

SECCION TECNICA	
* PATENTACION I.P.C.	
CLASE	B 08 / C 07
SUBCLASE	B / F

370329

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
JOH. A. BENCKISER GmbH., CHEMISCHE FABRIK,
de nacionalidad alemana, domiciliada en
Ludwigshafen/Rhein, Jägerstrasse 30 (ALE
MANIA); por: "PROCEDIMIENTO PARA EVITAR
SEDIMENTACIONES PETRIFICANTES EN SISTEMAS
ACUOSOS".

-----ooo000ooo-----

El objeto del presente invento es un procedimien-
to para evitar sedimentaciones petrificantes en sistemas -
acuosos, con ayuda de ácidos aminoalcoholenfosfónicos y com-
puestos poliméricos en pequeñas cantidades.

5

Para evitar sedimentaciones petrificantes en sis-
temas acuosos se emplean hoy día especialmente polifosfatos,
en un grado extenso. Los polifosfatos son utilizados princi-
palmente porque ya actúan en cantidades inferiores a la este-
quiométrica, las denominadas cantidades de inoculación, y
son relativamente baratos. Sin embargo, es conocido que los
polifosfatos, en ciertas circunstancias, pueden hidrolizar-

10



se en soluciones acuosas, con lo cual el consumo de polifosfatos es a veces relativamente alto y la actividad frecuentemente ya no es satisfactoria.

5 En calidad de agentes formadores de complejos, que son ilimitadamente estables en solución acuosa y que también en cantidades inferiores a la estequiométrica evitan sedimentaciones petrificantes, los ácidos aminoalcoholenfosfónicos han alcanzado en los últimos años una importancia cada vez mayor. Estos son empleados a causa de su estabilidad frente a la hidrólisis, sobre todo en sistemas acuosos. Así, pueden ser añadidos por ejemplo a soluciones de limpieza líquidas y son estables durante largo tiempo en estas soluciones bajo las más diferentes condiciones de almacenamiento. Sin embargo, los ácidos fosfónicos poseen la desventaja de que son relativamente caros con relación a los polifosfatos, debido a los materiales de partida, de por sí ya muy costosos. Además, es sabido que ciertos compuestos de poli ácido acrílico impiden parcialmente o incluso totalmente la deposición de sedimentaciones petrificantes según las cantidades en que se empleen para ello. Con el fin de mantener totalmente en solución la dureza del agua durante un largo espacio de tiempo, se debían añadir sin embargo, de acuerdo con las experiencias conocidas hasta ahora, cantidades tan grandes de polímeros, que esto resultaba antieconómico.

25 Se ha encontrado ahora que se logra un efecto sinérgico, que va mucho más allá de la acción de las sustancias individuales, si se emplea una mezcla a base de a) áci



Ejemplos de ácidos aminoalcoholenfosfónicos son ácido amino-tris(metilenfosfónico), ácido dietiléntriaminopentametenfosfónico, ácido propiléndiaminotetrametilenfosfónico, ácido etiléndiaminotetrametilenfosfónico, ácido 1,2-ciclohexanodiaminotetrametilenfosfónico, ácido 1-aminometilciclopentilamino-(2)-tetrametilenfosfónico, y otros. Compuestos poliméricos apropiados son los que se obtienen por polimerización de ácido acrílico o ácido metacrílico o por copolimerización de estos monómeros entre si o con otros compuestos insaturados, tales como ácido crotonico, ácido maleico o su anhídrido, ácido vinilsulfónico, acetato de vinilo, etilvinil éter, amida de ácido acrílico, éster etílico de ácido acrílico, nitrilo del ácido metacrílico y otros.

La acción sinérgica de los productos del invento a base de ácido aminoalcoholenfosfónico y compuesto polimérico se muestra con ayuda de los ejemplos reunidos en las siguientes tablas. Se determinó para ello la acción de inoculación de la combinación, en comparación con la acción de inoculación de los componentes individuales.

Para determinar la acción de inoculación, en un vaso de precipitación de vidrio de 1000 ml se disolvió una cantidad determinada (mg) de la sustancia o mezcla de sustancias que habían de ser ensayadas en 1 litro de agua de aproximadamente 15° hidrotimétricos, y se añadieron 12 g de sosa caustica. El vaso de precipitación fué cubierto con un vidrio de reloj y fué dejado reposar a la temperatura ambiente o a 40°C. Se ensayó entonces si sobre la varilla de vidrio o sobre las paredes del vaso de precipitación se habían depositado cristales.



El compuesto polimérico fué empleado en cada caso en solución acuosa del 5 al 30%, en cantidad correspondiente:

TABLA I
=====

Acción de inoculación de los ácidos aminoalcoholénfosfónicos (com-
5 ponente a)

	Componente a	Cantidad mg	D í a s			
			2	4	6	8
10	I Acido amino-tris(metilénfosfóni- co)	2,5 mg	-	-	-	-
	II Acido dietiléntriaminopentameti- lénfosfónico.	1,25 mg 2,5 mg	- 0	- 0	-	-
	III Acido etilendiaminotetrametilén- fosfónico.	2,5 mg	0	-	-	-
15	IV Acido ciclohexandiaminotetrame- tilénfosfónico.	2,5 mg	-	-	-	-
	V Acido 1,2-propiléndiaminotetra- metilénfosfónico.	2,5 mg	-	-	-	-

0 = ningún depósito sobre la varilla de vidrio ni sobre las
20 paredes del vaso de precipitación.



7 AG

TABLA II

Acción de inoculación de los polímeros b)

5	Componente b	Cantidad mg	D í a s				
			2	4	6	8	10
	I Acido poliacrílico	12,5	-	-	-	-	-
	II Copolímero de ácido acrílico y éster vinílico, en la proporción = 2:1.	12,5	-	-	-	-	-
10	III Copolímero de ácido acrílico y anhí- drido de ácido maleico en la propo- ción 2:1.	17,5	-	-	-	-	-
	IV Copolímero de ácido acrílico y áci- do vinilsulfónico en la proporción 2:1.	12,5	-	-	-	-	-
15	V Copolímero de ácido acrílico y ace- tato de vinilo en la proporción 2:1.	12,5	0	0	-	-	-
20	VI Copolímero de ácido acrílico y - acetato de vinilo y anhídrido de ácido maleico en la proporción - 1:1:1.	12,5	-	-	-	-	-
	VII Copolímero de ácido acrílico y és- ter etílico del ácido acrílico en la proporción = 5:1.	12,5	-	-	-	-	-
25	VIII Copolímero de ácido acrílico y acrí- lamida en la proporción = 2:1.	12,5 25,0	-	-	-	-	-
	IX Copolímero de ácido acrílico y acrí- lamida en la proporción 5:1	17,5	-	-	-	-	-
30	X Copolímero de ácido acrílico y acrí- lamida en la proporción = 1:1	12,5	-	-	-	-	-
	XI Copolímero de ácido acrílico y acrí- lamida en la proporción 1:5	12,5	-	-	-	-	-
	XII Poli(ácido metacrílico)	12,5	0	-	-	-	-
35	XIII Copolímero de ácido acrílico y áci- do metacrílico en la proporción = 5:1	12,5	-	-	-	-	-
	XIV Copolímero de ácido acrílico y áci- do metacrílico en la proporción = 2:1	12,5	-	-	-	-	-

40 0 = Ningún depósito sobre la varilla de vidrio ni sobre las pa-
redes del vaso de precipitación.



TABLA III

Acción de inoculación de la combinación a + b de acuerdo con el invento

	Mezcla a + b	Cantidad de a, mg	Cantidad de b, mg	D í a s										
				2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	
5	a I + b I	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
	a I + b VIII	2,5	22,5	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
	a II + b I	1,25	11,25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	a II + b I	1,25	22,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	a II + b I	0,65	11,25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	a II + b III	2,5	15	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-
	a II + b IV	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-
	a II + b V	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 ⁺
	a II + b VI	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
	a II + b VII	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
15	a II + b VIII	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
	a II + b XIII	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
	a III + b II	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	a III + b IV	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	a III + b VI	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-
20	a III + b X	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-
	a III + b XI	2,5	10	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
	a IV + b I	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	a IV + b V	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
	a IV + b XII	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
25	a IV + b XIV	1,25	11,25	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
	a V + b I	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
	a V + b IV	2,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
	a V + b V	2,5	10	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
	a V + b IX	2,5	15	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-

30

+ = después de 4 semanas, todavía buena.

0 = ningún depósito sobre la varilla de vidrio ni sobre las paredes del vaso de precipitación.



TABLA IV

Acción de inoculación a 40°C.

	Sustancia	Cantidad de a, mg	Cantidad de b, mg	D í a s				
				2	4	6	8	10
5	aI	2,5	-	-	-	-	-	-
	b I	-	12,5	-	-	-	-	-
	a I + b I	2,5	10	0	0	0	-	-
	a II	2,5	-	-	-	-	-	-
	b IV	-	12,5	-	-	-	-	-
10	a II + b IV	2,5	10	0	0	0	0	0
	a III	2,5	-	-	-	-	-	-
	a III + b I	2,5	10	0	0	0	0	0

0 = Ningún depósito sobre la varilla de vidrio ni sobre las
15 paredes del vaso de precipitación.

Evidentemente, los productos indicados en las tablas
precedentes muestran también en el valor de pH propio del agua
un efecto estabilizador igualmente bueno. Por lo tanto, se tra-
bajó en el margen alcalino con el fin de mostrar la acción esta-
20 bilizadora ventajosa de la combinación según el invento en di-
cho medio, tal como es necesario en muchísimos procesos de lim-
pieza.

Tal como lo muestran los ejemplos indicados, la combi-
nación de acuerdo con el invento muestra una mejor actividad que
25 los componentes individuales solos, y es también esencialmente
mejor que lo que corresponde a la acción aditiva de los componen-
tes individuales.



Las combinaciones de acuerdo con el invento pueden ser utilizadas en unión con los agentes de limpieza usuales, especialmente pueden ser añadidas a soluciones de limpieza - ácidas o alcalinas. Es especialmente ventajoso el empleo de las combinaciones por ejemplo en máquinas lavadoras de botellas que trabajan automáticamente o en la limpieza de depósitos y de contenedores. En este caso, especialmente en el enjuagado ulterior con agua, es decir en la etapa del proceso de limpieza en la cual solo están presentes todavía cantidades muy pequeñas del agente de limpieza, que son diluidas con mucha cantidad de agua y son eliminadas por enjuagado, aparece con facilidad una sedimentación petrificante. Esta sedimentación petrificante es evitada con cantidades pequeñísimas (cantidades de inoculación) de la combinación estabilizadora de la dureza según el invento, que están presentes en la solución de enjuagado ulterior fuertemente diluida. En los casos en los cuales sea necesario, puede tener lugar una pequeña adición dosificada ulterior en las zonas especialmente expuestas a la sedimentación petrificante.

Agentes de limpieza apropiados pueden poseer por ejemplo la siguiente composición:

EJEMPLO 1:

40% de éster alcohólico de ácido monofosfórico ácido con C₂ a C₃, 20% de la combinación de acuerdo con el invento, 10% de agente antiespumante y el resto agua.

0,2% de esta mezcla son disueltos en lejía de sosa

- 7 AGO.



al 1%. La solución de limpieza puede ser utilizada para el lavado de botellas.

EJEMPLO 2:

5 70% de solución al 67% de ácido glucónico, 20% de la combinación de acuerdo con el invento y el resto agua.

0,2% de esta mezcla son disueltos en lejía de sosa al 1% y la solución puede ser utilizada para el lavado de botellas.

EJEMPLO 3:

10 35% de silicato de sodio, 3% de la combinación de acuerdo con el invento, 20% de carbonato de sodio, 17% de sosa caustica, 5% de agente humectante, 10% de sulfato de sodio y 10% de monofosfato trisódico.

15 Soluciones acuosas al 1% de la mezcla pueden ser empleadas para la limpieza de marmitas o frascos para leche.

N O T A

=====

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

20 1.- Procedimiento para evitar sedimentaciones petrificantes en sistemas acuosas con ayuda de ácidos aminoalcoholes fosfónicos y compuestos poliméricos en pequeñas cantidades, caracterizado porque se emplea una mezcla que consiste en a) ácido aminoalcoholesfosfónico y b) un compuesto polimérico a base de ácido acrílico o ácido metacrílico o copolímeros de los monómeros entre si o con otros compuestos insaturados, en una propor-



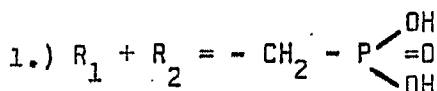
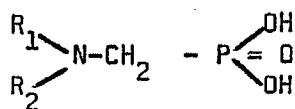
7 AGO. 1963

ción ponderal de a:b de 1:1 a 1:50, preferiblemente de 1:4 a 1:20, en cantidades inferiores a la estequiométrica, referidas a los agentes formadores de dureza.

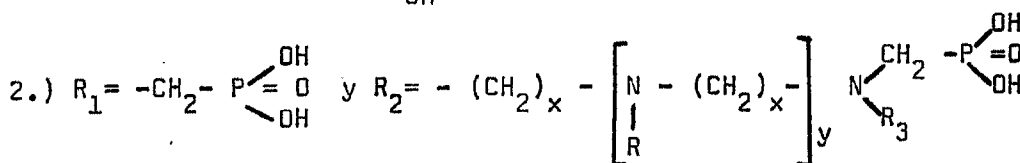
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean cantidades hasta de 500 mg/litro de agua, preferiblemente 10 a 30 mg/litro de agua.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utilizan ácidos aminoalcoholesfosfónicos de la fórmula general

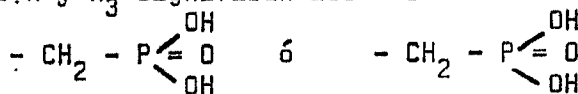
10



15

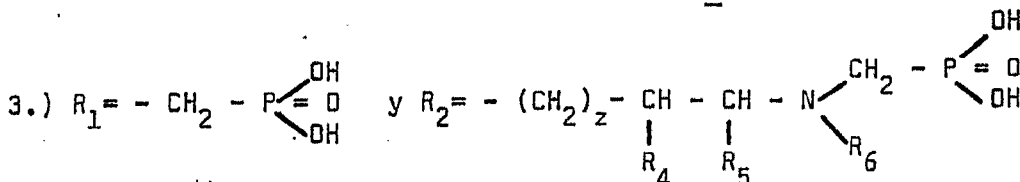


en que R y R₃ significan los dos:



y H, o los dos significan H; x = 2-3. e y = 0-4.

20



en que R₄ = H y R₅ es un grupo alcohol o (R₄ + R₅) es un grupo alcoholeno, z = 0 ó 1, y R₆ = H ó -CH₂ PO₃H₂.

25

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utilizan copolímeros de ácido acrí



5 lico o ácido metacrílico con compuestos insaturados, tales como por ejemplo ácido crotonico, ácido maleico o su anhídrido, ácido vinilsulfónico, acetato de vinilo, etilenvinil éter, amida de ácido acrílico, ester etílico del ácido acrílico, nitrilo del ácido metacrílico.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla a)+b) se emplea juntamente con soluciones para limpieza.

10 6.- "PROCEDIMIENTO PARA EVITAR SEDIMENTACIONES PE-TRIFICANTES EN SISTEMAS ACUOSOS".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 7 AGO. 1969

J. J. J.