

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	456.597	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		7-3-77	

PATENTE DE INVENCION

*F.C. 20. VI. 78*

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 664.790	8-3-76	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C23G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA DESENGRASAR AL VAPOR PARTES METALICAS MEDIANTE VAPORES DE PERCLOROETILENO INHIBIDO"

71 SOLICITANTE (S)	(Case No: 17952-F)
THE DOW CHEMICAL COMPANY	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
2030 Abbott Road, Midland Michigan, Estados Unidos de América.

72 INVENTOR (ES)
Wesley Lee Archer y Violete Lee Stevens

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE	(P.- 65.349)
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según se ilustra en el croquis adjunto, como PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

lfg

20 JUN 1978

1 El percloroetileno (1,1,2,2-tetracloroetileno) es un disol  
vente clorado bien conocido, ampliamente usado por la industria para lim  
piar metales y telas. Como el metil cloroformo (1,1,1-tricloroetano),  
5 ha venido ganando amplio uso extenso en áreas que antes empleaban triclo  
roetileno (1,1,2-tricloroetileno), debido a la publicidad sobre el su-  
puesto impacto ecológico desfavorable de este último disolvente sobre la  
atmósfera. El uso aumentado de percloroetileno y 1,1,1-tricloroetano en  
los campos de limpieza de metales que antes empleaban tricloroetileno ha  
sometido a esos disolventes a condiciones desusadas, que a menudo tienen  
10 como resultado la descomposición del disolvente, generando cloruro de hi  
drógeno que luego reacciona con los metales, produciendo cloruro metáli  
co, producto de reacción que causa la descomposición del disolvente, pro  
duciendo así más cloruro de hidrógeno. Además, estos mismos productos  
de degradación y haluros metálicos captan o catalizan la descomposición  
15 de ácidos y aceites de cadena grasa, causando la producción de compues  
tos que tienen un olor desagradable. La técnica ha intentado ocupar  
se de estos problemas según se presentan, recurriendo a estabilizantes  
conocidos tales como, por ejemplo, epiclorhidrina, epibromhidrina, óxi  
do de butileno y óxido de ciclohexano, solos o en combinación con diver  
20 sos otros inhibidores bien conocidos tales como dioxano, dioxolano, triox  
ano, nitrometano, nitroetano y los nitrilos. Aunque estas combinacio  
nes conocidas dan resultados satisfactorios bajo cuidados bien regulados  
y de cuidadosa limpieza del disolvente y el equipo, desgraciadamente mu  
chas operaciones no se llevan bien, desde el punto de vista de los cui  
25 dados. Esto da como resultado una corrosión excesiva del equipo al  
limpiar piezas metálicas, y la descomposición del disolvente y de los  
compuestos de pulido y abrasión disueltos en el disolvente. Una vez que  
el nivel de inhibidor en un disolvente ha disminuído sin disminución de  
los componentes contaminantes, se aceleran la corrosión y descomposición.  
30 Según la presente invención se proporciona percloroetile-

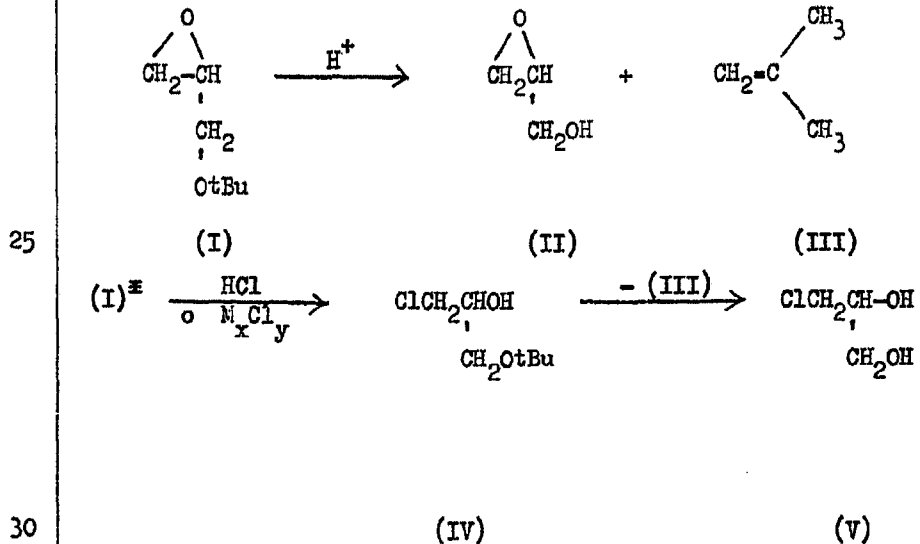
1 no estabilizado frente a la degradación en presencia de cloruro de hidrógeno y metales, y que contiene de 0,1 a 5,0 por ciento en peso de éter terc-butil-glicídilico.

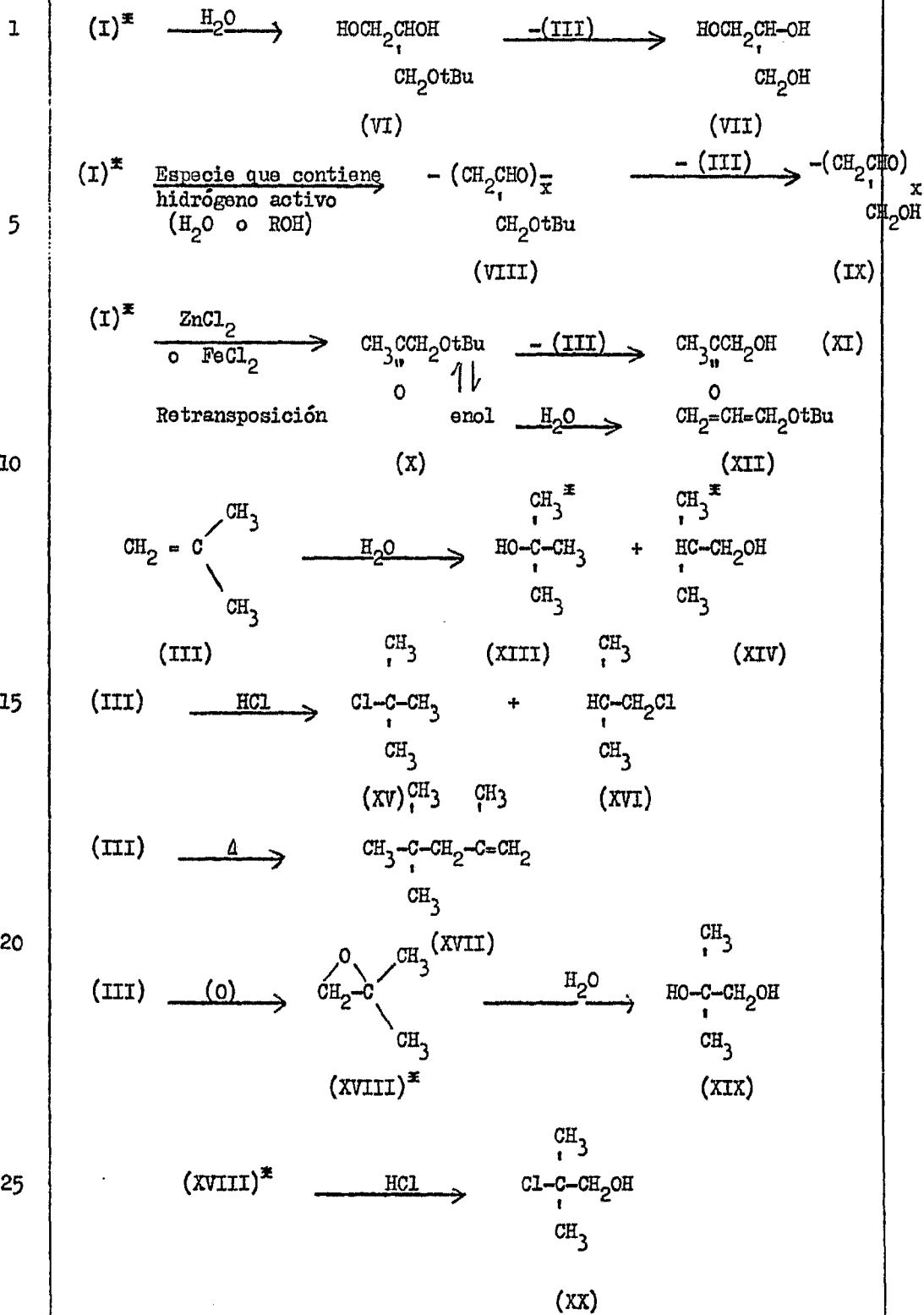
5 El éter tero-butil-glicídilico es el principal y esencial aceptor de ácido mineral cuando se usa este disolvente como disolvente de desengrasado como vapor, y elimina sustancialmente la degradación del disolvente y la corrosión de los metales en contacto con él. El 1-terc-butoxi-2,3-epoxipropano (denominado en lo sucesivo ETBG) tiene la fórmula:



15 El uso de ETBG para mantener al disolvente sustancialmente exento de ácidos minerales no tiene igual, debido a que bajo las condiciones de uso tiensn lugar numerosas reacciones cuyo resultado es que la aceptación de ácido por el compuesto es mayor que el valor esperado de 1. Las siguientes ecuaciones ilustran las reacciones y los productos que se hallan en el disolvente bajo condiciones de uso.

20 \* Aceptores de ácido.





1 Así, se ve que el ETBG tiene unas propiedades sin igual que no poseen los  
aceptores de ácido usuales, p. ej. la epíclorhidrina, óxido de ciclohexa-  
no y óxido de butileno, o el éter metil-glicidílico o éter isopropil-gli-  
cidílico. La propiedad sin igual es su capacidad de reaccionar con el  
5 cloruro de hidrógeno, cloruros metálicos y agua para producir productos  
de reacción intermedios que son capaces de seguir reaccionando con esos  
mismos reaccionamientos, es decir, los productos de reacción de la reac-  
ción esperada tienen grupos lábiles reactivos con cloruro de hidrógeno,  
cloruros metálicos y agua. Esta propiedad sin igual hace al ETBG ines-  
10 peradamente superior a los aceptores de ácido de la técnica anterior.

El ETBG tiene un coeficiente de reparto favorable, es de-  
cir, la relación en volumen entre la cantidad de ETBG que va al vapor des-  
de un disolvente en ebullición y la cantidad de ETBG que permanece en el  
líquido. Este coeficiente varía entre aproximadamente 1 a 1,4 y 1 a 2  
15 respectivamente, dependiendo de los aceites y contaminantes presentes en  
el disolvente en ebullición. Es ventajoso que exista tal coeficiente  
de reparto, ya que las virutas metálicas se acumulan en el líquido y los  
cloruros metálicos se forman en el líquido. El reparto favorable asegu-  
ra que habrá en el líquido en ETBG adecuado para captar los cloruros y  
20 eliminarlos de este estado reactivo. Las adiciones de disolvente de nue-  
va aportación, que contiene el ETBG en los intervalos antes indicados,  
proporcionará el ETBG adecuado en el líquido y en el vapor bajo condicio-  
nes de uso. Además, el coeficiente de reparto también permite sólo una  
acumulación lenta de ETBG en el colector y alambique, de manera que, aun  
25 que haya en el colector y alambique algún aumento o acumulación, no hay  
una acumulación excesiva, limitando así las pérdidas de la unidad duran-  
te la purificación del disolvente de los lodos o fondos de alambique.

La cantidad de éter tero-butílic-glicidílico empleada para  
conseguir la estabilidad mejorada bajo las condiciones de generación de  
30 ácido es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, y preferiblemente en

1 tre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 1,5 por ciento en peso, basa-  
do en el peso de la composición total. Desde luego, se entiende que  
aunque se pueden emplear cantidades mayores que 1,5 por ciento en peso,  
es decir, hasta aproximadamente 5 por ciento, a no ser que existan unas  
5 condiciones extremadamente severas es antieconómico emplear esas cantida-  
des mayores que aproximadamente 1,5 por ciento en peso. Además, se ha  
de entender que los mejores resultados se obtienen cuando también se añá-  
den de 10 a 500 ppm de un antioxidante, es decir, una amina tal como  
N-metilmorfolina, o uno fenólico, ya que el percloroetileno experimenta  
10 una oxidación en presencia de calor, luz y oxígeno.

#### Ejemplo 1

Se usó en el ensayo un desengrasador por vapor, de 0,61  
x 1,68 x 1,52 m, de dos cámaras, de parte superior abierta. En el en-  
sayo se usó percloroetileno que contenía aproximadamente 0,45 por ciento  
15 en peso de ETBG y 50 ppm en peso de N-metilmorfolina. El desengrasador  
se calentó con un cambiador de calor de dos haces, a una presión de va-  
por de agua de 3,18-3,38 kg/cm<sup>2</sup>. El enfriamiento se realizó mediante  
serpentines de agua perimetrales y una camisa de agua de cámara libre.  
El disolvente del colector de ebullición del desengrasador se bombeó me-  
20 diante una bomba de transferencia a un alambique calentado por vapor de  
agua, provisto de control automático de nivel.

El disolvente condensado en el desengrasador se envió por  
un separador de agua, enfriado por agua, a una cámara de inmersión ca-  
liente, que rebosaba a un compartimento de colector de ebullición. El  
25 condensado del alambique también se enviaba de nuevo a la cámara de in-  
mersión caliente.

#### Volúmenes de trabajo del alambique-desengrasador

30	Colector del desengrasador - - - - -	95,5	litros
	Inmersión caliente del desengrasador	113	litros
	Alambique durante funcionamiento - -	111	litros

1 Método de ensayo

Tras llenar inicialmente con disolvente, el sistema se pu  
so en funcionamiento durante tres días antes de tomar muestras del disol  
vente. La toma de muestras se comenzó al tercer día de funcionamiento,  
5 tomando muestras del colector, cámara de inmersión caliente, condensador  
del alambique, y fondo del alambique.

Todas las muestras de disolvente se analizaron por deter-  
minación de niveles de inhibidor mediante cromatografía en fase vapor  
(CFV), y se tomaron antes de cualquier adición de disolvente de nueva  
10 aportación o adición de aceite.

Se pusieron en el desengrasador tres juegos de ocho pane-  
les de 1,25 x 15,8 x 31,6 mm, de acero 1010, en diversas posiciones:

Localizaciones de testigos en el desengrasador

Testigo nº	Posición	Vapor	Líqu.
15	1 A-artesa, lado colector	X	
	2 B-artesa, lado colector	X	
	3 C-líquido, lado colector		X
	4 D-artesa, lado inmersión caliente	X	
	5 E-líquido, lado inmersión caliente		X
20	6 F-debajo de la artesa, en lado colector cerca de la artesa	X	
	7 G-debajo de la artesa, en lado colector en el centro del lado colector	X	
25	8 H-entre artesa y líquido, en el lado de inmersión caliente	X	

El reparto medio de inhibidor durante el ensayo de 25 días fue como si-  
gue:

	% ETBG	Relación colector a vapor
Colector del desengrasador	0,449%	1,4
Inmersión caliente del desengra- 30 sador	0,317%	1,0

1	Condensado del alambique	0,456%	1,4
	Colector del alambique	0,768%	2,4

Al final del ensayo de 25 días se paró el desengrasador y el disolvente de la cámara de inmersión caliente se bombeó a un bidón de 208 litros ta

5 rado. En este momento había un contenido de 25 por ciento de aceite en la bomba del alambique. El contenido del colector del desengrasador se envió luego por el alambique, y el destilado se recogió en la cámara de inmersión caliente. Las cantidades y los análisis del disolvente re

10 cuperado se tubulan en las Tablas I y II. Se recuperaron 34,0 litros de disolvente del colector del desengrasador, por debajo de la tubería de transferencia del alambique, lo que se denomina a continuación fondos del alambique.

TABLA I

	Fuente de disolvente	Disolvente		% ETBG en disolventes
		Peso en kg	Litros	
15	1) Inmersión caliente en la parada	169	105	0,33
	2) Destilado de alambique (primera tanda)	131	81,4	0,55
20	3) Destilado de alambique (segunda tanda)	97,6	60,2	0,56
	4) Disolvente residual del colector del desengrasador	<u>56,0</u>	<u>34,5</u>	<u>0,504</u>
	TOTALES	453,6	281,1	-
	Fondos de alambique <sup>±</sup>	72,6	60,1	1,394

25 ± Nota: Los fondos de alambique contienen 56% de aceite y 44% de disolvente; por tanto, 26,4 litros de los fondos de alambique son percloroetileno con 1,394% en peso de ETBG. Los fondos de alambique también con

tienen 0,213% del producto clorhidrina  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl}$ .

1

TABLA II

## Balance de materia para el inhibidor de ETBG

Fuente de disolvente	Disolvente		%ETBG
	Peso en kg	Litros	en disolvente
5 1) Disolvente para el ensayo	881	551	0,445
2) Recuperado del concentrado del alambique	453,6	271	0,4654
3) Los fondos de alambique contienen 44% de percloro (0,44 x 60)	42,8	26,4	1,394
10 Total recuperado (2 y 3)	496,4	297,4	0,545 (Calc.)
Consumido <sup>≠</sup> (1-(2+3))	384,6	253,6	0,296 (Calc.)

15 <sup>≠</sup>Nota: 1,73 litros de inhibidor de ETBG están justificados por los 297 litros de disolvente recuperado total (incluyendo 0,560 litros de ETBG por el producto clorhidrina en fondos de alambique). Restando 1,73 de los 2,54 litros de ETBG en el disolvente original se obtienen 0,81 litros de ETBG perdido con los 253,6 litros de disolvente consumido. Por tanto, el tanto por ciento de ETBG en el disolvente consumido (por pérdidas de vapor y reacción con cloruros metálicos) es:

$$\frac{0,1914}{64,67} \times 100 = 0,2960\% \text{ ETBG}$$

20

Esta cifra de 0,2960% de ETBG es muy parecida al contenido medio de inhibidor en inmersión caliente, durante el periodo de ensayo, de 0,317% de ETBG (media de 9 determinaciones).

25 El funcionamiento normal del desengrasador-alambique implica verter y subsiguientemente desechar los fondos de alambique condensados. Por tanto, la cantidad de ETBG que se perdería se calcula dividiendo la cantidad de ETBG en los fondos de alambique condensados, es decir, 25,4 litros x 1,394% de ETBG, por la cantidad de ETBG en el disolvente original, 2,46 litros, o se perdería lo original. Esta pérdida no es excesiva, como se ve por el hecho de que los 281 litros de di

30

1 solvente recuperado tenían un contenido medio de inhibidor de ETBG de  
0,465%, mientras que el disolvente original tenía un contenido de inhibi-  
dor de 0,445%.

5 El consumo de disolvente en el desengrasador en vacío du-  
rante el ensayo de 25 días se calculó como sigue:

Area de la sección recta del desengrasador =  $0,88 \text{ m}^2$

$$\frac{396 \text{ kg de disolvente}}{0,88 \text{ m}^2} = 449 \text{ kg/m}^2 \text{ durante 25 días}$$

600 horas en el ensayo de 25 días

$$\frac{449 \text{ kg/m}^2}{600 \text{ hrs}} = 0,748 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$$

10

No se observó oxidación en ninguno de los tres juegos de  
testigos de acero 1010 retirados del desengrasador y almacenados en la  
oficina. Ninguno de los testigos retirados ha presentado ninguna oxida-  
ción posterior tras retirarlo del desengrasador (20 días).

#### 15 Ejemplo 2

Se usó una cantidad de percloroetileno para desengrasar  
por vapor, que tenía la siguiente composición:

0,005% (en peso) de N-metil-morfolina

0,40% (en peso) de éter terc-butil-glicidílico

20

El resto - percloroetileno

Se emprendió un ensayo de seis semanas en desengrasador para estudiar la  
capacidad de esta formulación para soportar las tensiones que se presen-  
tan comúnmente en operaciones de desengrasado por vapor. El fin secun-  
dario de este ensayo era ver la distribución de inhibidor en tanto el  
25 colector del desengrasador como el condensado, durante un periodo largo  
de tiempo, y determinar si el disolvente presentaba estabilidad y consis-  
tencia bajo condiciones simuladas de campo.

#### Método

30 El desengrasador usado para este experimento se calentaba  
eléctricamente, y medía 0,61 x 0,92 x 1,52 m). Tras llenar inicialmen

1 te, el desengrasador funcionó durante un periodo de 45 días, añadiendo  
disolvente adicional intermitentemente, según se necesitase. Se tomaron  
muestras cada dos días, tanto del colector del desengrasador como de la  
inmersión caliente, para determinar si había descomposición en el perclo  
5 roetileno o el ETBG. Estas muestras se ensayaron por análisis de cromatografía de gas (CG), que mostró los cambios de niveles de inhibidor, y también si había o no productos de descomposición presentes. Durante el ensayo se hicieron esfuerzos para crear en el desengrasador la variedad de condiciones adversas que pueden presentarse durante las operaciones de  
10 limpieza. En consecuencia, se añadieron al desengrasador en el periodo de 45 días 1,89 litros de agua, 4,73 litros de aceites de corte del comercio, 0,23 kg de virutas de acero y 0,23 kg de virutas de zinc.

#### Resultados

15 El disolvente no mostró pérdida significativa de inhibidor, ni en la inmersión caliente ni en el colector del desengrasador, durante el curso de este ensayo de seis semanas en desengrasador. El reparto de inhibidor de ETBG empezó en la relación 2-colector, 1-inmersión caliente, y permaneció así consistentemente durante todo el periodo de 45 días. Ninguna de las anteriores adiciones (aceite o virutas) pareció alterar el estado del disolvente significativamente, desde el punto  
20 de vista de la estabilidad. El análisis por CG de muestras tomadas durante el estudio no muestra productos de descomposición del disolvente presentes, pero sí mostró la clorhidrina que aparece como resultado de la reacción de HCl con ETBG. La presencia de una clorhidrina muestra  
25 que el inhibidor se estaba comportando adecuadamente como aceptor de ácido. La concentración media de ETBG en la inmersión caliente era aproximadamente 0,31 por ciento en peso, y en el colector era aproximadamente 0,6 por ciento en peso.

#### Ejemplo 3

30 Se inició un ensayo de desengrasador en campo, para eva-

1 luar el comportamiento de la formulación de ETBG bajo condiciones de tra  
 bajo en campo. Se usó en el ensayo percloroetileno con 0,4% de ETBG, y  
 que contenía 50 ppm de N-metil-morfolina, basado en la composición total.  
 Se suspendieron unos paneles de acero en la zona de vapor, para permitir  
 5 la observación visual de la formación de herrumbre durante o tras reti-  
 rarlos del desengrasador.

#### Método y ensayo

Se usó en el ensayo un desengrasador de una cámara, de par  
 te superior abierta, con una lanza de pulverización. El desengrasador  
 10 se calentó por gas, realizando el enfriamiento por una camisa de agua de  
 cámara libre.

Inicialmente se cargó el desengrasador con 585 litros de  
 la formulación, añadiendo por semana aproximadamente 208 litros de nueva  
 aportación. Esta magnitud de nueva aportación es esencialmente la mis-  
 15 ma que era para el percloroetileno usado anteriormente.

Durante la primera semana se tomaron las muestras diaria-  
 mente. Después, las muestras se tomaron semanalmente. Las muestras  
 se analizaron en dos localizaciones para determinar los niveles de acep-  
 tación de ácido, y si estaba habiendo degradación del percloroetileno  
 20 y/o ETBG. Los análisis de las muestras se hicieron usando CG, la norma  
 de la industria "Método de ensayo de aceptación de ácido", e I.R.

Tras un mes se pusieron cuatro (4) juegos de tres paneles  
 de 10,2 x 20,4 cm, de acero 1010, en la zona de vapor del desengrasador.  
 Los paneles se expusieron a los vapores durante periodos de tiempo varia  
 25 bles.

#### Exposición de paneles de acero 1010

<u>Panel</u>	<u>Posición</u>	<u>Período de exposición</u>
A	zona de vapor	1 semana
B	zona de vapor	2 semanas
30 C	zona de vapor	3 semanas

1 D zona de vapor 4 semanas

Al final de los tiempos de exposición no se observó ninguna oxidación o corrosión apreciable de los paneles. Las lecturas de aceptación de ácido permanecieron a un nivel aceptable durante el ensayo.

5 ACEPTACION DE ACIDO DURANTE EL ENSAYO

Fuente	Aceptación de ácido <sup>(2)</sup>	Tiempo
Bidón <sup>(1)</sup>	0,108	0 horas
Colector	0,140	24 horas
Colector	0,150	48 horas
10 Colector	0,165	8 días
Colector	0,187	20 días
Colector	0,187	28 días
Colector	0,215	34 días
Condensado	0,100	3 días
15 Condensado	0,105	8 días
Condensado	0,127	20 días
Condensado	0,130	28 días
Condensado	0,135	34 días

(1) Muestra tomada del bidón de formulación

20 (2) Aceptación de ácido como % NaOH

Las muestras se tomaron generalmente antes de la adición de disolvente de nueva aportación. El mayor aumento tuvo lugar entre 0 y 20 días. El reparto de ETBG es en magnitud de aproximadamente 1,4 a 1 a condensado.

25 ENSAYO DE REPARTO DE ETBG

Tiempo	% en peso de ETBG colector	% en peso condensado	Coefficiente de reparto colector/cond.
2 días	0,44	-	-
3 días	0,46	-	-
30 5 días	-	0,31	1,45/1

1	10 días	0,51	0,33	1,54/1
	22 días	0,57	0,39	1,46/1
	30 días	0,57	0,40	1,42/1
	37 días	0,66	0,43	1,53/1
5	45 días	0,76	0,52	1,46/1

10

REIVINDICACIONES

15

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

20

1ª.- Un procedimiento para desengrasar al vapor partes metálicas mediante vapores de percloroetileno inhibido, en el que las partes metálicas se ponen en contacto con vapor de percloroetileno en ebullición, el vapor se condensa sobre las partes metálicas, y el vapor condensado se hace pasar a través de un separador para retirar cualquier agua presente, se introduce luego en una cámara de inmersión caliente mantenida a una temperatura elevada, pero inferior al punto de ebullición del percloroetileno, y se hace pasar después a un colector de ebullición, caracterizado porque el percloroetileno es inhibido contra un reparto no deseable con 0,1 a 5,0 por ciento en peso, ba-

30


  
29038

1 sado en el percloroetileno, de éter terc-butil-glicidílico  
en calidad de aceptador de ácido.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado además porque también se añaden al per-  
5 cloroetileno de 10 a 500 partes por millón de partes de  
composición de un antioxidante.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
2ª, caracterizado además porque el antioxidante es N-metil-  
-morfolina.

10 4ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA DESENGRASAR AL VAPO  
PARTES METÁLICAS MEDIANTE VAPORES DE PERCLOROETILENO INHI-  
BIDO".

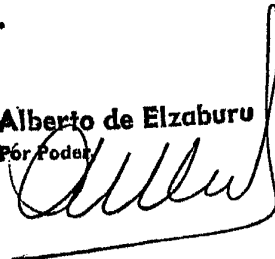
Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y pa-  
15 ra los fines que se han especificado.

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

Madrid, 01. ABR. 1978

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder



25

30



29038

JL/