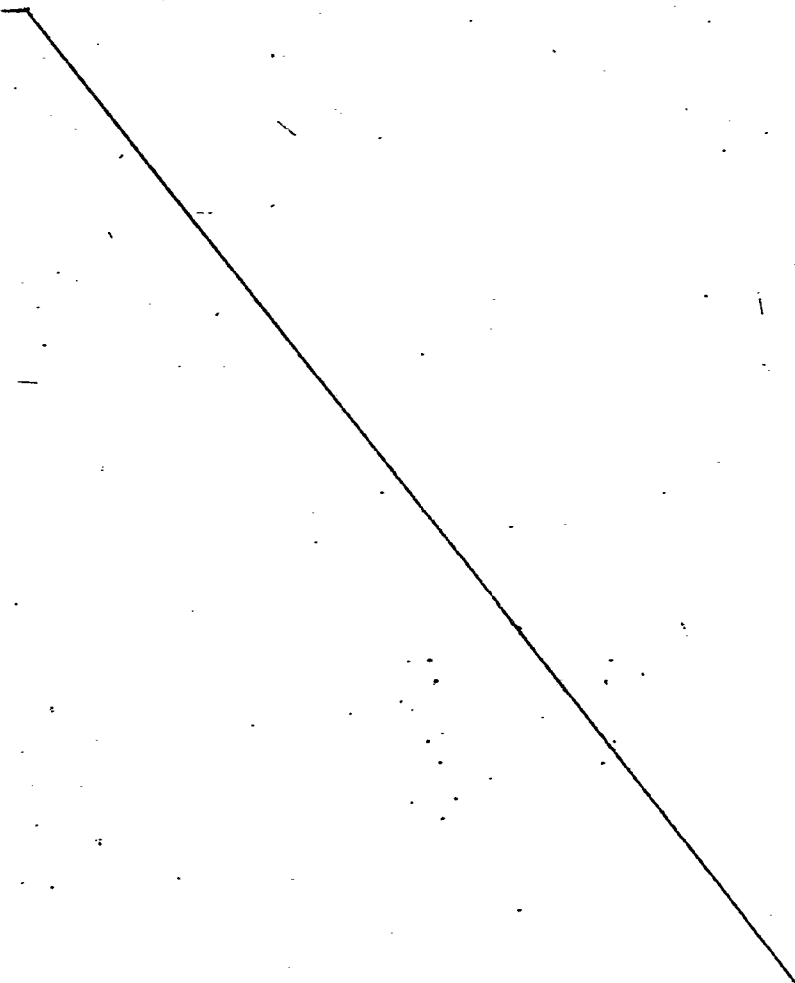
30



TABLA III

Ensayos de estabilidad pirolítica

<u>Temperatura del vapor °F (°C)</u>	<u>Horas de reflujo</u>	<u>pH</u>	<u>Corrosión en el</u>	
			<u>Soxhlet</u>	<u>Condensador</u>
255 (124)	96	7,0	Ligeras ampollas	Ligeras ampollas
260 (127)	96	8,6	Ninguna	Ninguna



8 MAR. 1976



1

El Ejemplo. 10 muestra los excelentes efectos estabilizantes de la combinación de óxido de propileno, óxido de butileno, di-isopropilamina y N-metilpirrol al aumentar la resistencia del cloruro de metileno contra la descomposición por las temperaturas elevadas, cuando se compara con el cloruro de metileno del Ejemplo 9 que no contiene la composición de agentes estabilizantes.

5

En los Ejemplos 11 a 13, se empleó un ensayo de oxidación modificado de acuerdo con la norma MIL-T-81533A o especificación federal O-T-634b para comparar el efecto estabilizante de la combinación de cloruro de metileno con óxido de propileno, óxido de butileno, di-isopropileno y N-metilpirrol con el cloruro de metileno sin la composición estabilizante.

10

15

La especificación federal fué modificada en los Ejemplos 11 y 12, respectivamente, empleando 100 ml del disolvente y sistema disolvente en el matraz, colocando un cupón de acero y una tira de aluminio, midiendo ambos 1/4" x 3/4" x 1/16" (6,3 x 19,0 x 1,6 mm) sobre el fondo del matraz, colgando un alambre de aluminio de 6" (152 mm) de longitud y calibre 20 formando una espiral de 3/4" (19,0 mm) de diámetro de un alambre de aluminio a 1 pulgada (25,4 mm) por encima del líquido y ajustando el tubo de oxígeno hasta dentro de 1/4" (6,3 mm) del fondo del matraz, de manera que se produjera una corriente de oxígeno a un caudal de aproximadamente una burbuja por segundo. La fuente de calor era una bombilla esmerilada de 150 watios que estaba montada debajo del matraz. Se siguió el procedimiento de los Ejemplos 11 y 12 en el Ejemplo 13, a excepción de que sobre el líquido, en lugar del alambre de aluminio, se colgaron unos cupones de aluminio

20

25

30



1 y acero cada uno de ellos con unas medidas de 1/2" x 2" x 1/16"  
(12,7 x 50,8 x 1,6 mm). Los resultados del ensayo de oxida-  
ción acelerada se encuentran en la siguiente Tabla IV.

5 Los Ejemplos 12 y 13 demuestran los excelentes efec-  
tos estabilizantes de la combinación de óxido de propileno,  
óxido de butileno, di-isopropilamina y N-metilpirrol al aumen-  
tar la resistencia del cloruro de metileno contra la descompo-  
sición por la luz, por la humedad y por el oxígeno, cuando se  
10 compara con el cloruro de metileno del Ejemplo 11 que no con-  
tiene la composición de agentes estabilizantes.

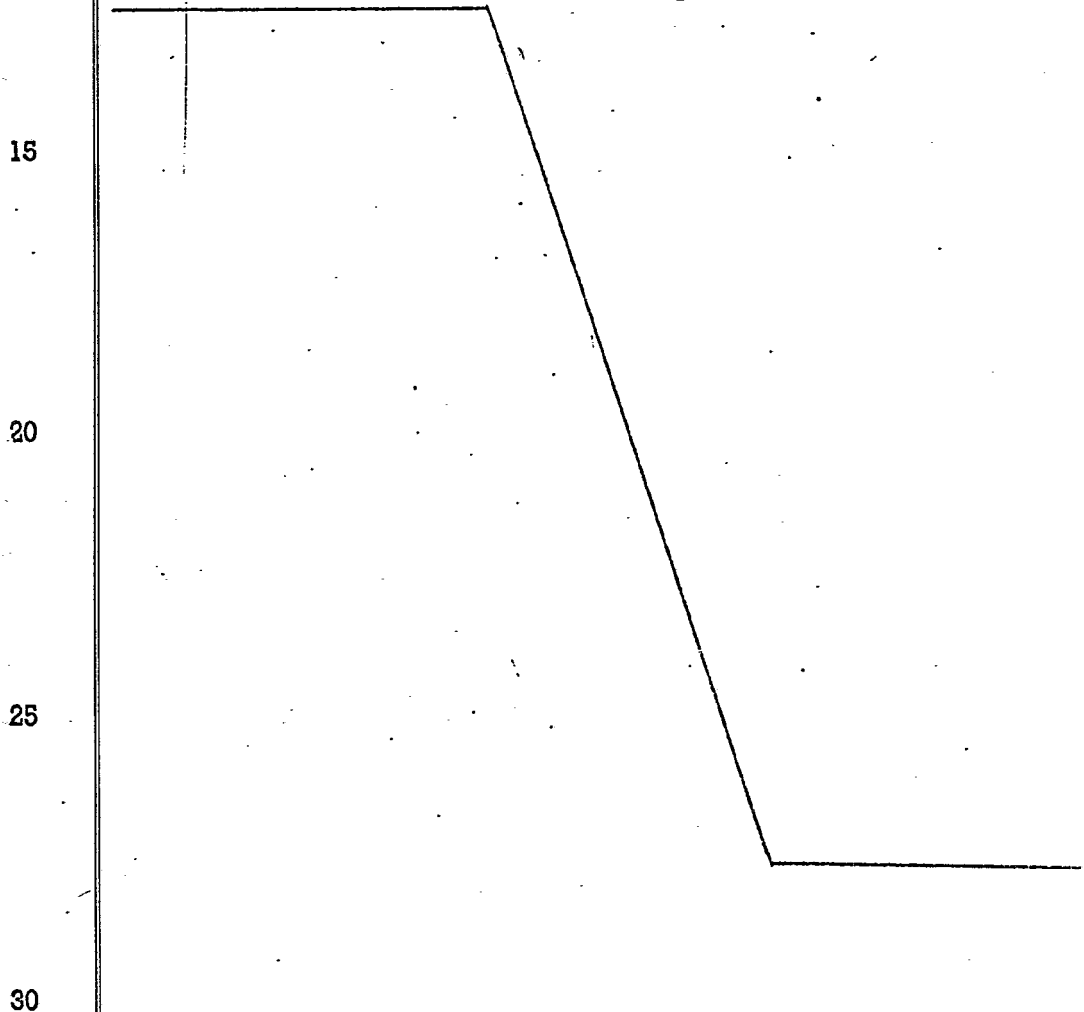




TABLA IV

Ensayo de oxidación acelerada federal modificado

<u>Ej. nº</u>	<u>Sistema disolvente</u>	<u>Duración del ensayo</u>	<u>pH</u>	<u>Color del disolvente</u>	<u>Condición de los cupones metálicos del alambre</u>
11	Cloruro de metileno	72 horas	6,3	Amarillo muy pálido	El cupón de aluminio estaba corroído y con ampollas. El cupón de acero y el alambre de aluminio no presentaban corrosión ni ampollas
12	Cloruro de metileno más 0,20 % en peso de óxido de propileno, 0,10 % en peso de óxido de butileno, 0,0025 % en peso de di-isopropilamina y 0,0025 % en peso de N-metilpirrol	72 horas	9,0	Amarillo muy pálido	Los cupones metálicos y el alambre de aluminio no estaban corroídos ni con ampollas
13	Cloruro de metileno más 0,15 % en peso de óxido de propileno, 0,10 % en peso de óxido de butileno, 0,0025 % en peso de di-isopropilamina y 0,0025 % en peso de N-metilpirrol	168 horas	8,4	Transparente e incoloro	Los cupones metálicos no estaban corroídos ni tenían ampollas

\* Determinada por observación visual

TABLA IV

Ensayo de oxidación acelerada federal mód:

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

<u>Ej. n°</u>	<u>Sistema disolvente</u>	<u>Duración del ensayo</u>	<u>pH</u>	<u>Colo: di:</u>
11	Cloruro de metileno	72 horas	6,3	Ame l
12	Cloruro de metileno más 0,20 % en pe so de óxido de propileno, 0,10 % en peso de óxido de butileno, 0,0025 % en peso de di-isopropilamina y 0,0025 % en peso de N-metilpirrol-	72 horas	9,0	Ame I
13	Cloruro de metileno más 0,15 % en pe so de óxido de propileno, 0,10 % en peso de óxido de butileno, 0,0025 % en peso de di-isopropilamina y 0,0025 % en peso de N-metilpirrol	168 horas	8,4	Tre e i
*	Determinada por observación visual			

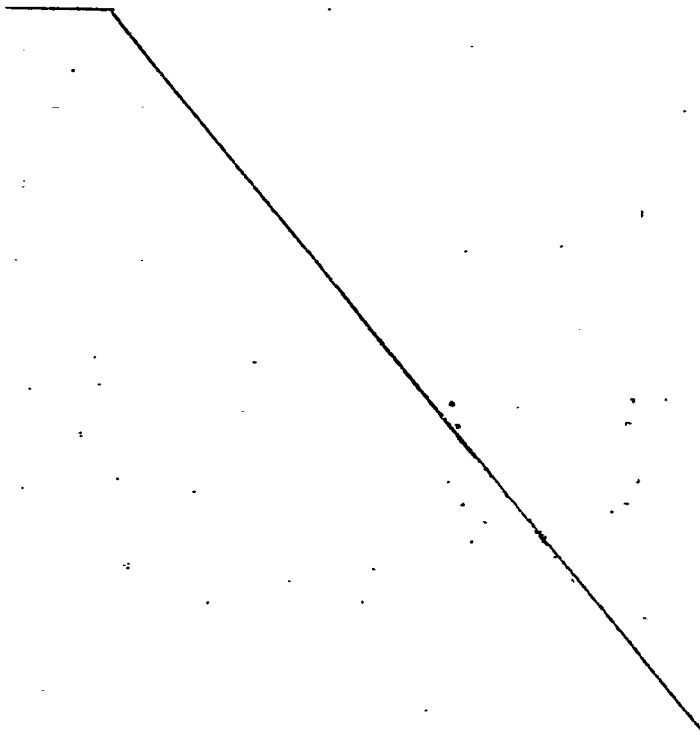


TABLA IV

Procedimiento de oxidación acelerada federal modificado

<u>Duración del ensayo</u>	<u>pH</u>	<u>Color del disolvente</u>	<u>Condición de los cupones metálicos del alambre</u>
72 horas	6,3	Amarillo muy pálido	El cupón de aluminio estaba corroído y con ampollas. El cupón de acero y el alambre de aluminio no presentaban corrosión ni ampollas
72 horas en pe % en 25 %	9,0	Amarillo muy pálido	Los cupones metálicos y el alambre de aluminio no estaban corroídos ni con ampollas
168 horas en pe % en 25 % 0,0025 %	8,4	Transparente e incoloro	Los cupones metálicos no estaban corroídos ni tenían ampollas

ual





1                    En los Ejemplos 14 y 15, respectivamente, de la Ta-  
bla V, se introducen en unos frascos de vidrio de 4 onzas  
(118 cm<sup>3</sup>), conteniendo un cupón de aluminio de 1 cm<sup>2</sup> por  
5                    1/64" (0,4 mm) de espesor, 32 ml de cloruro de metileno prác-  
ticamente exento de agua y cloruro de metileno estabilizado  
con 0,30 % en peso de óxido de propileno, 0,20 % en peso de  
óxido de butileno, 0,005 % en peso de di-isopropilamina y  
0,005 % en peso de N-metilpirrol. Los frascos se tapan fuer-  
10                    temente y se dejan en reposo a la temperatura ambiente. Al  
cabo de 16 horas no se ha observado ningún cambio en el aspek-  
to del disolvente, en el pH ni en el aluminio de cada frasco.  
Después se añaden a cada frasco tolueno en una proporción del  
5 % en volumen y alrededor de 0,04 g de cloruro de aluminio  
anhidro, se agita el contenido, se registran los cambios ex-  
15                    perimentados por el contenido y los frascos se tapan sin apre-  
tar y se dejan en reposo. Al cabo de 22 horas se determinan  
y registran los cambios de aspecto de los cupones de aluminio  
y de los disolventes y los valores del pH de los disolventes.  
El procedimiento de los Ejemplos 14 y 15 se sigue en los pro-  
20                    cedimientos 16 a 20 de la Tabla V, con la excepción de que  
se introducen en unos viales de vidrio muestras de 15 ml de  
las composiciones estabilizadas. En estos últimos ejemplos,  
se evaluaron diversos compuestos registrados en la bibliogra-  
25                    fía anterior como útiles para estabilizar los disolventes clo-  
rados, con objeto de determinar su capacidad de estabilización  
del cloruro de metileno. En los Ejemplos 16 a 20, después de  
que los viales fuertemente tapados habían permanecido en re-  
poso durante 16 horas, no se observó ningún cambio en el as-  
30                    pecto del disolvente, en el pH ni en los cupones de aluminio.  
Los resultados de los ensayos de los Ejemplos 14 a 20 se en-



TABLA V

Inhibición de la reacción de los compuestos aromáticos con cloruro de metileno

Ej. n.º	Sistema disolvente	Después de la adición de 5 % en volumen de tolueno y 0,04 g de cloruro de aluminio	Al cabo de 22 horas
14	Cloruro de metileno conteniendo un cupón de aluminio	Precipitado amarilllo pálido	Naranja oscuro, pH 2,8, humos de HCl
15	Cloruro de metileno conteniendo un cupón de aluminio, estabilizado con 0,3 % en peso de óxido de propileno, 0,2 % en peso de óxido de butileno, 0,005 % en peso de di-isopropilamina y 0,005 % en peso de N-metilpirrol.	Precipitado amarillo muy ligero	Precipitado blanco muy ligero, incoloro, pH alrededor de 4,5
16	Cloruro de metileno conteniendo un cupón de aluminio, estabilizado con 2,8 % en peso de dimetoximetano	Solución de color púrpura pardo pálido, precipitado que se vuelve marrón púrpura al cabo de algunos minutos	Solución gris-tostado pálido. Manchas marrones sobre los cupones de aluminio. Precipitado blanco grisáceo, pH < 3
17	Cloruro de metileno conteniendo un cupón de aluminio, estabilizado con 0,7 % en peso de metilbutinol	Solución de color púrpura intenso	Precipitado negro, solución verde amarillenta, pH alrededor de 4,5
18	Cloruro de metileno conteniendo un cupón de aluminio, estabilizado con 2,8 % en peso de 1,1-dimetoxietano	Precipitado lavanda pálido	Solución gris oscura y precipitado presente, pH alrededor de 4,5
19	Cloruro de metileno conteniendo un cupón de aluminio, estabilizado con 2,0 % en peso de 1,3-dioxolano	Precipitado verde amarillento	Precipitado blanco, solución amarilla, pH alrededor de 4,5
20	Cloruro de metileno conteniendo cupón de aluminio, estabilizado con 0,8 % en peso de 1,4-dioxano	Precipitado rojo	Precipitado pardo rosáceo, solución incolora, pH alrededor de 4,5

TABLA V

Inhibición de la reacción de los compuestos aromáticos con cloruro

Ej. nº	Sistema disolvente	Después de la adición de tolueno y 0,04
14	Cloruro de metileno conteniendo un cupón de aluminio	Precipitado amarillo
15	Cloruro de metileno conteniendo un cupón de aluminio, estabilizado con 0,3 % en peso de óxido de propileno, 0,2 % en peso de óxido de butileno, 0,005 % en peso de di-isopropilamina y 0,005 % en peso de N-metilpirrolidina	Precipitado amarillo
16	Cloruro de metileno conteniendo un cupón de aluminio, estabilizado con 2,8 % en peso de dimetoximetano	Solución de color precipitado que se clarifica al cabo de algunos minutos
17	Cloruro de metileno conteniendo un cupón de aluminio, estabilizado con 0,7 % en peso de metilbutinol	Solución de color precipitado
18	Cloruro de metileno conteniendo un cupón de aluminio, estabilizado con 2,8 % en peso de 1,1-dimetoxietano	Precipitado lavanda
19	Cloruro de metileno conteniendo un cupón de aluminio, estabilizado con 2,0 % en peso de 1,3-dioxolano	Precipitado verde amarillento
20	Cloruro de metileno conteniendo un cupón de aluminio, estabilizado con 0,8 % en peso de 1,4-dioxano	Precipitado rojo

25

30



TABLA V

Los compuestos aromáticos con cloruro de metileno

te	Después de la adición de 5 % en volumen de tolueno y 0,04 g de cloruro de aluminio	Al cabo de 22 horas
do un cupón de	Precipitado amarillo pálido	Naranja oscuro, pH 2,8, humos de HCl
do un cupón de 3 % en peso de peso de óxido de di-isopropil metilpirrol	Precipitado amarillo muy ligero	Precipitado blanco muy ligero, incoloro, pH alrededor de 4,5
do un cupón de 8 % en peso de	Solución de color púrpura pardo pálido, precipitado que se vuelve marrón púrpura al cabo de algunos minutos	Solución gris-tostado pálido. Manchas marrones sobre los cupones de aluminio. Precipitado blanco grisáceo, pH < 3
do un cupón de 7 % en peso de	Solución de color púrpura intenso	Precipitado negro, solución verde amarillenta, pH alrededor de 4,5
do un cupón de 8 % en peso de	Precipitado lavanda pálido	Solución gris oscura y precipitado presente, pH alrededor de 4,5
do un cupón de 10 % en peso de	Precipitado verde amarillento	Precipitado blanco, solución amarilla, pH alrededor de 4,5
do cupón de 8 % en peso de	Precipitado rojo	Precipitado pardo rosáceo, solución incolora, pH alrededor de 4,5



1 cuentan en la Tabla V.

5 En la Tabla V puede observarse fácilmente que al ca-  
bo de 4 horas, el cloruro de metileno sin óxido de propileno,  
óxido de butileno, di-isopropilamina ni N-metilpirrol, ha ex-  
perimentado una reacción de degradación que da lugar a un co-  
lor naranja intenso, desprendimiento de cloruro de hidrógeno  
gaseoso y pérdida completa de su utilidad como disolvente.  
10 Los Ejemplos 16 a 20, ambos inclusive, de la Tabla V indican  
que los diversos compuestos frecuentemente utilizados como  
estabilizantes de los disolventes no son tan eficaces como  
las cantidades estabilizantes de la combinación de óxido de  
propileno, óxido de butileno, di-isopropilamina y N-metilpi-  
rrrol en la inhibición de la degradación del cloruro de meti-  
leno por reacción de compuestos aromáticos con el cloruro de  
15 metileno en presencia de metales, de sales metálicas y de  
combinaciones de estos.

Aunque esta invención ha sido descrita haciendo  
referencia detallada a realizaciones específicas de la mis-  
ma, no pretendemos quedar limitados por ellas ya que pueden  
20 introducirse modificaciones y alteraciones que se encuentran  
dentro del alcance de esta invención definido por las reivin-  
dicaciones del apéndice.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes:

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una  
composición estable para su aplicación en el desengrasado  
a vapor de metales, caracterizado por las etapas de intro-  
ducir di-isopropilamina en un porcentaje en peso de 0,001 a  
2,0 en cloruro de metileno, agregando posteriormente un por

30



1 centaje de 0,001 a 2,0 de N-metil pirrol seguido de la adición de un porcentaje de 0, 001 a 2,0 % de óxido de butileno y óxido de propileno.

5 2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION ESTABLE PARA SU APLICACION EN EL DESENGRASADO A VAPOR DE METALES.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintiuna página mecanografiadas.

Madrid, 18 febrero 1.974  
BERNARDO UNGRIA

15

20

25

30