

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 716**

51 Int. Cl.:

C09K 15/18 (2006.01)

C07C 17/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2006 E 06752072 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 1907505**

54 Título: **Estabilizador para disolventes orgánicos.**

30 Prioridad:

15.07.2005 US 699706 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2013

73 Titular/es:

**THE DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.
(100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**TRIBELHORN, ULRICH y
KUEMIN, MARIUS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 409 716 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Estabilizador para disolventes orgánicos.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición estabilizadora y a una composición disolvente estabilizada.

5 Antecedentes de la invención

Los disolventes orgánicos, tales como hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, glicol éteres, ésteres o cetonas, se utilizan en diversas aplicaciones, como la limpieza a seco de textiles o el desengrasado de metales. No obstante, se sabe que los hidrocarburos halogenados, los glicol éteres, ésteres o cetonas tienden a descomponerse cuando se exponen al calor, al oxígeno, la luz o el agua, particularmente en presencia de metales o sales metálicas. Los productos ácidos, tales como ácido clorhídrico, se producen durante la descomposición de hidrocarburos halogenados. Por lo tanto, es común en la industria añadir un estabilizador a los hidrocarburos halogenados.

La solicitud de patente publicada WO 0236531 describe una composición estabilizadora que comprende una amina olefínica con un punto de ebullición de 5 a 80 °C, un éster acíclico alifático o formiato de 2 a 6 átomos de carbono, opcionalmente una amina alifática saturada con un punto de ebullición de 5 a 80 °C y opcionalmente un antioxidante, tal como un alcano cíclico o un penteno.

La patente de Estados Unidos núm. 3.424.805 sugiere la estabilización de hidrocarburos clorados por adición de una diamina, triamina o poliamina alifática. Se describe que el efecto estabilizador puede aumentarse con la adición de una monoamina alifática, como diisopropilamina o pirrol o N-alquil pirrol, tal como N-metil pirrol.

La patente europea núm. 1042257 describe una composición estabilizadora para hidrocarburos halogenados que comprende una N-alquil morfolina y una amina alifática de cadena lineal o cíclica que no contiene heteroátomos que no sean nitrógeno con un punto de ebullición de por lo menos 150°C.

La patente europea núm. 0059251 describe una composición para estabilizar tricloroetileno. La composición comprende una amina con un punto de ebullición de 50 a 150 °C, acetato de etilo, N-metilpirrol y/o un alquilfenol y además diisobutileno y/o cicloheptatrieno y un éter que no comprende grupos hidroxilo.

El documento JP 56 034639 describe la estabilización de metil cloroformo usando por lo menos 2 clases de estabilizadores, añadiendo una bencilamina (p. ej., N,N-dimetil-bencilamina) como estabilizador auxiliar.

El documento WO 02/36531 describe una composición estabilizadora que comprende a) una amina olefínica con un punto de ebullición de 5°C a 80°C y b) un éster acíclico alifático o formiato de 2 a 6 átomos de carbono. La composición estabilizadora es útil para estabilizar un haloalcano C1-3 contra degradación.

El documento DE 24 49 667 describe la estabilización de percloroetileno por adición de (a) entre 0,001 y 0,01% en peso de una N-alquilmorfolina opcionalmente C-sustituida hasta por cuatro grupos alquilo adicionales y (b) entre 0,001 y 0,01% en peso de un alquilfenol, donde los porcentajes se basan en el peso de percloroetileno.

Los resúmenes de WPI, AN 1973-49332B; JP51005364B describen la prevención de la descomposición de percloroetileno en el almacenamiento, tránsito y uso en fosgeno, HCl, CCl₃CO₂H y otras sustancias ácidas por adición de epiclorohídrica, alcohol propargílico (y/o) O- o p-propargilfenol y terpeno.

Típicamente, las composiciones estabilizadoras no se añaden a hidrocarburos debido a su estabilidad conocida contra descomposición. No obstante, se ha observado que la falta de un estabilizador con frecuencia conduce a una concentración indeseable de compuestos ácidos en el hidrocarburo que se origina de la descomposición de contaminantes presentes en la limpieza a seco de textiles o el desengrasado de metales y que aumenta con el paso del tiempo a medida que se recicla el hidrocarburo. La misma observación se ha hecho con el uso de glicol éteres, ésteres o cetonas como disolventes. Los compuestos ácidos producidos pueden causar problemas de corrosión en las operaciones de limpieza.

Desafortunadamente, las composiciones estabilizadoras sugeridas en la técnica anterior por lo general no satisfacen los requerimientos de la industria para muchas aplicaciones. Con frecuencia, la capacidad del estabilizador se reduce con el transcurso del tiempo demasiado rápido, lo que se torna obvio por un incremento en la acidez del disolvente orgánico. Muchos estabilizadores sufren en el sentido de que no son adecuados para disolventes de baja polaridad, tales como hidrocarburos. Aún así, otros estabilizadores tienen un punto de ebullición muy alto y no estabilizan el disolvente cuando está en la fase de vapor.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención consiste en dar a conocer una nueva composición estabilizadora para disolventes orgánicos. Un objeto preferido de la presente invención consiste en dar a conocer un

estabilizador o una composición estabilizadora más adecuada para estabilizar un disolvente orgánico contra un incremento indebido en acidez durante un periodo de tiempo extenso. Incluso otro objeto preferido de la presente invención es dar a conocer un estabilizador o una composición estabilizadora que sea lo suficientemente volátil como para estabilizar los disolventes orgánicos en la fase de vapor. Incluso otro objeto preferido de la presente invención consiste en dar a conocer un estabilizador o una composición estabilizadora que puede no solamente utilizarse en hidrocarburos halogenados sino también en disolventes de polaridad media o baja, como glicol éteres, ésteres, cetonas o hidrocarburos.

Compendio de la invención

Un aspecto de la presente invención es una composición estabilizadora que comprende a) una amina y b) un hidrocarburo monomérico polinsaturado no cíclico.

Otro aspecto de la presente invención es una composición disolvente que comprende a) una amina y b) un compuesto seleccionado entre hidrocarburos alifáticos, no cíclicos, monoméricos, polinsaturados, como también un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos diferentes del compuesto b), glicol éteres, ésteres y cetonas.

Incluso otro aspecto de la presente invención es el uso de la composición disolvente anteriormente mencionada para artículos de limpieza.

Incluso otro aspecto de la presente invención es un método para controlar el contenido ácido de un disolvente orgánico, en donde el método comprende combinar el disolvente con la composición estabilizadora anteriormente mencionada.

Incluso otro aspecto de la presente invención es un método para proteger un aparato de limpieza o un artículo que se va a limpiar contra corrosión, a la vez que se limpia el artículo con un disolvente orgánico, en donde el método comprende incorporar en el disolvente orgánico una cantidad eficaz de a) una amina y b) un compuesto seleccionado entre hidrocarburos alifáticos, no cíclicos, monoméricos, polinsaturados y someter el artículo a una operación de limpieza.

Descripción detallada de la invención

Son útiles diversas aminas a) en la composición estabilizadora y en la composición disolvente de la presente invención. La amina puede ser una amina primaria, secundaria o terciaria. Puede ser una amina alifática o una amina aromática de cadena lineal, ramificada o cíclica. Preferiblemente, el pKa de la amina a) oscila entre 7 y 12, preferiblemente entre 7,5 y 11, más preferiblemente entre 8 y 10. La amina preferiblemente tiene un punto de ebullición de 50 a 250 °C, más preferiblemente de 80 a 220 °C, lo más preferiblemente de 150 a 200 °C, medido a presión atmosférica. Preferiblemente, la solubilidad de la amina a) en un hidrocarburo es de 5 por ciento o más, más preferiblemente de 10 por ciento o más, en base al peso del hidrocarburo. Preferiblemente, la solubilidad de la amina a) en agua es de menos de 5 por ciento, más preferiblemente 2 por ciento o menos, en base al peso del agua. Se prefieren las aminas terciarias. Las aminas terciarias ilustrativas son aminas terciarias saturadas, preferiblemente trietilamina, dietil n-propilamina, etil di-n-propilamina, tri-n-propilamina, triisopropilamina, N,N,N',N",N"-pentametildietenotriamina, N,N,N',N",N"-pentametildipropilenotriamina, N,N,N',N"-tetrametil-1,6- hexanodiamina, N,N,N',N"-tetrametil-1,3-propanodiamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, bis(3-dimetilaminopropil)amina, aminas terciarias olefínicas, como alil-dimetilamina o dialil-metilamina, o amino alcoholes terciarios, como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolaminas, mono(iso)propanolamina, di(iso)propanolamina, tri(iso)propanolamina, N,N-dimetil etanolamina, N,N,-dietiletanolamina, N,N-dimetil(iso)propanolamina y dimetilaminoetoxietanol. Las aminas más preferidas a) comprenden un grupo cíclico alifático o aromático. Las aminas más preferidas son trietilendiamina, N-metil morfolina, N-etilmorfolina, N- metil piperidina, N-etil piperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-metilimidazol, N,N- dimetil ciclohexilamina, N,N-dietil ciclohexilamina, N-etil,N-metil-ciclohexilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N-etil,N-metil-anilina, N,N'-dimetil- piperazina, N,N'-dietil-piperazina, N-etil,N'-metil-piperazina, N,N,-dietilbencilamina, N-etil,N-metil-bencilamina, (N,N-dimetil)-p-xililamina, (N,N-dimetil)-o-xililamina, metil dibencilamina y particularmente N,N-dimetil bencilamina. La composición estabilizadora y la composición disolvente de la presente invención también comprenden un compuesto b) seleccionado entre hidrocarburos polinsaturados monoméricos no cíclicos, alifáticos. Por la expresión "hidrocarburo polinsaturado monomérico no cíclico, alifático" se entiende que el hidrocarburo es alifático, no cíclico, monomérico y polinsaturado. Los compuestos preferidos b) son hidrocarburos polinsaturados monoméricos no cíclicos, alifáticos. El término "polinsaturado", tal como se emplea en esta memoria, significa que el hidrocarburo comprende por lo menos 2, preferiblemente entre 2 y 4, lo más preferiblemente 3 enlaces dobles C=C. El compuesto b) es preferiblemente un hidrocarburo que comprende entre 5 y 20, más preferiblemente entre 5 y 10 átomos de carbono, y entre 2 y 4 enlaces dobles de carbono C=C conjugados. El compuesto b) preferiblemente tiene un punto de ebullición de 50 a 250 °C, más preferiblemente de 80 a 220 °C, lo más preferiblemente de 150 a 200 °C, medido a presión atmosférica. Preferiblemente, la solubilidad del hidrocarburo monomérico b) en otro hidrocarburo es de 5 por ciento o más, más preferiblemente de 10 por ciento o más, en base al peso del

hidrocarburo que no sea el hidrocarburo b). Preferiblemente, la solubilidad del hidrocarburo monomérico b) en agua es inferior a 5 por ciento, más preferiblemente 2 por ciento o menos, en base al peso del agua. Los compuestos preferidos b) son 1-penteno, di-iso-butileno, α -mirceno, cis- α -ocimeno y 4-trans-6- trans-aloocimeno. El compuesto b) que más se prefiere es 2,6-dimetil-2,4,6-octatrieno (aloocimeno).

- 5 La composición estabilizadora de la presente invención preferiblemente comprende entre 40 y 99,9 por ciento, más preferiblemente entre 50 y 99 por ciento, lo más preferiblemente entre 75 y 95 por ciento de la amina a) y preferiblemente entre 60 y 0,1 por ciento, más preferiblemente entre 50 y 1 por ciento, lo más preferiblemente entre 25 y 5 por ciento del componente b), en base al peso total de a) y b).

- 10 La composición estabilizadora o la composición disolvente de la presente invención puede comprender uno o más aditivos de estabilización adicionales c) distintos de los compuestos a) y b), tal como un aceptor de ácido, un inhibidor de corrosión, un antioxidante o una combinación de éstos. Un aditivo de estabilización c) adicional que se prefiere es un epóxido, preferiblemente óxido de isoamileno, óxido de propileno, o más preferiblemente óxido de 1,2-butileno. Otro aditivo de estabilización es un éter, preferiblemente un dialquil éter, como dibutil éter o di-sec-butil éter; un dialcoximetano, tal como dimetoximetano o dietoxietano; un glicol dialquiléter, tal como dimetoxietano, dietoxietano o butilglicol-terc-butil éter, un poliglicol éter, tal como diglicol-terc-butil éter, metoxi-diglicol-terc-butil éter o triglicoldimetil éter, un aril éter, tal como difenil éter; un aralquil éter, un arilalquil éter, tal como anisol; o hidroquinona dimetil éter. Los antioxidantes preferidos son alquilfenoles, preferiblemente un o- y/o p-alquilfenol que contiene una o más cadenas de alquilo ramificadas o lineales que comprenden entre 1 y 18, preferiblemente entre 2 y 8 átomos de carbono, tal como p-cresol, o-cresol, 2,6-dimetil-fenol o 2,4,6-trimetil-fenol. Se prefieren los p-alquilfenoles que comprenden una cadena de alquilo C₃₋₅ ramificada, tal como p-isopropil-fenol, p-terc-butil fenol, 2,4-di-terc-butil fenol, 2,6-di-terc-butil-p-cresol o amil-fenol. Las combinaciones de epóxidos, éteres y alquil fenoles pueden también utilizarse.
- 15
20

- 25 Un aspecto preferido de la presente invención es una composición estabilizadora que comprende una amina anteriormente mencionada a), un compuesto anteriormente mencionado b), opcionalmente uno o más aditivos de estabilización adicionales c) y opcionalmente un diluyente orgánico d). El diluyente orgánico d) es preferiblemente un hidrocarburo, un hidrocarburo halogenado, un glicol éter, un éster o una cetona descritos a continuación. El diluyente d) es diferente de los compuestos anteriormente mencionados a), b) y c). El diluyente orgánico preferiblemente tiene un punto de ebullición por encima de 120°C, más preferiblemente un punto de ebullición por encima de 160°C medido a presión atmosférica. Los hidrocarburos preferidos son hidrocarburos alifáticos cíclicos o no cíclicos distintos del compuesto b), tales como isoparafinas con un punto de ebullición por encima de 150°C. El diluyente orgánico preferiblemente tiene aproximadamente el mismo punto de ebullición que el disolvente orgánico que se va a estabilizar. Más preferiblemente, el diluyente orgánico es el mismo que el disolvente orgánico que se va a estabilizar. Al incluir un diluyente orgánico en la composición estabilizadora, se provee un concentrador estabilizador que permite una dosis no perjudicial y la adición de la composición estabilizadora al disolvente orgánico que se va a estabilizar. La composición estabilizadora preferiblemente comprende 40 a 99,9 por ciento, más preferiblemente 50 a 99 por ciento, lo más preferiblemente 75 a 95 por ciento de la amina a), preferiblemente de 60 a 0,1 por ciento, más preferiblemente de 50 a 1 por ciento, lo más preferiblemente de 25 a 5 por ciento del componente b), preferiblemente de 0 a 60 por ciento, más preferiblemente de 0 a 50 por ciento, más preferiblemente de 0 a 25 por ciento de un aditivo de estabilización adicional c), y preferiblemente de 0 a 3000 por ciento, más preferiblemente de 20 a 1000 por ciento, lo más preferiblemente de 50 a 800 por ciento del diluyente orgánico d), en donde todos los porcentajes se basan en el peso total de a) y b). Se ha de entender que la composición estabilizadora de la presente invención puede comprender uno o más tipos de aminas a), compuestos b), aditivos de estabilización adicionales opcionales c) y disolventes orgánicos opcionales d). No obstante, su cantidad total está preferiblemente dentro de los intervalos de peso anteriormente indicados. La composición estabilizadora puede contener cantidades menores de otros componentes, pero la suma de los componentes a) y b) y los componentes opcionales c) y d) preferiblemente equivale a por lo menos 80 por ciento, más preferiblemente por lo menos 90 por ciento, lo más preferiblemente por lo menos 95 por ciento, en base al peso total de la composición estabilizadora.
- 30
35
40
45

- 50 La composición estabilizadora de la presente invención, por lo menos en sus realizaciones preferidas, combina muchas ventajas. La amina a) y el compuesto b) tienen buena solubilidad y un punto de ebullición similar a los disolventes que se mencionan a continuación. Esto permite la estabilización de los hidrocarburos y otros disolventes orgánicos mencionados a continuación no solamente en su fase líquida sino también en su fase de vapor. Este aspecto es de gran importancia, ya que incluso en las operaciones de limpieza que utilizan disolventes orgánicos a menudo hay cierta presencia de agua. Por ejemplo, el agua puede originarse por la humedad del ambiente o por los artículos que se van a limpiar. El agua atrapada se destilará en forma azeotrópica con el disolvente y se separará nuevamente en un condensador.
- 55

La corrosión del condensador ocurrirá si el valor de pH está por debajo de 7, especialmente cuando se encuentran iones de cloruro presentes. Asimismo, la baja solubilidad en agua de la amina a) y del compuesto b) evita que la composición estabilizadora se desvanezca en una gran medida en un separador de agua comúnmente utilizado en procedimientos de limpieza en donde se recicla el disolvente orgánico.

Los componentes de la composición estabilizadora de la presente invención pueden añadirse individualmente o como una mezcla a un disolvente que se va a estabilizar. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, un concentrado estabilizador anteriormente descrito se añade a un disolvente que se va a estabilizar. El disolvente orgánico preferiblemente es un hidrocarburo distinto del compuesto b), un hidrocarburo halogenado, un glicol éter, un éster o una cetona. Los ejemplos preferidos de hidrocarburos que son distintos del compuesto b) son 5 bencinas minerales, querosenos CAS 64742-82-1 o CAS 64742-47-8 o, más preferiblemente una isoparafina C₉-C₁₂ CAS 90622-57-4 o CAS 90622-58-5. Los hidrocarburos halogenados preferidos son haloalcanos C₁₋₃ o haloalquenos C₁₋₃, tales como bromuro de n-propilo, bromuro de isopropilo, bromometano, clorometano, cloruro de metileno, cloroformo, tricloroetileno o percloroetileno. Los glicol éteres preferidos son propilenglicol monometiléter, dipropilenglicol monometiléter, tripropilenglicol monometiléter, propilenglicol monoetiléter, dipropilenglicol 10 monoetiléter, tripropilenglicol monoetiléter, un propilenglicol monopropiléter, un dipropilenglicol mono propiléter, un tripropilenglicol monopropiléter, un propilenglicol monobutiléter, un dipropilenglicol monobutiléter, propilenglicol monometiléter acetato, propilenglicol diacetato, dipropilenglicol dimetil éter, dietilenglicol monometiléter, dietilenglicol monoetiléter, trietilenglicol monoetiléter, etilenglicol monopropiléter, etilenglicol monobutiléter, dietilenglicol monobutiléter, etilenglicol monohexiléter, dietilenglicol monohexiléter, etilenglicol feniléter, etilenglicol monobutiléter acetato, dietilenglicol monobutil éter acetato, dietilenglicol dimetiléter y trietilenglicol dimetil éter. Los grupos propilo 15 en los compuestos enumerados pueden ser isopropilo o n-propilo. Los grupos butilo en los compuestos enumerados pueden ser n-butilo, isobutilo o terc-butilo. Los ésteres preferidos son acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, propionato de n-propilo, propionato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, propionato de n-butilo, propionato de isobutilo, acetato de n-pentilo, acetato de isopentilo, propionato de n-pentilo y propionato de isopentilo. Las cetonas preferidas son metil propilcetona, metil butilcetona, metil hexilcetona, metil heptilcetona, dietilcetona, etil propilcetona, etil isopropilcetona, etil butilcetona, etil isobutilcetona, etil pentilcetona, etil isopentilcetona, etil hexilcetona, etil isohexilcetona, trimetil nonanona, ciclohexanona, trimetil ciclohexanona e hidroximetil pentanona. El disolvente orgánico preferiblemente tiene un punto de inflamación superior a 55°C y/o un punto de ebullición superior 20 a 150°C, medidos a presión atmosférica.

La composición disolvente de la presente invención preferiblemente comprende entre 5 y 20.000 ppm, más preferiblemente entre 50 y 10.000 ppm, lo más preferiblemente entre 100 y 5000 ppm de la amina a), preferiblemente entre 2 y 5.000 ppm, más preferiblemente entre 5 y 1000 ppm, lo más preferiblemente entre 20 y 30 500 ppm del compuesto b) y, si está presente, preferiblemente entre 2 y 5.000 ppm, más preferiblemente entre 5 y 1000 ppm, lo más preferiblemente entre 20 y 500 ppm de un aditivo de estabilización adicional c), en base al peso total de la composición disolvente.

La composición disolvente de la presente invención es útil para artículos de limpieza, tales como componentes metálicos en un modo conocido. El término "limpieza", tal como se emplea en esta memoria, no solamente significa la eliminación de suciedad, sino que también abarca el desengrasado y secado de los artículos. La composición 35 disolvente de la presente invención es particularmente útil en la industria metalúrgica. La composición disolvente se estabiliza contra la acumulación de compuestos ácidos a lo largo de un periodo de tiempo prolongado. Por consiguiente, las partes metálicas que se van a limpiar y el equipo de limpieza no tienden a corroerse en un grado sustancial cuando se tratan con la composición disolvente de la presente invención. A su vez, la composición disolvente de la presente invención puede regenerarse fácilmente por destilación, y conserva la amina a) y el 40 compuesto b) en gran medida.

En uno de sus aspectos, la presente invención se refiere a un método para controlar el contenido ácido de un disolvente orgánico. En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para proteger un aparato de limpieza o un artículo a limpiar contra corrosión, mientras se limpia el artículo con un disolvente orgánico. Ambos 45 métodos comprenden combinar el disolvente orgánico con una cantidad eficaz de una amina anteriormente descrita a), un compuesto anteriormente descrito b) y opcionalmente un aditivo de estabilización adicional anteriormente descrito c), tal como con una operación de mezclado conocida. Las cantidades eficaces de los compuestos a), b) y c) se describieron anteriormente. El artículo puede someterse a una operación de limpieza en un aparato de limpieza en un modo conocido.

Los artículos son, por ejemplo, textiles o preferiblemente metales. Las temperaturas de limpieza preferidas oscilan 50 entre 10°C y 200°C, más preferiblemente entre 50°C y 140°C. Las presiones de limpieza preferidas oscilan entre 1 mbar y 1050 mbar, más preferiblemente entre 100 mbar y 1050 mbar.

Si bien una amina a) y un compuesto b) en general deben utilizarse combinados para controlar el contenido ácido de un disolvente orgánico a lo largo de un periodo de tiempo prolongado o para proteger un aparato de limpieza o un artículo que se ha de limpiar contra corrosión mientras se limpia el artículo con un disolvente orgánico, se ha 55 descubierto sorprendentemente que N,N-dimetil bencilamina es un excelente estabilizador, incluso en ausencia de un compuesto b).

Por consiguiente, una composición disolvente que comprende N,N-dimetil bencilamina y un disolvente orgánico también se describe en la presente memoria. Dicha composición disolvente preferiblemente comprende entre 5 y

20.000 ppm, más preferiblemente entre 50 y 10.000 ppm, lo más preferiblemente entre 100 y 5000 ppm de la N,N-dimetil bencilamina. Alternativamente, la composición disolvente puede proveerse en la forma de un concentrado que comprende una cantidad superior de N,N-dimetil bencilamina y que se diluye con un disolvente orgánico antes de su uso. La composición disolvente opcionalmente también comprende un aditivo de estabilización opcional c) anteriormente descrito. Si está presente, la cantidad del aditivo de estabilización adicional c) preferiblemente oscila entre 2 y 5.000 ppm, más preferiblemente entre 5 y 1000 ppm, lo más preferiblemente entre 20 y 500 ppm, en base al peso total de la composición disolvente.

Los disolventes orgánicos útiles se describieron en detalle precedentemente, tales como hidrocarburos halogenados, ésteres o cetonas o, preferiblemente, glicol éteres o hidrocarburos distintos de los hidrocarburos polinsaturados monoméricos alifáticos no cíclicos.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no deben interpretarse como limitativos del alcance de la presente invención. A menos que se indique algo distinto, todas las partes y porcentajes se expresan en peso.

Ejemplos 1-7 y Ejemplos comparativos A - G

Los disolventes empleados son:

-Percloroetileno DOWPER MC comercializado por The Dow Chemical Company. Comprende un inhibidor de corrosión específico que hace que el percloroetileno sea especialmente adecuado para limpieza a fondo y desengrasado de metales altamente contaminados en sistemas cerrados con destilación continua. El percloroetileno DOWPER MC se utiliza para fines comparativos en los Ejemplos comparativos A y F por su alta estabilidad conocida;

-se emplea percloroetileno sin inhibidor de corrosión en el Ejemplo 6;

-se emplea una mezcla de 80 por ciento en peso de isoparafina C₉₋₁₂-y 20 por ciento en peso de propilenglicol mono n-butiléter en los Ejemplos 1 y 2, y en el Ejemplo comparativo B;

-se emplea isoparafina C₉₋₁₂-en el Ejemplo 3 y en los Ejemplos comparativos B, C y G;

-se emplea propilenglicol mono n-butiléter en el Ejemplo 4 y en el Ejemplo Comparativo D; y

-se emplea dipropilenglicol monometil éter en el Ejemplo 5 y en el Ejemplo comparativo E.

Los aceites de corte utilizados son:

-OEST REF 72240 y OEST REF 70041: fluidos de corte comercializados por Georg Oest Mineralölwerke GmbH & Co KG, Freudenstadt, Alemania.

-Vascomill 35 Art 2907: un fluido de corte comercializado por Blaser Swissslube AG, Hasle-Rüegsau, Suiza.

-Multicut Stamp 60: fluido de corte inmiscible en agua comercializado por Zeller+Gmelin, Alemania

-Castrol IP 2: un aceite lubricante comercializado por CASTROL, EE. UU.

La estabilidad del fluido de limpieza se ensaya mediante el siguiente procedimiento: un disolvente o mezcla de disolventes, uno o más aceites de corte y opcionalmente compuestos de estabilización de las clases y en las cantidades que se mencionan en las Tablas siguientes se pesan en un matraz. La mezcla se calienta hasta punto de ebullición y se mantiene durante 6 - 7 días a reflujo mediante un condensador y un separador de agua/disolvente. Tres tiras de metal hechas de acero, aluminio y bronce se exponen a la fase de vapor durante toda la prueba. Las condiciones de ensayo se mencionan en las Tablas siguientes.

Se analizan muestras del disolvente orgánico destilado durante el periodo de ensayo. Se miden el valor de pH y los iones de cloruro en el disolvente orgánico tras agitar el disolvente con agua en una relación en volumen de 1:1. El valor de pH de la fase acuosa se mide usando un electrodo de vidrio. La concentración aproximada de iones de cloruro se determina usando tiras de prueba disponibles en el mercado. La acidez, como ppm de ácido acético ppm, y la alcalinidad, como ppm de NaOH, se miden en el disolvente orgánico por titulación.

En el Ejemplo 6 y en los Ejemplos comparativos 7, F y G, el valor de pH de la fase acuosa en el separador de agua/disolvente se mide usando un electrodo de vidrio. La concentración de iones de cloruro en la fase acuosa del separador de agua/disolvente se mide usando cromatografía iónica.

ES 2 409 716 T3

Tabla 1

Componente de la composición disolvente	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B	Ejemplo 1	Ejemplo 2
DOWPERMC	100 partes	-	-	-
80% isoparafina C ₉ -C ₁₂ y 20% Propilenglicol mono n-butílico	-	100 partes	100 partes	100 partes
N,N-dimetil bencilamina	-	-	1000 ppm	-
Dimetilpiperazina	-	-		1000 ppm
2,6-dimetil-2,4,6-octatrieno	-	-	100 ppm	100 ppm
2,6-di-terc-butil-p-cresol	-	-	100 ppm	100 ppm
Condiciones de ensayo				
Disolvente	160 g	160 g	160 g	160 g
Aceite: OEST REF 72240	20 g	20 g	20 g	20 g
Aceite: OEST REF 70041	20 g	20 g	20 g	20 g
Temperatura de reflujo, °C	95	95	95	95
Presión, mbar	320	100	100	100
Resultados del ensayo, análisis de disolvente destilado				
Tiempo de reflujo 1 día; valor de pH	8	5,9	8,0	8,2
Iones de cloruro, ppm	<1	<1	<1	<1
Tiempo de reflujo 2 días: valor de pH	6,8	5,9	8,0	8,2
Iones de cloruro, ppm	<1	<1	<1	<1
Tiempo de reflujo 4 días: valor de pH	6,8	5,2	8,0	8,2
Iones de cloruro, ppm	3	5	<1	<1
Tiempo de reflujo 6 días: valor de pH	6,8	5,0	8,0	8,2
Iones de cloruro, ppm	5	5	3	5
Destilación del sumidero después de 7 días, pH	6,8	4,5	6,8	8,0

Tabla 2

Componente de la composición disolvente	Ejemplo comp. C	Ejemplo 3	Ejemplo comp. D	Ejemplo 4	Ejemplo comp. E	Ejemplo 5
isoparafina C ₉ - C ₁₂	100 partes	100 partes	-	-	-	-
Propilenglicol mono n-butiléter	-	-	100 partes	100 partes	-	-
dipropilenglicol monometil éter	-	-	-	-	100 partes	100 partes
N,N-dimetil bencilamina	-	1000 ppm	-	1000 ppm	-	1000 ppm
2,6-dimetil-2,4,6-octatrieno	-	100 ppm	-	100 ppm	-	100 ppm
2,6-di-terc-butil-p-cresol	-	100 ppm	-	100 ppm	-	100 ppm
Condiciones de ensayo						
Disolvente	160 g	160 g	160 g	160 g	160 g	160 g
Aceite: Vascomill 35 Art. 2907	20 g	20 g	20 g	20 g	20 g	20 g
Temperatura de reflujo, °C	95	95	95	95	95	95
Presión, mbar	100	100	90	90	100	100

Tabla 2 (continuación)

Resultados del ensayo, análisis de disolvente destilado	Ejemplo comp. C	Ejemplo 3	Ejemplo comp. D	Ejemplo 4	Ejemplo comp. E	Ejemplo 5
Tiempo de reflujo 1 día: Valor de pH	7	8,4	6,9	8,5	7,2	9,6
Iones de cloruro, ppm	<1	<1	<1	<1	aprox 30	aprox 30
Acidez, como ppm ácido acético	-	-	0	-	0	-
Alcalinidad, como ppm NaOH	-	455	-	310	-	493
Tiempo de reflujo 2 días: valor de pH	7,3	8,4	-	-	-	-
Iones de cloruro, ppm	<1	<1	-	-	-	-
Acidez, como ppm ácido acético	-	-	-	-	-	-
Alcalinidad, como ppm NaOH	-	437	-	-	-	-
Tiempo de reflujo 3 días: Valor de pH	-	-	-	-	6,5	9,4
Iones de cloruro, ppm	-	-	-	-	aprox 30	aprox 30
Acidez, como ppm ácido acético	-	-	-	-	12	-
Alcalinidad, como ppm NaOH	-	-	-	-	-	440

ES 2 409 716 T3

Resultados del ensayo, análisis de disolvente destilado	Ejemplo comp. C	Ejemplo 3	Ejemplo comp. D	Ejemplo 4	Ejemplo comp. E	Ejemplo 5
Tiempo de reflujo 4 días: Valor de pH	7,3	7,9	6,9	8,4	-	-
Iones de cloruro, ppm	<1	<1	<1	<1	-	-
Acidez, como ppm ácido acético	-	-	4	-	-	-
Alcalinidad, como ppm NaOH	-	420	-	280	-	-
Tiempo de reflujo 6 días: Valor de pH	-	-	-	-	6	9,4
Iones de cloruro, ppm	-	-	-	-	aprox 30	aprox 30
Acidez, como ppm ácido acético	-	-	-	-	15	-
Alcalinidad, como ppm NaOH	-	-	-	-	-	400
Tiempo de reflujo 7 días: Valor de pH	6,1	7,9	4,1	8,6	4,9	9,6
Iones de cloruro, ppm	<1	<1	<1	<1	aprox 30	aprox 30
Acidez, como ppm ácido acético	10	-	16	-	18	-
Alcalinidad, como ppm NaOH	-	358	-	280	-	400
Destilación del sumidero después de 7 días, pH	6,2	8,0	7,0	8,0	5,0	7,0

- 5 La comparación entre los Ejemplos y los correspondientes Ejemplos comparativos con el mismo disolvente ilustra la eficacia de la composición estabilizadora de la presente invención en controlar el contenido ácido en un disolvente orgánico. Los disolventes no estabilizados de los Ejemplos comparativos indican un incremento significativo en la acidez tras someter a reflujo la composición disolvente por varios días, mientras que los disolventes estabilizados de los Ejemplos permanecen alcalinos.

Tabla 3

Componente de la composición disolvente	Ejemplo comparativo F	Ejemplo 6
DOWPER MC	100 partes	-
Percloroetileno	-	100 partes
N,N-dimetil bencilamina	-	1000 ppm
2,6-dimetil-2,4,6-octatrieno	-	100 ppm
2,6-di-terc-butil-p-cresol	-	100 ppm
Condiciones de ensayo		
Disolvente	160 g	160 g
Aceite: Vascomill 35 Art. 2907	40 g	40 g
Agua en el separador agua/disolvente	20 g	20 g

Componente de la composición disolvente	Ejemplo comparativo F	Ejemplo 6
Temperatura de reflujo, °C	120	120
Presión, mbar	980	980
Resultados del ensayo, análisis de disolvente destilado y de agua en el separador agua/disolvente		
Tiempo de reflujo 1 día: a) análisis de disolvente (destilado) Alcalinidad, como ppm NaOH Valor de pH b) Análisis de agua en el separador valor de pH Iones de cloruro, ppm	5 8 8 1,5	>40 8 8 3,6
Tiempo de reflujo 3 días: a) análisis de disolvente (destilado) Alcalinidad, como ppm NaOH Valor de pH b) análisis de agua en el separador Valor de pH Iones de cloruro, ppm	0 7 5,3 118	31 8 7 21
Tiempo de reflujo 7 días: a) análisis de disolvente (destilado) Alcalinidad, como ppm NaOH Valor de pH b) análisis de agua en el separador Valor de pH Iones de cloruro, ppm	0 7 2 1998	15 8 6,5 142
Destilación del sumidero después de 7 días, pH	6,7	8,1

5 La comparación entre el Ejemplo comparativo F y el Ejemplo 6 ilustra la estabilidad superior del percloroetileno que se estabiliza con la composición estabilizadora de la presente invención frente al percloroetileno DOWPER MC conocido y frecuentemente utilizado debido a su gran estabilidad. La superioridad de la composición disolvente estabilizada de la presente invención es particularmente obvia tras el análisis de la fase acuosa en el separador de agua/disolvente. Cuando se usa la composición disolvente estabilizada de la presente invención, el pH de la fase acuosa en el separador de disolvente/agua es mucho más estable y hay mucha menos acumulación de iones de cloruro en la fase acuosa que cuando se usa una composición disolvente estabilizada conocida. La corrosión del separador de disolvente/agua puede prevenirse eficazmente o minimizarse con la composición disolvente de la presente invención.

10

Tabla 4

Componentes de la composición disolvente	Ejemplo comp. 7	Ejemplo comp. G
Isoparafina C ₉ -C ₁₂ (porcentaje)	99,9	99,9
N,N-dimetil bencilamina (ppm)	1000	-
N,N'-dimetil-piperazina (ppm)	-	1000
Condiciones de ensayo		
Disolvente (g)	90	90

Componentes de la composición disolvente	Ejemplo comp. 7	Ejemplo comp. G
Aceite: Multicut Stamp 60 (g)	20	20
Aceite: Castrol IP 2 (g)	20	20
Agua en el separador de agua/disolvente (g)	25	25
Temperatura del baño (°C)	153	153
Temperatura fondo destilación (°C)	116	116
Presión (mbar)	100	100

5 En el Ejemplo comparativo 7 y en el Ejemplo comparativo G se lleva a cabo una prueba de reflujo utilizando un separador de agua para disolventes más liviano que el agua. Para determinación del pH y la alcalinidad de la fase acuosa, se toma una muestra de 20 ml de la fase acuosa. La adición subsiguiente de 20 ml de agua destilada mantiene una relación de fases constante en el sistema. Los resultados se exponen en la Figura adjunta. Los resultados de la Figura indican el sorprendente hallazgo de que incluso cuando se añade N,N-dimetil bencilamina para estabilizar un disolvente orgánico en ausencia de un compuesto b), específicamente para controlar su contenido ácido, la N,N-dimetil bencilamina mantiene eficazmente el pH en el intervalo alcalino durante un periodo de tiempo prolongado. Otras aminas, tales como N,N'-dimetil-piperazina, no pueden proveer un efecto estabilizador satisfactorio en ausencia de un compuesto b) anteriormente descrito. En el Ejemplo comparativo G, el pH cae a 3,5 después de una semana, a pesar de una concentración molar algo superior de N,N'-dimetil-piperazina debido a su peso molar inferior que la N,N-dimetil bencilamina.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición estabilizadora que comprende
- a) una amina y
 - b) un hidrocarburo polinsaturado monomérico, no cíclico, alifático.
- 5 2. La composición estabilizadora según la reivindicación 1, en la que el valor pKa de la amina a) oscila entre 7 y 12.
3. La composición estabilizadora según la reivindicación 1 o 2, en la que la amina a) es una amina terciaria.
4. La composición estabilizadora según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la amina a) comprende un grupo cíclico alifático o aromático.
5. La composición estabilizadora según la reivindicación 4, en la que la amina a) es N,N-dimetil bencil amina.
- 10 6. La composición estabilizadora según la reivindicación 5, en la que el compuesto b) es un hidrocarburo que comprende entre 5 y 20 átomos de carbono y entre 2 y 4 enlaces dobles de carbono C=C conjugados.
7. La composición estabilizadora según la reivindicación 6, en la que el compuesto b) es 2,6-dimetil-2,4,6-octatrieno.
8. La composición estabilizadora según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende un aditivo de estabilización adicional c) seleccionado del grupo que consiste en aceptores de ácido, inhibidores de corrosión, antioxidantes y sus combinaciones que no son los compuestos a) y b).
- 15 9. La composición estabilizadora según la reivindicación 8, en la que el aditivo de estabilización c) es un epóxido, un éter, un alquil fenol o una combinación de éstos.
10. La composición estabilizadora según la reivindicación 9, en la que el aditivo de estabilización c) es 2,6-di-terc-butil-p-cresol.
- 20 11. Una composición disolvente que comprende
- a) una amina,
 - b) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos polinsaturados monoméricos, no cíclicos, alifáticos, y
- 25 un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos distintos del compuesto b), glicol éteres, ésteres y cetonas.
12. La composición disolvente según la reivindicación 11, que comprende la composición estabilizadora de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
13. La composición disolvente según la reivindicación 11 o 12, en la que el disolvente orgánico es un glicol éter o un hidrocarburo distinto de un hidrocarburo polinsaturado monomérico, no cíclico, alifático.
- 30 14. Uso de la composición disolvente según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 para artículos de limpieza.
15. Un método para controlar el contenido ácido de un disolvente orgánico, en donde el método comprende combinar el disolvente con la composición estabilizadora de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 35 16. Un método para proteger un aparato de limpieza o un artículo que se va a limpiar contra corrosión, mientras se limpia el artículo con un disolvente orgánico, en donde el método comprende combinar con el disolvente orgánico una cantidad eficaz de
- a) una amina y
 - b) un hidrocarburo polinsaturado monomérico, no cíclico, alifático y
- someter el artículo a una operación de limpieza en el aparato de limpieza.

40

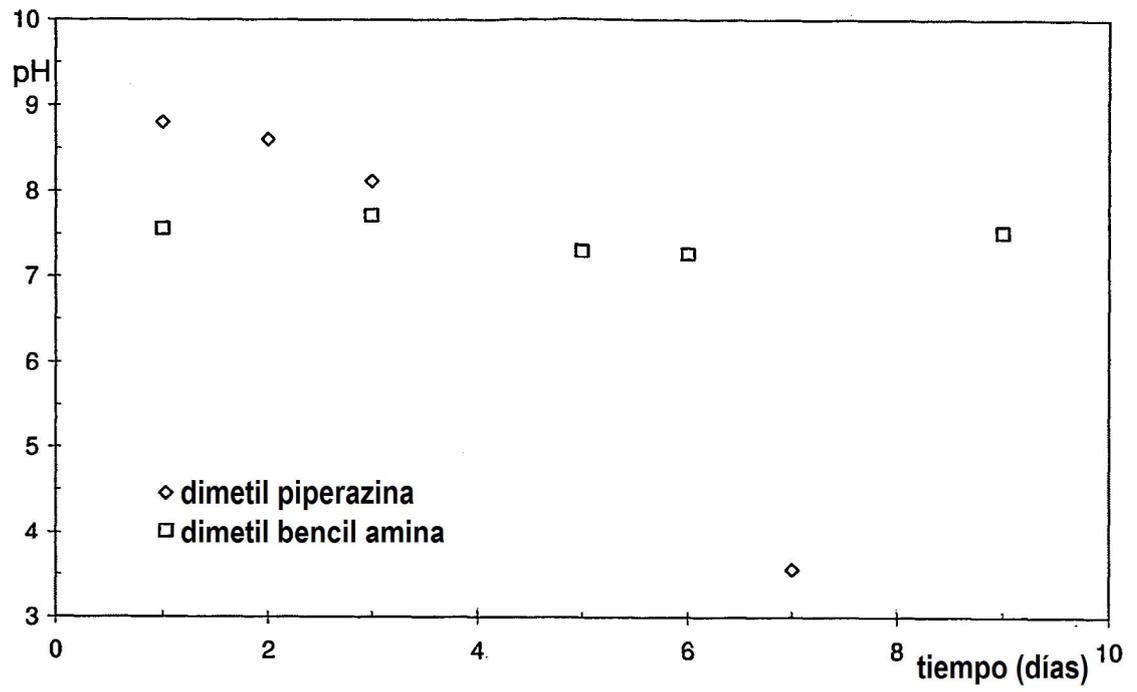


Fig. 1