

9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9



251636

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA CORRECCION DE DUREZA DE AGUAS", a fa-  
vor de la firma alemana HENKEL & CIE. GmbH., domiciliada en  
DÜSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania), Henkelstrasse, 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento  
para corrección de dureza de aguas.

- Ya han sido hechas diversas proposiciones para la  
elaboración de productos de acilación orgánicos del ácido  
fosforoso, o de sus derivados. Así, por ejemplo, es conoci-  
do, transponer para esta finalidad cloruro de acetilo y áci-  
do fosforoso, eventualmente en presencia de anhídrido acéti-  
co. Otra modalidad operatoria, con la cual son obtenidos é-  
teres ácidos de ácidos acilfosfónicos, consiste en llevar a  
reacción halogenuros de ácido carboxílico con dialkylfosfi-
5.  
10.



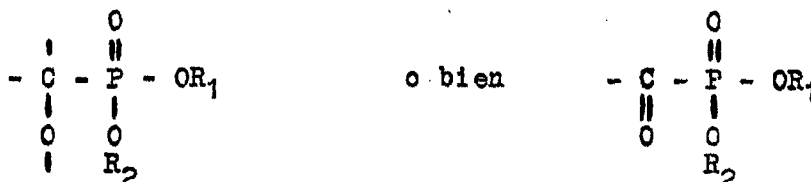
251636

tos a temperatura aumentada.

Transposiciones de esta índole están descritas, por ejemplo en :

5. BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie, 4<sup>a</sup> edición, Tomo 2, página 171, párrafo 4 hasta página 172, párrafo 1;  
 Journal of the American Chemical Society, Tomo 34, páginas 492-499;  
 Journal of Organic Chemistry (23) 1958, páginas 830-831;  
 Deutsche Auslegeschrift 1 010 965.

10. Con las transposiciones de esta naturaleza son obtenidos, no sólo productos puros, sino también a menudo mezclas.  
 Según lo que resulta de las investigaciones efectuadas hasta el presente, los productos de acilación presentan todos el grupo característico



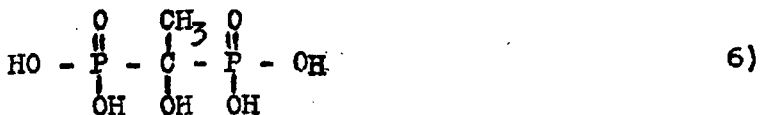
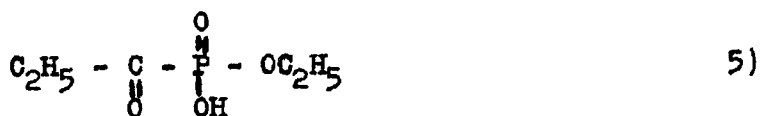
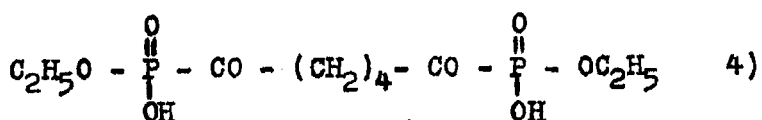
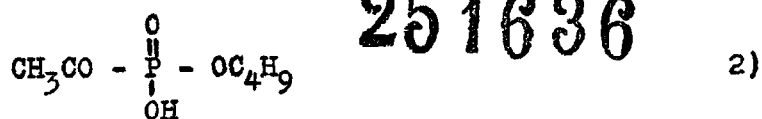
15. a cuyo efecto R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> respectivamente representan un átomo de hidrógeno, o bien asimismo un radical hidrocarburo. Al efecto, con frecuencia el enlace de oxígeno-carbono está presente en forma de un enlace -C=O.

20. De los productos, cuya constitución ha sido establecida, han de indicarse los de las fórmulas siguientes





251636

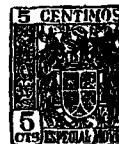


En lugar de los ésteres también son apropiados los ácidos libres que pueden ser preparados mediante saponificación.

5. Los productos de acilación orgánicos del ácido fosforoso, o de sus derivados, no obstante, hasta el presente no han encontrado aplicación en la práctica.

10. Ahora bien, se ha encontrado que los compuestos antes indicados pueden ser aplicados eminentemente como formadores de complejos para los iones metálicos, particularmente iones metálicos polivalentes. Así, por ejemplo resultan apropiados para fijar los iones cálcicos en grado considerable, pudiendo ser aplicados por esta razón especialmente pa-

251636



- ra procesos de descalcificado del agua. Con tal aplicación, por lo demás, no es necesario operar con cantidades estequiométricas, sino se puede retardar notablemente las precipitaciones de calcita también por aplicación de cantidades infra estequiométricas. Lo que según el compuesto que llega a aplicación ha de ser considerado como cantidad estequiométrica puede ser determinado fácilmente mediante un simple ensayo.
5. Al efecto resultan para la práctica algunas aplicaciones ulteriores, así por ejemplo la desincrustación de tejidos en los que se han depositado sales alcalinotérreas, y la disminución del enriquecimiento de ceniza en tejidos que hayan sido tratados con productos de lavar que contienen jabón o pirofosfato; además en los procesos de limpieza, como por ejemplo el lavado de botellas, a cuyo efecto mediante
10. adición de cantidades infraestequiométricas es evitada la precipitación de calcita. Del poder de la formación de complejos se puede hacer uso ventajosamente, asimismo, en sistemas, en los cuales los iones de cobre producen una influencia no deseada. Aquí se puede indicar, como ejemplo, la evi-
15. tación de la descomposición de percompuestos y de productos que contienen hipoclorito. Los referidos compuestos, además están adecuados como adición a baños tintóreos de productos textiles, para la fijación compleja de iones metálicos que forman matices de color no deseados.
20. El poder de la formación de complejos puede ser utilizada, finalmente, para alimentar a las plantas los llamados elementos de vestigio.
25. Los compuestos antes indicados también están apropiados para llevar a cabo determinaciones por análisis volumétrico, particularmente las llamadas complejométricas. Al
- 30.



251636

efecto entran en consideración, particularmente, las determinaciones de iones de magnesio, calcio, zinc, cobre e hierro.

- La aptitud de formación de complejos sorprendentemente intensa de estos compuestos se desprende también del hecho de que en ciertas concentraciones no se presenta la reacción al azul de Prusia, característica por lo demás para los iones de hierro trivalente. Lo mismo es aplicable con respecto al viraje a rojo conocido que es observado con adición de sulfocianuro a soluciones que contienen hierro trivalente.
5. También es suprimida la formación de los complejos de tetramina de cobre y hexamina de níquel de coloración azul con presencia de los compuestos de fósforo mencionados.
- 10.

- Por consiguiente se pueden aprovechar estas propiedades de modo ventajoso, para impedir el depósito de compuestos de hierro particularmente de hidróxido de hierro sobre tejidos, o al lavar botellas.
- 15.

- Los productos de acilación orgánicos del ácido fosforoso o de sus derivados que se aplican según el invento, pueden ser aplicados en solución tanto ácida, neutra, como asimismo alcalina.
- 20.

Sin que el objeto de la solicitud quede limitado a ellos, el mismo es dilucidado otra vez por los ejemplos siguientes.

E J E M P L O 1

25. El poder fijador del calcio de productos de acilación orgánicos del ácido fosforoso, o de sus derivados, puede ser demostrado por la influencia del poder productos de espuma de soluciones jabonosas en agua dura.

- Para este efecto se prepara, primero, soluciones a base de 20 cc de agua de 20<sup>o</sup> dureza Härte y 2 gotas de solución ja
- 30.



251636

bonosa según Boutron y Boudet. Al efecto se adicionan ulteriormente cada vez 5 cc de solución de bórax al 1%.

Las soluciones de prueba que pueden ser preparadas de este modo no forman al sacudir ninguna espuma. No obstante, se forma espuma, si a ello se añade una solución acuosa que contiene productos de acilación orgánicos del ácido fosforoso, o de sus derivados.

La concentración de dicha solución es seleccionada de modo que aritméticamente contiene 0,4 g de  $P_2O_5$  en 100 g de  $H_2O$ . En la cantidad pesada seleccionada, la cantidad de cc de solución gastada indica inmediatamente el título de cal. Este, como se sabe, es definido por las cantidades de  $P_2O_5$  en gramos que están aptas para fijar 1 g de  $CaO$ . Si la totalidad de  $CaO$  está fijada, entonces ya no están presentes jabones de cal insolubles y al sacudir enérgicamente se forma un espuma estable.

En tanto que con los productos de acilación utilizados se trate de ácidos libres, es adicionada a la solución aún una cantidad suficiente para la neutralización de bicarbonato sódico.

Producto de acilación Nº	cc de solución = título de cal	condición de la solución
1	3	clara
2	3	ligeramente opaca
3	1	clara
4	1	clara
5	2	clara
7	4,5	clara

251636



- Los productos de acilación 1-5 corresponden a los compuestos antes indicados bajo la misma cifra. El producto de acilación 7 es preparado por transposición de ácido fosforoso con cloruro de acetilo en presencia de anhídrido acético (Am.Soc. 34 (1912) 496).
5. Si se lleva a cabo los mismos ensayos en solución de sosa alcalina, adicionando en vez de la solución de bórax a 1% 500 mg de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a la solución jabonosa anterior, entonces se obtiene con los productos 1-5 después de la adición de aproximadamente 2 cc una espuma estable. Con el producto 7 al efecto se necesitan unos 3,5 cc. Si se utiliza un producto de acilación como ha sido denotado antes con la cifra 6, entonces se obtiene igualmente una solución bien espumante después de la adición de 2 cc.
10. Se llega al mismo resultado, si en lugar de ello se utiliza un producto de acilación que ha sido preparado a base de anhídrido acético y ácido fosforoso.
15. EJEMPLO 2
20. 5 cc de agua de 20° de dureza Härte son mezclados con 1 cc de solución de sosa al 2%. Prácticamente, se presenta en el acto una precipitación cristalina de carbonato cálcico. Si, en cambio, se mezclan 5 cc de agua de 20° de dureza Härte con 0,15 mg de un producto de acilación que ha sido obtenido por transposición de ácido fosforoso con cloruro de acetilo en presencia de anhídrido acético, entonces se origina solamente al cabo de dos minutos un enturbiamiento del todo débil que va aumentando poco a poco. Con adición de una cantidad algo mayor, aunque siempre todavía infraestequiométrica del producto de acilación, se puede evitar para varias horas la precipitación del carbonato cálcico.
- 25.
- 30.



251636

EJEMPLO 3

- A soluciones que contienen los iones metálicos citados en la tabla indicada a continuación son adicionadas continuamente en menores cantidades productos de acilación del ácido fosforoso en forma de una solución. Al efecto se determina el punto, en el cual los iones metálicos polivalentes estén totalmente fijados en virtud de dicha adición. Para determinar este punto se utiliza como colorante Eriochrom schwarz T y se opera a un pH de 10. Esta determinación puede ser aplicada por ejemplo con magnesio, calcio y zinc. Con iones de cobre bivalentes ha sido utilizado en vez del Eriochrom schwarz T Murexid (al pH = 8), mientras que con el hierro trivalente ha sido efectuada la determinación en solución clorhídrica contra sulfocianuro.
15. La siguiente tabla reproduce el consumo respectivo, calculado en átomos-gramo de fósforo por átomo-gramo de metal, con dichas titulaciones. En los ensayos ha sido utilizado el mismo producto de acilación del ácido fosforoso como en el ejemplo 2.

Iones metálicos	Gasto en átomos-gramo de P/átomo-gramo de metal
Mg <sup>2+</sup>	2,7
Ca <sup>2+</sup>	1,9
Zn <sup>2+</sup>	2,5
Cu <sup>2+</sup>	2,5
Fe <sup>3+</sup>	2,0

20. EJEMPLO 4

La aptitud de formar complejos frente a hierro en so



lución alcalina en comparación con el tetraacetato de etilen diamina resulta de las tablas siguientes. Al efecto se ha aplicado el siguiente método de ensayo :

5. Cada vez 10 cc de una solución de  $\text{FeCl}_3$  0,01-molar son mezclados con 15 cc de una solución que contiene 5  $\mu\text{moles}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . A estas soluciones son adicionadas cantidades crecientes de los complejadores indicados en las tablas.

T A B L A 1  
(Tetraacetato de etilendiamina)

$\mu\text{moles AeDTA}$	Precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$
0,1	+
0,5	+
1	vestigios

T A B L A 2  
(Producto de acilación No 7)

átomos-mg de P	Precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$
0	+
0,06	+
0,1	enturbiamiento coloidal débil
0,2	ninguno
0,5	ninguno
1	ninguno

T A B L A 3  
(Producto de acilación No 6)

átomos-mg	Precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$
0,03	ligero enturbiamiento, en caliente precipitación
0,06	ligero enturbiamiento, en caliente ninguno
0,1	ligero enturbiamiento, en caliente ninguno

251636



0,2	ninguno
0,4	ninguno
1,0	ninguno

---

- La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.
- 5.

= . =

#### N O T A

- Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad alemana No H 34 268 IVA/12g, del 6 septiembre 1.958 :
- 10.

1. Procedimiento para corrección de dureza de aguas, que se caracteriza por emplear productos de acilación orgánicos del ácido fosforoso o de sus derivados, como complejadores para iones metálicos.

- 15.
2. Procedimiento, según la anterior reivindicación, que se caracteriza por emplear productos de acilación orgánicos del ácido fosforoso, o de sus derivados, como complejadores para iones metálicos bi- y trivalentes.

- 20.
3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza por emplear productos de acilación orgánicos del ácido fosforoso en cantidades infraestequiométricas,

251636



referidas a los iones metálicos, como complejadores para los mismos.

4. Procedimiento para corrección de dureza de aguas. Según se describe y reivindica en la presente memoria,
5. que consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 de agosto de 1.959.

HENKEL & CIE. GmbH.

p. a. **PAUME ISERN**

tr : jpt  
G/.ag.