(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 629 300**

(51) Int. Cl.:

C07C 17/42 (2006.01)
C07C 21/073 (2006.01)
C23G 5/028 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2004** **PCT/FR2004/002565**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2005** **WO05047220**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2004** **E 04818440 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017** **EP 1675810**

(54) Título: **Estabilización del trans-1,2-dicloroetileno**

(30) Prioridad:

24.10.2003 FR 0312434

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.08.2017

(73) Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR

(72) Inventor/es:

LALLIER, JEAN-PIERRE y
BAINS, JESSICA

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 629 300 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

Estabilización del trans-1,2-dicloroetileno

La presente invención se refiere a la estabilización del trans-1,2-dicloroetileno (TDCE) para su uso en el tratamiento de superficies sólidas, más particularmente para la limpieza, desengrasado, desaceitado o secado de los metales.

El 1,2-dicloroetileno es un disolvente industrial muy utilizado para el tratamiento de superficies sólidas, por ejemplo para la limpieza de superficies sólidas, desengrasado de piezas metálicas o desaceitado de circuitos impresos.

El 1,2-dicloroetileno existe en dos formas isómeras, cis-1,2-dicloroetileno y trans-1,2-dicloroetileno. Los isómeros del 1,2-dicloroetileno tienen propiedades físicas y químicas distintas. En particular, el isómero trans tiene un punto de ebullición, una densidad, una viscosidad y una tensión superficial más bajos que el isómero cis. Por lo tanto, el trans-1,2-dicloroetileno (que se designará TDCE) es el isómero preferido en aplicaciones de limpieza con disolvente. Los dos isómeros del 1,2-dicloroetileno se pueden separar por destilación fraccionada. Sin embargo, durante el almacenamiento, el TDCE se transforma espontáneamente en isómero cis, a menos que sea estabilizado, siendo el isómero cis más termodinámicamente estable. La patente de EE.UU. 6.153.575 describe el uso de pequeñas cantidades de hidrazonas de aldehídos alifáticos, eventualmente en combinación con un epóxido para inhibir la isomerización del TDCE en isómero cis durante el almacenamiento.

La estabilidad durante el almacenamiento del TDCE es su capacidad para resistir una transformación o una descomposición durante un periodo que puede variar desde varias semanas hasta varios meses en contenedores de almacenamiento convencionales a una temperatura que generalmente no alcanza más de 50ºC.

Durante su aplicación como disolvente de tratamiento de superficies sólidas, el TDCE es sometido a otras agresiones, relacionadas con el modo de funcionamiento de las máquinas de tratamiento, lo que puede causar su descomposición. Los problemas causados por el uso del TDCE son por tanto diferentes de los encontrados durante su almacenamiento.

Las principales fuentes de la agresión del TDCE durante su uso, por ejemplo en una máquina de desengrasado de piezas metálicas son: aire, agua, metales y calor. En efecto, el desengrasado de metales se realiza generalmente introduciendo las piezas a desengrasar en una máquina apropiada por encima del nivel del líquido de una cuba que contiene el TDCE mantenido a ebullición. Los vapores de TDCE se condensan en las piezas metálicas y el condensado se recicla repetidamente. En estas condiciones, el TDCE es sometido a diferentes reacciones, tales como oxidación por el aire, hidrólisis por el agua que proviene de la condensación del vapor de agua de la atmósfera, una degradación térmica o reacciones catalíticas al contacto con los metales.

En la bibliografía, se han propuesto diferentes soluciones para estabilizar ciertos hidrocarburos halogenados enfrentados a las mismas fuentes de agresiones. En la patente de EE.UU. 3.043.888 se recomienda la adición de diferentes estabilizantes para estabilizar los hidrocarburos halogenados que contienen 1 a 3 átomos de carbono, más particularmente tricloroetileno, cuando se utiliza para el desengrasado de metales. Algunas hidrazonas de aldehídos son particularmente eficaces y se pueden asociar a otros compuestos, tales como compuestos aromáticos que contienen un grupo hidroxilo, aminas, epóxidos orgánicos, ésteres de ácidos monocarboxílicos, alcoholes o compuestos insaturados. Se ha descrito que los compuestos especialmente eficaces para inhibir la descomposición catalizada por metales del metilcloroformo son el 1,3-dioxolano y sus homólogos alquílicos o el 1,4-dioxano (véanse las Patentes de EE.UU. 4.026.956; 3.251.891; 4.418.231; 2.811.252).

Sin embargo, no se encuentra en las soluciones propuestas en la bibliografía el sistema de estabilización de un disolvente, tal como un hidrocarburo halogenado, que reúna todas las características exigidas a un estabilizante. Y, en particular, en la técnica anterior para el TDCE no se ha descrito ningún sistema completo de estabilización frente al aire, al agua, a los metales y al calor.

En primer lugar, el sistema estabilizante tiene preferiblemente una acción doble: una acción preventiva, más particularmente para inhibir las reacciones molestas, y una acción curativa, es decir, superar in situ un efecto no deseado. A continuación, para facilitar la aplicación del disolvente estabilizado, el sistema de estabilización tiene ventajosamente una temperatura de ebullición próxima a la del disolvente, está ventajosamente presente en fase líquida y en fase vapor, es insoluble o poco soluble en agua y preferiblemente no modifica las propiedades del disolvente. Con el fin de no modificar el etiquetado del disolvente respecto a los peligros de uso, la formulación de estabilización es ventajosamente no tóxica. Por último, por razones económicas, la formulación estabilizante está constituida preferiblemente por productos industriales de bajo coste.

Ahora se ha encontrado que la adición al TDCE de varios aditivos que tienen cada uno una función de aceptor de ácidos, captador de radicales, base de Lewis o efecto tampón, constituye un sistema de estabilización que responde perfectamente a los criterios antes mencionados y permite obtener una solución estabilizada de TDCE que demuestra una buena resistencia a la descomposición cuando se utiliza para el tratamiento de metales.

Durante el uso prolongado en caliente de la misma carga de TDCE, el agua de la atmósfera, las grasas, los aceites, la suciedad y las finas partículas metálicas, sobre todo cuando las piezas metálicas están constituidas por aluminio o

hierro, se acumulan en el TDCE y son la causa de diferentes reacciones que provocan la descomposición del TDCE. En efecto, el TDCE, debido a su estructura química, puede estar sometido principalmente a tres tipos de reactividad que son la abertura del doble enlace, la reactividad del doblete de cloro y la obtención de radicales. La degradación del TDCE conduce más frecuentemente a la formación de ácido clorhídrico o de radicales. En presencia de metales, más particularmente en presencia de aluminio o de hierro, el ácido clorhídrico puede reaccionar para formar cloruro de aluminio ($AlCl_3$) o cloruro férrico ($FeCl_3$), que son además catalizadores de la reacción exotérmica de condensación del TDCE. La adición de agentes estabilizantes, tales como aceptores de ácidos, captadores de radicales, bases de Lewis o agentes tampón, permite que tenga una acción preventiva y/o curativa sobre estas diferentes reacciones.

Se describe una solución estabilizada de trans-1,2-dicloroetileno (TDCE) que comprende como aditivos al menos un aceptor de ácidos, al menos un captador de radicales, al menos una base de Lewis y al menos un compuesto con efecto tampón.

La presente invención tiene por objeto una solución estabilizada de trans-1,2-dicloroetileno que comprende como aditivos al menos:

- un aceptor de ácidos, seleccionado entre epóxidos orgánicos,
- un captador de radicales, seleccionado entre un alqueno, un heterociclo o un derivado fenólico,
- una base de Lewis, seleccionada entre un acetal, una cetona, un compuesto nitrogenado, un éster de ácido carboxílico o un éter,
- y un compuesto con efecto tampón, seleccionado entre N-metilmorfolina, dietilamina y trietilamina.

Como ejemplos no limitativos de epóxidos orgánicos, se pueden citar óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, monóxido de butadieno, dióxido de butadieno, epiclorhidrina, glicidol, óxido de isobutileno e isopropilglicidiléter. Preferiblemente, se utilizará óxido de propileno, óxido de butileno o isopropilglicidiléter.

En el contexto de la presente invención, el captador de radicales se selecciona entre alquenos, heterociclos y derivados fenólicos. Como ejemplos no limitativos de alquenos, se pueden citar diisobutileno, amileno, isopreno o α-metilestireno. Como ejemplos no limitativos de heterociclos, se pueden citar pirroles, más particularmente N-metilpirrol, 1,4-dioxano, furanos, más particularmente tetrahidrofurano. Como ejemplos no limitativos de derivados fenólicos, se pueden citar fenol, timol o ionol.

Sin apartarse del alcance de la presente invención se utiliza un primer captador de radicales para la fase vapor y un segundo captador de radicales para la fase líquida. Por ejemplo, se puede utilizar isopreno como captador de radicales para la fase vapor y diisobutileno como captador de radicales para la fase líquida. Esta combinación de dos captadores tiene la ventaja de ser a la vez eficaz en el TDCE líquido y en el TDCE vapor, que es necesaria para la aplicación pretendida.

Las bases de Lewis, compuestos donantes de dobletes electrónicos, permiten saturar los sitios de ácidos de Lewis de los metales y así inhibir la reacción de formación de $AlCl_3$ o $FeCl_3$. Las bases de Lewis utilizables en la solución estabilizada según la invención son de naturaleza muy variada y se seleccionan entre acetales, cetonas, compuestos nitrogenados, ésteres de ácidos carboxílicos y éteres. Como acetales, se preferirá metilal. Como ejemplos no limitativos de cetonas, se pueden citar acetona y metiletilcetona. Como ejemplos no limitativos de compuestos nitrogenados, se puede citar nitrometano o nitroetano. Como ejemplos no limitativos de ésteres de ácidos carboxílicos, se pueden mencionar formiato de metilo, acetato de metilo o acetato de isopropilo. Como éter, se preferirá terc-butil-metil-éter.

Entre los compuestos con efecto tampón utilizables en la presente invención, las aminas son las más particularmente adaptadas. Permiten obtener un pH suficientemente básico para limitar la cinética de degradación del disolvente y mantener un pH relativamente constante. Según la invención, el compuesto con efecto tampón se selecciona entre trietilamina, N-metil-morfolina, dietilamina y N,N-diisopropil-amina.

No se saldrá del alcance de la invención la utilización, además de los compuestos antes mencionados, de un alcohol para bloquear $AlCl_3$ o $FeCl_3$ después de su formación eventual. Los alcoholes que pueden ser adecuados son por ejemplo, metanol, etanol, n-butanol o terc-butanol.

En general, los aditivos presentes en el sistema de estabilización tienen un punto de ebullición próximo al del TDCE. Sin embargo, se pueden elegir compuestos un poco menos volátiles que el TDCE que permitan estabilizar específicamente la fase líquida del TDCE, o inversamente se pueden seleccionar compuestos más volátiles para estabilizar eficazmente la fase vapor del TDCE.

La cantidad de cada uno de los aditivos presentes en la solución estabilizada de TDCE puede variar considerablemente, pero el contenido de cada aditivo en la solución estabilizada estará comprendido preferiblemente entre 10 y 10.000 ppm, preferiblemente entre 10 y 1000 ppm. La cantidad total de aditivos deberá ser suficiente para inhibir la

descomposición del TDCE en las condiciones habituales de uso para el tratamiento de metales, sin alterar las propiedades del disolvente. Se considera que un contenido total de aditivos inferior a 50.000 ppm y preferiblemente inferior a 5000 ppm permite obtener una solución de TDCE estable que es a la vez eficaz para el tratamiento de metales y el más económico posible.

Más particularmente, una solución estabilizada comprende de 200 ppm a 800 ppm de un aceptor de ácidos, de 100 a 700 ppm de un captador de radicales o de una mezcla de captadores de radicales, de 10 a 100 ppm de una base de Lewis y de 10 a 50 ppm de un compuesto con efecto tampón.

Una solución estabilizada de TDCE de acuerdo con la invención comprende óxido de butileno, diisobutileno, isopreno, acetona y dietilamina. Más particularmente, la solución estabilizada comprende de 200 ppm a 800 ppm, preferiblemente 530 ppm de óxido de butileno, de 50 a 500 ppm, preferiblemente 200 ppm de diisobutileno, de 50 a 200 ppm, preferiblemente 100 ppm de isopreno, de 10 a 100 ppm, preferiblemente 50 ppm de acetona y de 10 a 50 ppm, preferiblemente 10 ppm de dietilamina.

Parte experimental

Para evaluar la eficacia de la estabilización del TDCE, se utilizan diferentes ensayos cuyos principios se exponen a continuación:

Ensayo de hidrólisis: El ensayo consiste en seguir la evolución del pH de la solución estabilizada que se ha de ensayar con adición de 1% de agua, en el transcurso de un calentamiento a reflujo durante 100 horas. Para esto, se utiliza un matraz de tres bocas de 500 mL provisto de un termómetro y un refrigerante de Liebig. La tercera boca está provista de un tabique a través del cual se pueden realizar tomas de muestras usando una jeringa. Se introducen 247,5 mL de solución de ensayo en el matraz de fondo redondo con 2,5 mL de agua. La solución se deja calentar a reflujo durante 100 horas. Se efectúan tomas de muestras de aproximadamente 5 a 10 mL cada 2-3 horas y se mide el pH de la solución extraída después de la adición de una cantidad equivalente de agua a pH 7. El ensayo de hidrólisis es negativo si la variación del pH con el tiempo no es significativa.

El ensayo del rayadura se basa en la norma ASTM D 2943 -96.2000. Consiste en evaluar la estabilidad de un disolvente clorado en presencia de una hoja de aluminio previamente rayada. El ensayo de rayadura es negativo si no se produce ninguna reacción corrosiva.

Ensayo BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung - Berlín)

Se analiza la estabilización de una formulación frente al aluminio por el ensayo BAM que se divide en varios experimentos.

Se utiliza un matraz de tres bocas de 500 mL provisto de un refrigerante de Liebig. La temperatura de la muestra se mide por una sonda.

Se introducen 100 mL de solución de ensayo en el matraz de tres bocas con 100 mL de tolueno, 18 g de aluminio en polvo y 0,7 g de $AlCl_3$ anhidro. La mezcla denominada BAM 1 se calienta a reflujo 2 veces durante 9 horas. Se observa si se produce un cambio de coloración o una reacción exotérmica.

Se realiza un segundo experimento en las mismas condiciones experimentales que anteriormente después de haber añadido a la mezcla BAM 1, 1 g de estearato de zinc. Es el medio de reacción BAM 2.

Se realiza un tercer experimento con una mezcla preparada a partir de la mezcla BAM 1 a la que se han añadido esta vez 10 mL de ácido oleico. La mezcla de reacción se denomina BAM 3.

Si durante los ensayos realizados en las 3 mezclas BAM 1, BAM 2 y BAM 3, no se observa ningún cambio de coloración o si no tiene lugar ninguna reacción exotérmica, se realiza un experimento denominado BAM 4. Consiste en separar la solución de ensayo por destilación en tres fracciones de igual importancia. A 100 mL de cada fracción se le añaden 100 mL de tolueno, 18 g de aluminio en polvo y 0,7 g de $AlCl_3$ anhidro, y después se calienta a reflujo 2 veces durante 9 horas. El ensayo es negativo si no se produce ninguna reacción durante el calentamiento y no aparece ningún cambio de coloración.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1 (comparativo)

El ensayo de hidrólisis se efectúa en una solución de TDCE de la sociedad PPG Industries, que contiene 30 ppm de óxido de butileno. Se observa una evolución del pH que pasa de un valor inicial de 7,17 a un valor de 7,97 después de un período de 100 horas. Por consiguiente, esta solución no puede ser considerada estable.

Ejemplo 2

A partir de TDCE de la sociedad PPG Industries, se prepara una solución de TDCE estabilizada que contiene 530 ppm de óxido de butileno, 300 ppm de diisobutileno, 50 ppm de acetona y 10 ppm de N-metilmorfolina. El ensayo de hidrólisis muestra que el pH no experimenta más que una débil variación, entre 7,78 y 7,94 durante un período de 100 horas.

En cuanto al ensayo de rayadura, no se observa ninguna reacción; el aluminio no es atacado por la solución en las condiciones de ensayo.

En las condiciones del ensayo BAM, la solución no reacciona en ninguno de los medios de reacción BAM 1, BAM 2 y BAM 3 ya que no se observó ninguna reacción exotérmica. Solamente se observa una ligera coloración amarilla translúcida en el medio BAM 1 y una coloración verdosa en el medio BAM 2. Según el ensayo BAM 4, se recogieron 3 fracciones de cantidades aproximadamente iguales correspondientes respectivamente a 3 intervalos de temperatura 39-41ºC , 41-41,3ºC y 41,3-44ºC. Ninguna de las tres fracciones reaccionó en el medio de reacción. No se observó ninguna reacción exotérmica sino únicamente una ligera coloración verdosa en la primera fracción.

Ejemplo 3

A partir del TDCE de la sociedad PPG Industries, se prepara una solución de TDCE estabilizada que contiene 530 ppm de óxido de butileno, 200 ppm de diisobutileno, 100 ppm de isopreno, 50 ppm de acetona y 10 ppm de dietilamina.

El pH durante el ensayo de hidrólisis realizado en esta solución permanece constante; el pH inicial es 8,75. Después de 100 horas, es igual a 8,79. Esta solución es más básica que la solución del ejemplo 2. En cuanto al ensayo de rayadura no se observa ninguna reacción; el aluminio no es atacado por la solución en las condiciones del ensayo.

En las condiciones del ensayo BAM, la solución no reacciona en ninguno de los medios de reacción BAM 1, BAM 2 y BAM 3 puesto que no se observó ninguna reacción exotérmica. Solamente se observa una ligera coloración amarilla translúcida en el medio BAM 1 y en el medio BAM 2. Según el ensayo BAM 4, se recogen 3 fracciones de cantidades aproximadamente iguales correspondientes a los 3 intervalos de temperatura 36,5-37,8ºC, 37,8-38ºC y 38-38,2ºC. En ninguna de las fracciones se observa reacción exotérmica ni cambio de coloración.

REIVINDICACIONES

1. Solución estabilizada de trans-1,2-dicloroetileno que comprende como aditivos al menos:
   - un aceptor de ácidos, seleccionado entre epóxidos orgánicos,
   - un captador de radicales, seleccionado entre un alqueno, un heterociclo o un derivado fenólico,
   - una base de Lewis, seleccionada entre un acetal, una cetona, un compuesto nitrogenado, un éster de ácido carboxílico o un éter,
   - y un compuesto con efecto tampón, seleccionado entre N-metilmorfolina, dietilamina y trietilamina.

2. Solución de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el contenido de cada aditivo en la solución estabilizada está comprendido entre 10 y 10.000 ppm, preferiblemente entre 10 y 1000 ppm.

3. Solución de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el contenido total de aditivos es inferior a 50.000 ppm, preferiblemente inferior a 5000 ppm.

4. Solución de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende de 200 ppm a 800 ppm de un aceptor de ácidos, de 100 a 700 ppm de un captador de radicales o de una mezcla de captadores de radicales, de 10 a 100 ppm de una base de Lewis y de 10 a 50 ppm de un compuesto con efecto tampón.

5. Solución de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el epóxido orgánico se selecciona entre óxido de propileno, óxido de butileno o isopropilglicidiléter y es preferiblemente óxido de butileno.

6. Solución de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el alqueno se selecciona entre diisobutileno, amileno, isopreno o α-metilestireno.

7. Solución de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el captador de radicales es un heterociclo seleccionado entre N-metilpirrol, 1,4-dioxano o tetrahidrofurano.

8. Solución de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el captador de radicales es un derivado fenólico seleccionado entre fenol, timol o ionol.

9. Solución de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el acetal es metilal.

10. Solución de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la cetona es acetona o metiletilcetona.

11. Solución de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el compuesto nitrogenado es nitrometano o nitroetano.

12. Solución de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el éster de ácido carboxílico es formiato de metilo, acetato de metilo o acetato de isopropilo.

13. Solución de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la base de Lewis es un éter, preferiblemente terc-butil-metil-éter.

14. Solución de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el compuesto con efecto tampón es N-metilmorfolina.

15. Solución de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque el compuesto con efecto tampón es dietilamina.

16. Solución de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque comprende óxido de butileno, diisobutileno, isopreno, acetona y dietilamina.

17. Solución de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizada porque comprende de 200 a 800 ppm de óxido de butileno, de 100 a 500 ppm de diisobutileno, de 50 a 200 ppm de isopreno, de 10 a 100 ppm de acetona y de 10 a 50 ppm de dietilamina.