

11673


P. 45.016

El
9112 AC
"Komplexbiläner"

380899

380899

Memoria descriptiva

21 JUL CACION CLASE 08 RUBRICA F	
---	---

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT
VORMALS ROESSLER

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA FIJAR IONES METALICOS EN COMPLEJOS
DE IONES METALICOS" (Clase Internacional C08f, C09k)

14.7.70



El invento concierne a polímeros que pueden ser utilizados en calidad de agentes formadores de complejos.

Los agentes formadores de complejos son conocidos desde hace mucho tiempo en gran número. La mayor parte de las veces se trata de compuestos que contienen nitrógeno, fósforo o azufre. Ejemplos de agentes formadores de complejos inorgánicos son boratos, fosfatos, silicatos y similares. Representantes conocidos de agentes formadores de complejos orgánicos son compuestos tales como ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetra-acético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido N-oxetil-etilendiaminotriacético, ácido polialcohilén-poliamino-N-policarboxílico, ácidos difosfónicos y polifosfónicos. Tales agentes formadores de complejos se utilizan por ejemplo, en grandes cantidades, en agentes de enjuagado, de lavado, auxiliares de lavado y de limpieza así como en el blanqueo de madera y de productos textiles. Sin embargo, su utilización lleva aparejada frecuentemente ciertas desventajas. Por ejemplo, con los compuestos que contienen nitrógeno, fósforo o azufre aparecen dificultades, dado que su utilización conduce a un crecimiento incontrolado de algas en las aguas residuales. Además en el caso de los polifosfatos existe una tendencia a la hidrólisis para formar compuestos con una pequeña capacidad de formación de complejos, lo cual conduce a precipitados indeseables. Finalmente, se puede observar también en muchos casos un efecto corrosivo sobre metales, por ejemplo aluminio. Además, existen límites a la aptitud de estos compuestos para ser utilizados, debidos a la índole y la intensidad de su capacidad aglutinante. (Chem. Ind. XX. Sept. 1968, página 608).

380899

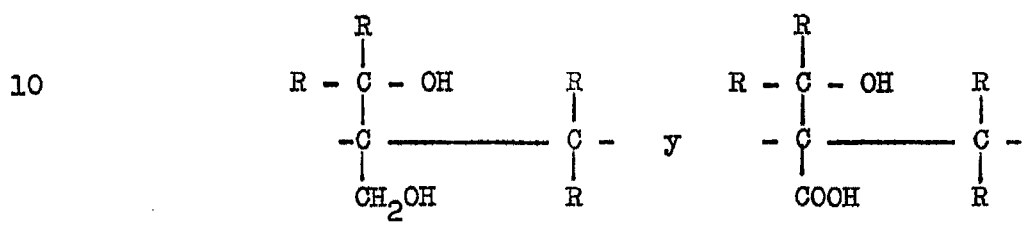
41-8-73

2, III



Es sabido además que también el ácido cítrico es capaz de formar complejos con iones calcio (Gmelin, Parte B, entrega 3, página 1402). Sin embargo, este compuesto no ha encontrado utilización técnica.

5 Se han conocido además agentes auxiliares textiles, que son homopolímeros o copolímeros de aldehidos insaturados, por ejemplo de acroleína, y que tienen varias veces las unidades de las fórmulas generales



15 En efecto tales polímeros son capaces, en principio, de formar quelatos con algunos iones metálicos, pero hasta ahora no pudieron encontrar tampoco ningún acceso a la técnica, dado que no muestran ningún efecto utilizable en la práctica (memoria de patente belga 611.797). Los correspondientes complejos tienen sólo una estabilidad muy pequeña y su solubilidad no siempre es satisfactoria.

20 Objeto del invento es la utilización de determinados oxiácidos carboxílicos polímeros o de sus sales en calidad de agentes formadores de complejos en el sentido más amplio, no apareciendo las desventajas arriba citadas, o apareciendo solo en grado fuertemente reducido. En calidad de formadores de complejos se debe entender dentro del marco de este invento también el efecto de intercambio de iones-polielectrolitos puramente electrostático, análogo al de intercambiadores de iones (G. Jander y H. Wendt, Lehrbuch der analyt. und präp. anorg. Chemie, 3ª edición, páginas 25 23 hasta 29; Journal of Phys. Chem. 58 (1954) 1128).

14.7.70

21 JUL 68



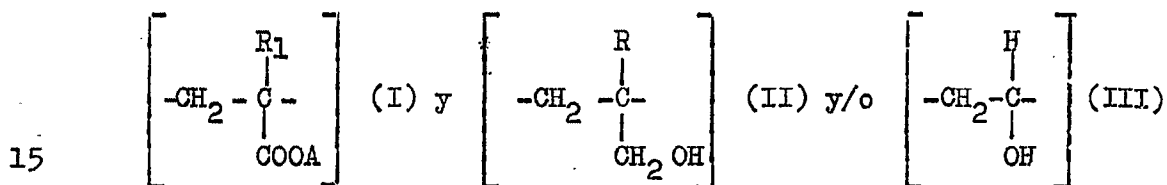
De acuerdo con el invento, se utilizan, en calidad de agentes formadores de complejos, polímeros que contienen predominantemente enlaces C-C en la cadena principal, de cadena recta o reticulados, que tienen grupos carboxilo o carboxilato e hidroxilo, cuya proporción de grupos carboxilo o carboxilato a grupos hidroxilo es al menos de 0,5, y especialmente se encuentra entre 1,5 y 16, preferiblemente entre 2 y 9, y cuyo grado de polimerización mínimo es de 3, especialmente de 3 hasta 5000, preferiblemente de 3 hasta 600.

Estos polímeros pueden tener eventualmente también en cantidades secundarias grupos vinilo o carbonilo en posición lateral, los cuales sin embargo carecen de importancia para la actividad en calidad de agentes formadores de complejos. Los polímeros pueden ser preparados por ejemplo de manera de por sí conocida por copolimerización de acroleína; ácido acrílico o ácidos acrílicos sustituidos, en presencia de catalizadores de radicales o de catalizadores Redox, y por subsiguiente reacción de acuerdo con Cannizzaro. Se pueden obtener también por ejemplo por copolimerización de ácidos acrílicos eventualmente sustituidos con alcohol alílico, por saponificación de copolímeros de los ésteres de ácido acrílico y ésteres de alcohol vinílico o de sus derivados, tales como acrilonitrilo. Además, pueden ser preparados por oxidación de copolímeros de acroleína con alcohol alílico o sus derivados o con derivados de alcohol vinílico. También se consideran para su preparación una ciclopimerización de acrilato de alilo o una ciclo-copolimerización de acrilato de alilo con ácidos acrílicos, con simultánea saponificación, así como una oxida-

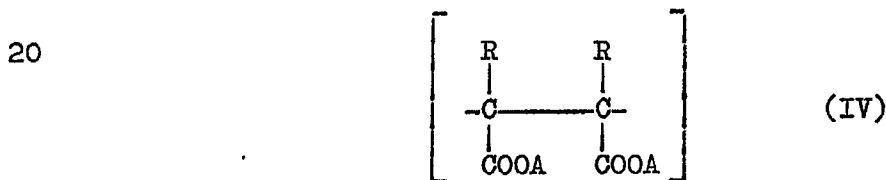


ción de homopolímeros o copolímeros de poliacroleína. En calidad de métodos de polimerización son apropiados en principio todos los procedimientos, tales como polimerización por precipitación, en sustancia o en solución.

5 De acuerdo con el invento se prefieren sin embargo los polímeros que tienen grupos carboxilo o carboxilato y grupos hidroxilo así como eventualmente, en número secundario, grupos vinilo o carbonilo en posición lateral, son de cadena recta o reticulados, en la cadena principal contienen predominantemente enlaces C-C, y están constituidos predominantemente por unidades de las fórmulas generales:



en calidad de componentes principales y tienen eventualmente junto a ellos, en número secundario, también unidades de la fórmula general



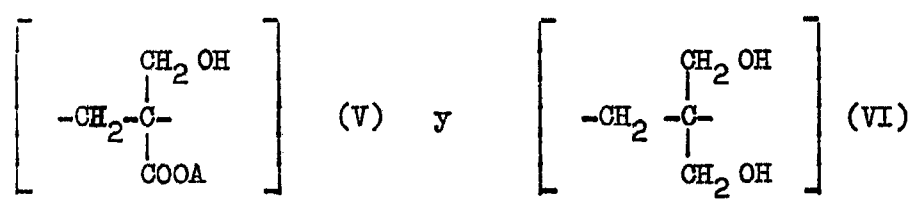
25 en la que A representa hidrógeno, una valencia de un metal monovalente o polivalente, especialmente un metal alcalino, preferiblemente sodio, o amonio; R y R¹ son iguales o diferentes y significan un grupo alcohol con 1 hasta 6 átomos de carbono, especialmente un grupo metilo o preferiblemente un átomo de hidrógeno y R¹ representa además un átomo de halógeno, especialmente un átomo de cloro, pudiendo estar

30 dispuestas las unidades (I), (II), (III) y (IV) en cualquier

orden de sucesión y correspondiendo la frecuencia media de estas unidades en el polímero, incluso en ausencia de una o varias de estas unidades, a una proporción de grupos carboxilo o carboxilato a grupos hidroxilo que se encuentra por encima de 0,5, especialmente entre 1,1 y 16, preferiblemente entre 2 y 9, y que tienen un grado de polimerización mínimo de 3, especialmente de 3 hasta 5000, preferiblemente de 3 hasta 600.

También estos polímeros se pueden obtener de acuerdo con los métodos arriba descritos.

Preferiblemente se pueden preparar, sin embargo, de manera de por si conocida, por una polimerización oxidativa de acroleína y subsiguiente tratamiento del polímero con una base fuerte, especialmente un hidróxido alcalino, de acuerdo con Cannizzaro. El tratamiento con la base fuerte puede tener lugar también, de acuerdo con una variante menos preferida, con simultánea condensación con formaldehído. Se obtienen entonces polímeros que adicionalmente tienen, en cantidades secundarias, unidades de las fórmulas generales:



En cualquier caso, se deben escoger no obstante las condiciones de polimerización y de reacción, y especialmente las cantidades del agente oxidante, de tal modo que se mantengan la proporción necesaria de grupos carboxilo o carboxilato a los grupos hidroxilo en el producto final y el grado de polimerización mínimo de 3, es decir debe estar presen-

te al mismo tiempo un número correspondiente de unidades (I) o de unidades (I) y (IV).

5 En calidad de agentes oxidantes se consideran en este caso peróxidos o per-ácidos. Sin embargo, preferiblemente se utiliza H_2O_2 . La proporción de los grupos carboxilo a los grupos carbonilo puede ajustarse en la polimerización oxidativa mediante la proporción de la cantidad de agente oxidante a la cantidad de acroleína. Cuanto mayor es esta proporción, tanto mayor es el número de los grupos carboxilo presentes en el polímero y a la inversa. Como el compuesto peroxídico actúa al mismo tiempo como agente regulador, el grado de polimerización es influido también por las cantidades en las que este es empleado. Con cantidad creciente de agente oxidante disminuye el grado de polimerización y a la inversa. Por ejemplo, con una proporción de H_2O_2 a acroleína de 1:1 se obtiene un grado de polimerización medio de 3,2 y una proporción de $COOH/C = 0$ de 5:1. Por el contrario, si bajo condiciones por lo demás iguales se utiliza una proporción cuantitativa de H_2O_2 a acroleína de 0,7 :1, estos valores numéricos cambian a 13 y 3,2 : 1.

25 La polimerización oxidativa de la acroleína puede llevarse a cabo también en presencia de otros monómeros copolimerizables en cantidades prácticamente cualesquiera. La utilización de ácido acrílico en calidad de comonómero es especialmente ventajosa, ya que mediante su presencia se puede influir directamente sobre el contenido de grupos carboxilo en el polímero. Además, mediante el contenido de ácido acrílico en la mezcla de partida se influye sobre el grado de polimerización en el sentido de que éste aumenta

14.7.70

21 JUL



al aumentar el contenido de ácido acrílico.

Ejemplos de otros monómeros copolimerizables son: ácidos alcohol-acrílicos, ácidos halogenoacrílicos, ácidos policarboxílicos insaturados, especialmente ácido maleico y sus derivados, tales como ésteres y nitrilos, además derivados de alcohol vinílico, alcoholes alílicos y derivados de alcohol alílico, etc.

La homopolimerización o copolimerización de la acroleína puede llevarse a cabo, dependiendo del contenido deseado de grupos carboxilo en el polímero, tanto en forma de polimerización en solución como también en forma de polimerización con precipitación, preferiblemente en medio acuoso. Cuando se utilizan compuestos peroxídicos en calidad de agente oxidante, se aconseja disponer previamente éstos, y eventualmente el comonómero o una parte de éste, en solución o suspensión acuosa, y añadir la acroleína eventualmente junto con el comonómero restante, ventajosamente a temperatura elevada, de aproximadamente 50 hasta 100°C. En el caso de una polimerización en solución, los polímeros obtenidos pueden ser utilizados directamente para la ulterior reacción eventualmente después de concentrar la solución. En este caso es frecuentemente favorable destruir las cantidades de agente oxidante eventualmente todavía presentes en la solución, por ejemplo por adición de pequeñas cantidades de MnO_2 o de carbón activo. Sin embargo, también es posible precipitar desde la mezcla de reacción los polímeros en solución con ayuda de un ácido diluido, por ejemplo ácido clorhídrico. Los monómeros residuales pueden ser recuperados directamente desde la mezcla de reacción, por ejemplo por destilación. En este caso el residuo de destilación



lo constituye una solución acuosa muy concentrada del polí-
mero, que puede ser conducida directamente a la ulterior
reacción. Sin embargo, se puede llevar a cabo también la
destilación hasta sequedad y se obtiene el polímero puro en
5 forma sólida. En la realización de una polimerización con
precipitación, los polímeros pueden ser separados con faci-
lidad por filtración. Los monómeros residuales están pre-
sentes entonces en el filtrado y pueden ser utilizados ul-
teriormente después en esta forma. El polímero con precipi-
10 tación puede ser purificado adicionalmente con agua y even-
tualmente con paso de aire a su través.

Los poli(aldehído-ácidos carboxílicos) así obte-
nidos pueden ser hechos reaccionar adicionalmente en solu-
ción o suspensión acuosa, de manera de por sí conocida, con
15 una base fuerte, eventualmente en presencia de formaldehído.
En este caso, se puede proceder empleando el formaldehído
en cantidades casi estequiométricas con relación a los gru-
pos aldehído presentes en el polímero y agitando durante
largo tiempo a la temperatura ambiente o a temperaturas ele-
20 vadas hasta de aproximadamente 100°C. Después de dos horas
se obtiene ya un grado de reacción de aproximadamente 60
hasta 70%, que puede ser elevado en el espacio de aproxima-
damente 24 horas hasta 90 a 100%. Evidentemente, la reacción
de Cannizzaro se puede realizar esencialmente con más rapi-
25 dez con elección de condiciones apropiadas, tal como ocurre
especialmente en la reacción con los poli-(aldehído-ácidos
carboxílicos) solubles en agua. En la reacción en solución
se obtienen de este modo soluciones de las sales de los po-
li(oxi-ácidos carboxílicos) junto con un exceso de lejía.
30 Las soluciones obtenidas de las sales de los poli(oxi-áci-

21 JUN



dos carboxílicos) junto con un exceso de lejía. Las solu-
ciones obtenidas de las sales de los poli(oxi-ácidos carbo-
xílicos) pueden ser concentradas por evaporación hasta se-
quedad. Las sales obtenidas se pueden utilizar entonces di-
5 rectamente para la finalidad de acuerdo con el invento. Por
precipitación desde la carga de reacción, por ejemplo con
metanol, las sales resultan en forma especialmente pura.
Sin embargo, también es posible, antes de la concentración
por evaporación, neutralizar la solución con un ácido di-
10 luído, por ejemplo ácido clorhídrico, o precipitar los áci-
dos libres.

También es posible controlar el transcurso de la
reacción de Cannizzaro de tal modo que finalmente se obten-
gan soluciones de sal prácticamente neutras, dosificándose
15 la adición de lejía de tal modo que el exceso de lejía se
haga cada vez más pequeño al aumentar el grado de reacción
y finalmente llegue exactamente al valor cero al final de
la reacción.

La neutralización del exceso de lejía debe tener
20 lugar convenientemente sólo con aquellos ácidos cuyas sa-
les no perturban en la utilización de los polímeros prepa-
rados en calidad de agentes formadores de complejos, tal
como ocurre por ejemplo en el caso de la utilización de CO_2 .
Sin embargo, es especialmente ventajoso llevar a cabo la
25 neutralización con los poli(oxi-ácidos carboxílicos) propia-
mente dichos en forma sólida y pura, o también directamen-
te con los productos de reacción de la primera etapa de
reacción, es decir los poli(aldehído-ácidos carboxílicos)
o sus soluciones o suspensiones. Naturalmente, los produc-
30 tos de reacción no neutralizados de la reacción de Cannizza

34873

21 JUL



ro propiamente dichos pueden ser empleados también como
 agentes formadores de complejos, cuando no perturba el ex-
 ceso de álcali todavía presente después de la reacción de
 Cannizzaro. De este modo, se obtienen soluciones neutras y
 5 puras de las sales de los poli(oxiácidos carboxílicos), des-
 de las cuales estas se pueden aislar con facilidad por eva-
 poración del agua. Los poli(oxiácidos carboxílicos) utili-
 zados para la neutralización pueden ser por ejemplo políme-
 ros con precipitación, que se han obtenido de acuerdo con
 10 la manera arriba descrita. Pueden ser precipitados con fa-
 cilidad, con ácidos diluídos, a partir de las soluciones ob-
 tenidas después de la reacción con la base, eventualmente
 en presencia de formaldehído. Los polímeros a utilizar de
 acuerdo con el invento tienen en la cadena principal predo-
 15 minantemente enlaces C-C y pueden ser tanto de cadena recta
 como también reticulados.

Quando se utiliza acroleína, eventualmente junto
 con ácido acrílico, en calidad de monómeros de partida, se
 llega a los polímeros que se han de utilizar preferiblemen-
 20 te, que están constituídos predominantemente por las unida-
 des (I) y (II) o (III) arriba indicadas. Estas constituyen
 el componente principal de la cadena principal, constituí-
 da predominantemente a base de enlaces C-C, y en parte se
 forman en el tratamiento del poli(aldehído-ácido carboxíli-
 25 co) de acuerdo con una reacción de Cannizzaro. En este tra-
 tamiento pueden aparecer también condensaciones aldólicas
 intermoleculares entre grupos OH activos en posición alfa
 con relación a los grupos aldehído en el poli(aldehído-áci-
 do carboxílico) y entre grupos carbonilo de una o varias
 30 cadenas contiguas. De este modo, resultan reticulaciones.

380899

14.7.70



Las citadas unidades (I) y (II) o (III) son indispensables para la utilización de estos polímeros en calidad de agentes formadores de complejos.

5 En el caso de utilización conjunta de otros como números, además de la acroleína y eventualmente de ácido acrílico, por ejemplo ácido maleico y/o derivados de alcohol vinílico y/o alcohol alílico, están presentes en el polímero las unidades (III) y (IV) en número secundario en la cadena principal. Su cantidad puede ascender hasta a 50% en
10 moles. Mediante ellas se pueden controlar la solubilidad en agua y/o la acidez y por consiguiente la aptitud de los agentes formadores de complejos para ser utilizados incluso en márgenes de pH extremos.

15 Si la reacción de los poli(aldehído-ácidos carboxílicos) con una base fuerte se lleva a cabo de acuerdo con Cannizaro en presencia de formaldehído, se forman las unidades (V) y (VI), pudiendo ser controlado el grado de la reticulación mediante la cantidad de aldehído utilizada.

20 Aunque la preparación de estos polímeros tiene lugar, en la primera fase, por polimerización con radicales de acroleína, en las cadenas principales pueden estar presentes, en número secundario, también unidades de la fórmula



En general, su cantidad no pasa por encima de 25% en moles. Junto a estas, pueden aparecer eventualmente también grupos carbonilo inalterados. Sin embargo, ambos carecen de importancia en lo que se refiere al efecto en calidad de agentes
30

380890



formadores de complejos. También carecen de importancia los grupos terminales presentes en el polímero, que se forman dependiendo de las condiciones de reacción y de los medios de reacción. En el caso en que se parta de acroleína y H_2O_2 , uno de los grupos terminales es siempre un grupo OH. En todos los otros casos, se trata de grupos COH, CH_2OH , COOH y $CH_2 = CH$, o de átomos de hidrógeno, así como de restos del catalizador utilizado.

Para la utilización de acuerdo con el invento, los polímeros deben tener un grado de polimerización que ascienda al menos a 3. El límite superior está dado sólo por la finalidad de utilización proyectada en la formación de complejos. Para algunos fines, se consideran incluso grados de polimerización de aproximadamente de 5.000.

La capacidad de formación de complejos de estos polímeros puede ser ajustada por modificación de la proporción de los grupos carboxilo o carboxilato a los grupos hidroxilo, y de este modo se pueden acomodar a la finalidad de utilización correspondiente. Por ejemplo, para iones Ca^{++} se presenta un máximo de la capacidad de formación de complejos con un valor de aproximadamente 3. Dado que, además de ello, el grado de polimerización puede ser ajustado libremente, tiene lugar al mismo tiempo una acomodación de la solubilidad a la finalidad de utilización correspondiente. Se pueden obtener, para la capacidad de formación de complejos, valores que, de acuerdo con el ensayo de Hampshire (vease más abajo), pueden ascender hasta a 500 (mg de $CaCO_3$ fijados por 1 g de agente formador de complejo).

Los polímeros descritos forman, especialmente con iones metálicos, complejos que son fácilmente solubles en



agua y que se caracterizan por una elevada estabilidad. Son capaces de mantener en solución los iones incluso en presencia de sus reactivos de precipitación, y por lo tanto son utilizables dondequiera que se pretenda una formación de complejos. Por ejemplo, pueden ser empleados dondequiera que la presencia de iones metálicos, especialmente de iones Ca^{++} y Fe^{+++} , actúe perturbadoramente, tal como ocurre especialmente en la utilización de agentes de lavado, de enjuagado, auxiliares de lavado y de limpieza, así como en el blanqueo de madera y de productos textiles y en el tratamiento de aguas, por ejemplo en instalaciones de ablandamiento de aguas. La misma utilización se presenta también en calidad de aditivo en compuestos químicos, que son fácilmente descomponibles por catálisis con iones de metales pesados. Un ejemplo de esto son los peróxidos en agentes de lavado y lejías de blanqueo, tal como se utilizan en la industria papelera y en la industria textil. Los agentes formadores de complejos pueden ser utilizados además en agricultura, por ejemplo como aditivos a fertilizantes, por ejemplo con el fin de regular el contenido de hierro, zinc, manganeso o calcio. Pueden ser empleados también en artículos alimenticios, por ejemplo para impedir la oxidación de grasas y de aceites así como para conservar el aroma, el color y la estabilidad. También en el sector de los medicamentos encuentran éstos utilización para la estabilidad de compuestos que son sensibles frente a impurezas metálicas. También es posible una utilización análoga en productos cosméticos. En el tratamiento de metales pueden ser empleados en calidad de agentes de limpieza, preventivos de la oxidación y desengrasadores. En baños de electrólisis, por ejem-

21 JUL



plo para cobre, níquel, plata, oro y otros metales, pueden servir para eliminar vestigios perturbadores de metales extraños o para desplazar los potenciales de deposición, etc. En la química de los polímeros, pueden ser usados en calidad de agentes estabilizadores contra la degradación y las coloraciones, que son causadas por iones metálicos, y sirven también para la estabilización de emulsiones. Finalmente, pueden ser utilizados para eliminar impurezas radioactivas.

5

El invento es explicado con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

10

El ensayo de Hampshire citado en algunos ejemplos es explicado en la publicación de la firma Hampshire-Chemical Corp. de junio de 1960 "Hampshire NTA Technical Bulletin", apéndice página A 2. Según éste, se disuelven exactamente 2 g del agente formador de complejo en forma de polvo en 50 ml de agua destilada, se neutraliza, se mezclan con 10 ml de una solución al 2% de carbonato de sodio, cuyo valor de pH es ajustado a 11 hasta 12, y la solución es diluída a 100 ml. Después de esto, se valora con una solución de acetato de calcio, que contiene 44,1 g de acetato de calcio monohidratado por litro, hasta la aparición de un enturbiamiento claramente distinguible y duradero. La capacidad de fijación de carbonato de calcio del agente formador de complejos se calcula de acuerdo con la fórmula:

15

20

25

$$\frac{\text{ml de solución de acetato de calcio} \times 25}{\text{peso de agente formador de complejos}} = \text{mg de CaCO}_3 \text{ fijado/g de agente formador de complejos.}$$

El valor de ensayo de Hampshire, así determinado, del agente de formador de complejos es al mismo tiempo una cierta medida de la actividad de estos productos en calidad

30

380899

14.7.70

21 JUL.



de agentes mejoradores de detergencia (Helmut Stüpel, "Synthetische Wasch und Reinigungsmittel" Konradin-Verlag, Stuttgart 1954, páginas 204 y siguiente y página 255; Kurt Lindner, "Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe", Wiss. Verlag, Stuttgart, 1964, volumen 2, página 1299).

Los contenidos porcentuales de carboxilo e hidroxilo indicados en los ejemplos se refieren al número de grupos COOH u OH por 100 unidades monómeras (es decir unidades C₂ en la cadena) de la molécula del polímero.

Las estabildades de complejos indicadas en los ejemplos fueron determinadas del siguiente modo:

1) Determinación de la estabilidad de complejos con Ca⁺⁺: medición de la concentración de Ca⁺⁺ libre en el equilibrio de formación de complejos pasando por el complejo coloreado entre Ca⁺⁺ y el colorante indicador de metal "Eriochromschwarz T" (negro de Eriocromo T), con definición de la constante de estabilidad de complejos de acuerdo con:

$$K_{stab} = \frac{[CaPOCD]}{[Ca^{++}] [PODC^{--}]}$$

en que PO₂C⁻⁻ deben ser los aniones de los agentes formadores de complejos considerados como oxiácidos carboxílicos polímeros. Las mediciones tuvieron lugar en solución tamporada de NH₄OH-NH₄Cl a pH 10.

2). Determinación de la estabilidad de complejos con Fe⁺⁺⁺: medición mediante el producto de solubilidad del Fe(OH)₃ en solución amoniacal a pH 11 con definición de la constante de estabilidad de complejo de acuerdo con

$$K_{stab} = \frac{[FePOC^{++}]}{[Fe^{+++}] [POC^{-}]}$$

380899



en que POC^- deben ser los aniones del agente formador de complejos considerado como oximonoácidos carboxílicos polímeros.

5 3). Determinación de la estabilidad de complejos con Mn^{++} , Ca^{++} , Ag^+ : por mediciones de resonancia de Spin electrónico de la concentración de iones metálicos todavía libres en el equilibrio del complejo; en el caso del Ag^+ , por desplazamiento del equilibrio de la formación de complejos con Mn^{++} mediante los iones Ag^{++} que no pueden ser determinados en la resonancia de Spin paramagnético. Definición de las constantes de equilibrio de acuerdo con:

$$K_{\text{stab}}^{\text{Mn}^{++}} = \frac{[\text{MnPODC}]}{[\text{Mn}^{++}] [\text{PODC}^{--}]}$$

$$15 \quad K_{\text{stab}}^{\text{Cu}^{++}} = \frac{[\text{CuPODC}]}{[\text{Cu}^{++}] [\text{PODC}^{--}]}$$

$$20 \quad K_{\text{stab}}^{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{AgPODC}^-]}{[\text{Ag}^+] [\text{PODC}^{--}]}$$

en que a PODC^{--} corresponde el significado citado en 1).

Ejemplo 1.

a) En 600 ml de agua destilada se disuelven 3 g de ácido oxálico, a esto se añaden 1,1 ml de éster hexílico de ácido tioglicólico, así como una mezcla de 200 ml de acroleína recientemente destilada y 18 ml de ácido acrílico. La mezcla de reacción es calentada a 55°C , luego, bajo agitación y ligero reflujo, se añade gota a gota en el espacio de 30 minutos una solución de 1,5 g de KMnO_4 en 40 ml de agua destilada. Después de reposar durante algunas horas, el

21 JUN 1971



poli(aldehído-ácido carboxílico) es filtrado con succión, es lavado con agua destilada y es secado en vacío a 50°C. El producto tiene un grado de polimerización medio $P = 250$, un contenido de COCH = 19% y un contenido de CO = 62%.

5 b) 40 g del polímero preparado según el Ejemplo
la) son suspendidos en 400 ml de agua destilada, en esto se introducen 40 ml de solución al 40% de formaldehído y, bajo agitación, en el espacio de 10 segundos, 100 ml de NaOH al 40% en peso. Después de reposar durante algunas ho-
10 ras, se precipita con HCl al 10%, se separa por filtración, se lava y se seca en vacío a 50°C. Se obtienen 30 g de poli(oxiácido carboxílico) de contenido de COOH = 43%, contenido de OH = 78%.

15 c) La suspensión de 10 g de este poli(óxiácido carboxílico) en 439 ml de agua destilada y la adición de 44 ml de NaOH 1 N + 2 ml de NaOH 0,1 N conducen a una solución casi neutra de sal sódica de poli(oxiácido carboxílico). A partir de esta solución se puede obtener el agente formador de complejos con facilidad en forma sólida y pura.

20 Ejemplos de la actividad de formación de complejos son:

Formación de complejos con Ca^{++} : $\lg K_{stab} = 0,54$ (medida con intensidad iónica $I = 0,24$ moles $\times 1^{-1}$), valor de ensayo de Hampshire = 224

25 Formación de complejos con Fe^{+++} : $\lg K_{stab} = 28,5$ (referido a intensidad iónica $I = 1,0$ moles $\times 1^{-1}$).

Ejemplo 2.

30 a) 40 g de un poli(aldehído-ácido carboxílico) (contenido de COOH = 37%, contenido de carbonilo = 44%, P



= 460) son suspendidos en 400 ml de agua destilada, en esto se introducen 40 ml de una solución al 40% de HCHO y, bajo agitación, lentamente, 100 ml de NaOH al 40%. Después de dos horas, se separa por filtración de las porciones no disueltas, se precipita con 450 ml de HCl al 10%, se lava hasta quedar libre de cloruros, y se seca. Se obtienen 35 g de poli(oxiácido carboxílico) (contenido de COOH 49%, contenido de OH = 52%).

b) 10 g de este poli(oxiácido carboxílico) son disueltos en la cantidad estequiométrica de NaOH 0,1 N, se separan por filtración de las porciones no disueltas y se evapora el agua. Después del secado, se obtienen 7 g de sal de poli(oxiácido carboxílico) ($\lg K_{Fe^{3+}} = 29,2$, referido a intensidad iónica $I = 1,0$ moles $\times l^{-1}$; $\lg K_{Ca^{++}} = 1,16$, medido con intensidad iónica $I = 0,24$ moles l^{-1} ; valor de ensayo de Hampshire = 198).

Ejemplo 3.

a) En una mezcla calentada a 55°C a base de 750 ml de agua destilada y 350 ml de H_2O_2 al 30% se introducen bajo intensa agitación y ligero reflujo, 400 ml de acroleína recientemente destilada, en el espacio de 2 horas. De este modo la temperatura de reacción sube a 65°C. Después del final de la adición de acroleína se agita a 65°C durante 2 horas más, después se diluye con 300 ml de agua destilada. Después de una hora más, se diluye nuevamente con 200 ml de agua destilada y se deja enfriar. Se deja reposar durante una hora y se separa por filtración el precipitado de polímero depositado, se lava con agua destilada y se seca en vacío sobre NaOH a 50°C. Se obtienen 130 g de poli(aldehído-ácido carboxílico) de peso molecular medio $\bar{M} = 10.600$; grado de polimerización: aproximadamente 170; contenido de



2 1.111

carboxilo: 43%; contenido de carbonilo: 46%.

b) 66 g del poli(aldehído-ácido carboxílico) son suspendidos en 526 ml de agua destilada y son mezclados con 66 ml de una solución al 40% de formaldehído. Se añaden bajo agitación 82 ml de NaOH al 40% en el espacio de dos horas. Se sigue agitando durante algunas horas más y entonces se precipita por introducción en 184 ml de ácido clorhídrico al 20%. Después de la sedimentación del precipitado, se separa por decantación y para completar la precipitación se añaden 200 ml más de ácido clorhídrico al 20% a la solución separada por decantación. Los precipitados recogidos son lavados durante corto tiempo, son secados previamente, son molidos previamente y, después del lavado con agua destilada, son secados finalmente. Se obtienen 46 g de poli(oxiácido carboxílico) con un contenido de carboxilo de 70% y un contenido de hidroxilo de 69%.

Desde una solución de sal sódica de poli(oxiácido carboxílico) obtenida según el Ejemplo 3 b) se precipita sólo la mitad por introducción en HCl al 20% y por secado y lavado se obtiene en forma de poli(oxiácido carboxílico) sólido y puro. 16,8 g de este oxiácido carboxílico son suspendidos en 159 ml de agua destilada y en esto se introducen 327 ml de la solución todavía no precipitada. Después de algunas horas, la mezcla de reacción reacciona de modo neutro. Se separa por filtración de porciones no disueltas y, después de la evaporación del agua, se obtienen 51 g de sal sólida con una estabilidad de complejos con Ca^{++} dada por $\lg K_{\text{stab}} = 1,38$ (medido con intensidad iónica $I = 0,23$ moles $\times 1^{-1}$) y un valor de ensayo de Hampshire de 410.

Ejemplo 4.



a) 520 ml de agua destilada y 260 ml de peróxido de hidrógeno al 30% son calentados a 60°C. A partir de 50°C, se añaden gota a gota, en el espacio de 2,5 horas, 400 ml de acroleína recientemente destilada. Durante este tiempo ya se separa por precipitación polímero flocculente y blanco. Después del final de la adición de la acroleína, se agita durante dos horas más a 60°C bajo débil reflujo, que finalmente cesa de modo total. Luego se diluye con 500 ml y, después de una hora más, a 60°C, nuevamente con 500 ml, de agua destilada. La mezcla de reacción es dejada enfriar y después de algunas horas de reposo es separada por filtración, el precipitado es lavado con agua destilada hasta quedar libre de olor y es secado en vacío a 50°C sobre NaOH. Se obtienen 186 g de poli(aldehído-ácido carboxílico) de peso molecular medio $\bar{M} = 7500$; grado de polimerización: aproximadamente 120; contenido de carboxilo: 44%; contenido de carbonilo: 27%.

b) 100 g de poli(aldehído-ácido carboxílico) preparado según el Ejemplo 4a) son suspendidos en 400 ml de agua destilada, y se añaden 100 ml de una solución al 40% de formaldehído. En esta mezcla se introducen bajo agitación, en el espacio de 40 minutos, 125 ml de NaOH al 40%. 10 minutos después del comienzo de la adición de NaOH aparece una fuerte disminución de la viscosidad. Se obtiene una solución de color amarillo claro, poco viscosa y transparente. Después de algunas horas de reposo, se precipita por introducción en 280 ml de HCl al 20%. Se deja sedimentar durante 15 minutos, se separa por decantación del precipitado y se lava el precipitado con agua destilada. Después de secar previamente, de moler previamente, de lavar y de secar

380899



finalmente, se obtienen 66 g de poli(oxiácido carboxílico) con un contenido de carboxilo de 58% y un contenido de hidroxilo de 31%.

5 c) 3 g del poli(oxiácido carboxílico) preparado según el Ejemplo 4b) son suspendidos en 120 ml de agua destilada y en esto se introducen bajo agitación 15 ml de lejía de sosa 1N. Los controles de pH que tienen lugar después de 15 minutos indican un valor de 7. Se separa por filtración de porciones no disueltas y se evapora hasta se-
10 quedad. Se obtienen 3,5 g de sal sódica de poli(oxiácido carboxílico) cuya estabilidad de complejo con Ca^{++} está dada por el $\lg K_{\text{stab}} = 0,34$ (medida con una intensidad iónica $I = 0,23 \times 1^{-1}$). El producto fija 300 mg de CaCO_3 por gramo de agente formador de complejos (ensayo de Hampshire).

15 a) Una solución de poli(oxiácido carboxílico) preparada según el Ejemplo 4b), neutralizada a pH 7 con ácido clorhídrico al 20%, es llevada hasta sequedad. Se obtienen aproximadamente 150 g de una mezcla de sal, que consiste hasta aproximadamente 85% en sal sódica de poli(oxiácido
20 carboxílico) y en 15% en NaCl. La constante de estabilidad del complejo de esta mezcla de sales (calculada para 100% de sal sódica de poli(oxiácido carboxílico) es de: $\lg K_{\text{stab}} = 1,90$ con Ca^{++} (medido con intensidad iónica $I = 0,24$ moles $\times 1^{-1}$). El valor de ensayo de Hampshire se encuentra
25 en 325.

Ejemplo 5.

Por polimerización oxidativa de alfa-etilacroleína análogamente a los ejemplos indicados, se obtiene nuevamente un poli(aldehído ácido carboxílico), que puede ser
30 hecho reaccionar, por subsiguiente reacción de Cannizzaro en suspensión acuosa, con hidróxido alcalino directamente

21 JUL



para formar el agente formador de complejos, en forma de sal de un poli(oxiácido carboxílico) de contenido de COOH = 50% y de contenido de OH = 21%. El producto muestra por ejemplo una estabilidad de los complejos con Ca^{++} dada por $\lg K_{\text{stab}} = 2,55$ (medido con intensidad iónica $I = 0,24$ moles l^{-1}).

El valor de ensayo de Hampshire asciende a 180; la estabilidad del complejo con Fe^{+++} está dada por $\lg K_{\text{stab}} = 29,6$ (referido a intensidad iónica $I = 1,0$ moles $\times \text{l}^{-1}$); además, el producto muestra propiedades intensamente tensioactivas.

Ejemplo 6.

a) Una mezcla de 500 ml de agua destilada y 500 ml de H_2O_2 al 30% es calentada, con un baño de caldeo (60°C) a una temperatura de 50°C . Bajo intensa agitación y con débil reflujo se introducen gota a gota, en el espacio de 4 horas, 300 ml de acroleína, aumentando la temperatura de reacción de este modo hasta 65°C . Después del final de la adición de acroleína, se sigue agitando durante 2,5 horas más a esta temperatura y después se deja enfriar. Después de reposar durante algunas horas se añaden 0,025 g de MnO_2 y se concentra la mezcla de reacción hasta la mitad de volumen. Se obtiene un residuo de destilación transparente y muy viscoso (A).

10% del residuo de destilación (A) son llevados hasta sequedad en vacío para la determinación del rendimiento y el análisis. Se obtienen 8,7 g de polímero sólido y puro. Peso molecular medio $\bar{M} = 1800$; grado de polimerización aproximadamente 28; contenido de carboxilo: 59%, contenido de carbonilo: 21%.

380899

14.7.70

2 JUL



b) 500 ml del residuo de destilación (A) son diluidos con 500 ml de agua destilada. Esta solución es añadida gota a gota, al mismo tiempo que 250 ml de una solución al 40% de NaOH, en una carga previamente preparada y agitada de 250 ml de formaldehído al 40%. La velocidad de adición gota a gota se escoge de tal modo que la temperatura de reacción permanece por debajo de 40°C. 30 minutos después del final de la adición se añaden nuevamente a la mezcla de reacción 60 ml más de NaOH al 40%. En este caso, después de añadir 20 ml de NaOH, aparece un cambio de color de la solución de reacción desde incolora a pardo rojo oscuro (pH = 7,2) y después de añadir 60 ml, desde pardo rojo oscuro hasta amarillo claro (pH = 11,5), con lo cual se señala la adición de la cantidad de NaOH necesaria para la reacción.

c) Después de precipitación con HCl diluido del poli(oxiácido carboxílico) preparado según el Ejemplo 6b, de lavar hasta quedar libre de restos de cloruro y de tratarlo con la cantidad estequiométrica de lejía, se obtiene una solución de agente formador de complejos, a partir de la cual se puede obtener de nuevo, con facilidad, el agente formador de complejos sólido y puro.

Ejemplos de la actividad de formación de complejos de este producto son:

Formación de complejos con Ca^{++} : $\lg K_{\text{stab}} = 2,16$ (medido con intensidad iónica $I = 0,24$ moles l^{-1}). Valor de ensayo de Hampshire = 400.

Ejemplo 7.

a) 430 ml de un destilado, tal como se obtiene en la recuperación de monómeros residuales por concentra-



5 ción dá una carga análoga (vease Ejemplo 14) (la cual con-
siste en aproximadamente 7% de ácido acrílico, 1% de acro-
leína y 92% de agua) son dispuestos previamente junto con
400 ml de H_2O_2 al 50%. En la mezcla de reacción se introdu-
cen gota a gota, bajo agitación y calentamiento con un baño
de caldeo ($60^\circ C$), a partir de $55^\circ C$, 365 ml de acroleína re-
cientemente destilada en el espacio de aproximadamente 5
horas. Después del final de la adición de acroleína se ca-
lienta durante corto tiempo a aproximadamente $80^\circ C$, luego
10 se deja enfriar, se concentra hasta aproximadamente la mi-
tad del volumen y se utiliza ulteriormente a continuación
en forma de solución de un poli(aldehído-ácido carboxílico)
59%, contenido de carbonilo: 21%.

15 b) 500 ml del residuo de destilación (A) son di-
luídos con 500 ml de agua destilada. Esta solución es añ-
dida gota a gota, al mismo tiempo que 250 ml de una solu-
ción al 40% de NaOH, en una carga previamente preparada y
agitada de 250 ml de formaldehído al 40%. La velocidad de
adición gota a gota se escoge de tal modo que la temperatu-
ra de reacción permanece por debajo de $40^\circ C$. 30 minutos des-
pués del final de la adición se añaden nuevamente a la mez-
cla de reacción 60 ml más de NaOH al 40%. En este caso, des-
pués de añadir 20 ml de NaOH, aparece un cambio de color de
20 la solución de reacción desde incolora a pardo rojo oscuro
(pH = 7,2), y después de añadir 60 ml, desde pardo rojo os-
curo hasta amarillo claro (pH = 11,5), con lo cual se seña-
la la adición de la cantidad de NaOH necesaria para la reac-
ción.

30 c) Después de precipitación con HCl diluido del
poli(oxiácido carboxílico) preparado según el Ejemplo 6b,



de lavar hasta quedar libre de restos de cloruro y de tratarlo con la cantidad estequiométrica de lejía, se obtiene una solución de agente formador de complejos, a partir de la cual se puede obtener de nuevo, con facilidad, el agente formador de complejos sólido y puro.

Ejemplos de la actividad de formación de complejos de este producto son:

Formación de complejos con Ca^{++} : $\lg K_{\text{stab}} = 2,16$ (medido con intensidad iónica $I = 0,24$ moles l^{-1}). Valor de ensayo de Hampshire = 400.

Ejemplo 7.

a) 430 ml de un destilado, tal como se obtiene en la recuperación de monómeros residuales por concentración de una carga análoga (véase Ejemplo 14) (la cual consiste en aproximadamente 7% de ácido acrílico, 1% de acroleína y 92% de agua) son dispuestos previamente junto con 400 ml de H_2O_2 al 30%. En la mezcla de reacción se introducen gota a gota, bajo agitación y calentamiento con un baño de caldeo (60°C), a partir de 55°C, 365 ml de acroleína recientemente destilada en el espacio de aproximadamente 5 horas. Después del final de la adición de acroleína se calienta durante corto tiempo a aproximadamente 80°C, luego se deja enfriar, se concentra hasta aproximadamente la mitad del volumen y se utiliza ulteriormente a continuación en forma de solución de un poli(aldehído-ácido carboxílico) de contenido de $\text{COOH} = 80\%$, contenido de $\text{C} = \text{O} = 20\%$ y $\text{P} = 10$).

b) 2/5 (es decir 200 ml) de la solución de poli(aldehído-ácido carboxílico) preparada en el Ejemplo 7a) son mezclados con 272 ml de agua destilada. Después se añaden gota a gota 175 ml de NaOH al 40%, en el espacio de 1,5



21 JUN 1971

horas, bajo agitación. Después de algunas horas de reposo, se obtiene una solución alcalina de la sal de un poli(oxiácido carboxílico); después de neutralización con un poco de poli(oxiácido carboxílico) sólido susceptible de ser preparado análogamente (por ejemplo según el Ejemplo 6b), se obtiene la solución acabada de agente formador de complejos. El producto, que se puede obtener con facilidad en forma pura a partir de este por evaporación del agua, forma por ejemplo complejos con iones Ca^{++} , caracterizados por: $lg K_{stab} = 1,9$ (medido por intensidad iónica $I = 0,24$ moles $\times 1^{-1}$) (valor de ensayo de Hampshire = 325).

Ejemplo 8.

a) 500 ml de agua destilada y 125 ml de H_2O_2 son calentados bajo agitación a $55^{\circ}C$, y a partir de esta temperatura de añaden gota a gota, en el espacio de 4 horas, una mezcla de 125 ml de acroleína recientemente destilada y de 308 ml de ácido acrílico recientemente destilado. Al final de la adición de acroleína y ácido acrílico, la mezcla de reacción coagula para formar un gel y es diluída con 1150 ml de agua destilada. Después de reposar durante algunas horas, el producto gelatinoso es transformado en el polímero sólido y puro por seado en vacío sobre NaOH a $75^{\circ}C$. Se obtienen 320 g de poli(aldehído-ácido carboxílico) (contenido de $COOH = 80\%$, contenido de carbonilo = 12% , $P = 320$).

b) 250 g de un poli(aldehído-ácido carboxílico), tal como se obtiene por ejemplo según 8a), son suspendidos en 750 ml de agua destilada, con ésto se mezclan 125 ml de formaldehído al 40% y, bajo agitación, en el espacio de aproximadamente 3 horas, se añaden gota a gota 325 ml de NaOH al 40%. Después de reposar durante algunas horas, pa-

380899



ra la caracterización del poli(oxiácido carboxílico) resultante se precipita 1/5 de la carga con NCl diluido, se lava, y se seca. Se obtiene un producto con un contenido de COOH de 62,8% y un contenido de OH de 13,5%.

- 5 c) Los restantes 4/5 de la carga son neutralizados con 8 g de poli(oxiácido carboxílico) sólido, susceptible de ser preparado por ejemplo según uno de los procedimientos descritos. De este modo, se obtiene una solución acuosa y pura de agente formador de complejos. Por evaporación del agua se obtienen agentes formadores de complejos sólidos y puros, cuya actividad está dada por:

	<u>formación de complejos con:</u>	<u>Caracterizada por:</u>
	Ca^{++}	$\lg K_{\text{stab}} = 2,2$ (medido con intensidad iónica $I = 0,24$ moles $\times 1^{-1}$)
15	Fe^{+++}	$\lg K_{\text{stab}} = 31,2$ (medido a $\text{pH} = 12,1$; referido a intensidad iónica $I = 1,0$ moles l^{-1})
	Mg^{++}	Ausencia de la precipitabilidad con: OH^- , CO_3^{--} , F^-
	Ba^{++}	Ausencia de la precipitabilidad con: CO_3^{--} , oxalato $^{--}$,
20	La^{+++}	Ausencia de la precipitabilidad con: oxalato $^{--}$, CO_3^{--} , PO_4^{3-}
	Cr^{+++}	Ausencia de la precipitabilidad con: PO_4^{3-}
	Co^{++}	Ausencia de la precipitabilidad con: OH^- , CO_3^{--} , PO_4^{3-} .
	Ni^{++}	Ausencia de la precipitabilidad con: PO_4^{3-} , OH^- , CO_3^{--} .
25	Zn^{++}	Ausencia de la precipitabilidad con: CO_3^{--}
	Cd^{++}	Ausencia de la precipitabilidad con oxalato $^{--}$, OH^- , CO_3^{--} .
	Tl^+	Ausencia de la precipitabilidad con BrO_3^- .
30	Pb^{++}	Ausencia de la precipitabilidad con SO_4^{--} , OH^- , en solución alcalina fuerte también con CO_3^{--} .



Ejemplo 9.

Un poli(aldehído ácido carboxílico) obtenido por copolimerización oxidativa de acroleína con ácido acrílico en presencia de peróxido de hidrógeno, de acuerdo con los métodos descritos, ($P^- = 600$, contenido de $\text{COOH} = 56\%$, contenido de $\text{C} = \text{O} = 9\%$), después de reaccionar en una reacción de Cannizzaro con simultánea condensación con formaldehído, proporciona un agente formador de complejos en forma de sal de un poli(oxiácido carboxílico) (contenido de $\text{COOH} = 54\%$, contenido de $\text{OH} = 10\%$), cuya capacidad de formación de complejos está dada, por ejemplo, por

Formación de complejos con Ca^{++} : $\lg K_{\text{stab}} = 2,12$ (medido con intensidad iónica $I = 1,0,24$ moles l^{-1}).

Formación de complejos con Fe^{+++} : $\lg K_{\text{stab}} = 29,3$ (referido a intensidad iónica $I_1 = 1,0$ moles l^{-1}).

Valor de ensayo de Hampshire = 306

Ejemplo 10.

a) 20 g de un poli(aldehído ácido carboxílico) (contenido de $\text{COOH} = 41\%$, contenido de $\text{C} = \text{O} = 9\%$, $P^- = 150$) son suspendidos en 200 ml de agua destilada, a esto se añaden 20 ml de una solución de HCHO al 40% y, bajo agitación, lentamente, 50 ml de NaOH al 40%. A continuación se añaden 50 ml más de una solución al 40% de HCHO y se agita durante una hora más a la temperatura ambiente. Después de precipitación con 225 ml de HCl al 10%, de lavado y de secado, se obtienen 18 g de poli(oxiácido carboxílico) (contenido de $\text{COOH} = 64\%$, contenido de $\text{OH} = 11\%$).

b) La sal de este poli(oxiácido carboxílico) preparada tal como se describe arriba, forma complejos con io-



nes metálicos ($\lg K_{Fe^{+++}} = 27,5$ referido a intensidad iónica $I = 1,0$ moles l^{-1} ; valor de ensayo de Hampshire = 111).

Ejemplo 11.

5 Por reacción de un poli(aldehído ácido carboxílico) susceptible de ser preparado por ejemplo según uno de los métodos indicados ($P^- = 3,2$; contenido de $COOH = 67\%$; contenido de $C = O = 14\%$) con formaldehído y KOH , se obtiene un agente formador de complejos en forma de sal potásica de un poli(oxiácido carboxílico), cuya actividad se puede
10 reconocer por ejemplo a partir de su formación de complejos con Ca^{++} .

1 g $K_{stab} = 1,61$ (medida con intensidad iónica $I = 0,24$ moles $\times l^{-1}$).

Valor de ensayo de Hampshire = 245.

15 Ejemplo 12.

a) Se prepara previamente una mezcla de 430 ml de un destilado procedente de la recuperación de monómeros residuales (que consiste en 1% de acroleína, 7% de ácido acrílico, 92% de agua) y 400 ml de H_2O_2 al 35%. Bajo agitación
20 se añaden gota a gota, con calentamiento en un baño de caldeo a $60^\circ C$, en el espacio de 4 horas, 365 ml de acroleína recientemente destilada. En este caso se mantiene la temperatura de reacción en $65^\circ C$ por ligero enfriamiento. Después del final de la adición de acroleína, tiene lugar la adición de 3,0 g de peróxido de benzoilo, se agita durante 3
25 horas más a $65^\circ C$, luego se añaden 0,04 g de MnO_2 y se deja enfriar lentamente. Después de esto se concentra a un volumen de aproximadamente 600 ml. Se obtiene una solución aproximadamente al 63% de poli(aldehído ácido carboxílico)
30 (contenido de $COOH = 68\%$, contenido de $C = O = 20\%$, $P^- = 9$).

21 JUL



b) Por dilución de la solución de polímero muy viscosa de acuerdo con el Ejemplo 12a) con 540 ml de agua destilada, por mezclado con 93 ml de solución al 40% de formaldehído y por lenta adición de 345 ml de NaOH al 40%, se obtiene una solución débilmente alcalina de sal sódica de poli(oxiácido carboxílico) la cual, tal como se ha descrito, puede ser transformada en agente formador de complejos puro. La formación de complejos con iones Ca^{++} , como ejemplo de la actividad de la formación de complejos del producto, está caracterizada por: $\lg K_{\text{Ca}^{++}} = 1,76$ (medido con intensidad iónica $I = 0,24$ moles $\times 1^{-1}$); valor de ensayo de Hampshire = 410.

Ejemplo 13.

a) Una carga previamente preparada y agitada de 376 ml de ácido acrílico al 7% + 468 ml de H_2O_2 al 30% en un baño de caldeo caliente a 60°C es mezclado, a partir de 55°C , con 326 ml de acroleína en el espacio de aproximadamente 3 horas. La temperatura de reacción máxima en este caso apenas sube por encima de 60°C . Después de algunas horas de reposo se destruye el H_2O_2 en exceso nuevamente con MnO_2 , y entonces se puede obtener un estado puro el poli(aldehído ácido carboxílico). Se obtienen 296 g de producto con contenido de $\text{COOH} = 77\%$, contenido de carbonilo = 15% $P = 3$.

b) Por reacción de este producto con hidróxido alcalino en presencia de formaldehído y por neutralización de la solución alcalina de agente formador de complejos, de acuerdo con la reacción de Cannizzaro, con poli(oxiácido carboxílico) sólido, se obtiene una solución acuosa, aproximadamente al 40%, de agente formador de complejos. El

14.7.70

- 31 -

380890



producto forma, por ejemplo:

	Complejos solubles en agua con:	Caracterizados por
5	Ca ⁺⁺	lg K _{stab} = 2,06 (medido con intensidad iónica I = 0,24 moles x l ⁻¹)
	Fe ⁺⁺⁺	lg K _{stab} = 29,4 (medido a pH = 11,7; referido a intensidad iónica I = 1,0 moles l ⁻¹)
10	Mg ⁺⁺	Ausencia de la precipitabilidad con OH ⁻ , CO ₃ ⁻⁻ , F ⁻ .
	Ba ⁺⁺	Ausencia de la precipitabilidad con CO ₃ ⁻⁻ , oxalato ⁻⁻ .
	La ⁺⁺⁺	Ausencia de la precipitabilidad con oxalato ⁻⁻ , CO ₃ ⁻⁻ , PO ₄ ³⁻
15	Cr ⁺⁺⁺	Ausencia de la precipitabilidad con PO ₄ ³⁻
	Co ⁺⁺⁺	Ausencia de la precipitabilidad con OH ⁻ , CO ₃ ⁻⁻ , PO ₄ ³⁻ .
	Ni ⁺⁺	Ausencia de la precipitabilidad con PO ₄ ³⁻ , OH ⁻ , CO ₃ ⁻⁻
20	Zn ⁺⁺	Ausencia de la precipitabilidad con CO ₃ ⁻⁻
	Cd ⁺⁺	Ausencia de la precipitabilidad con oxalato ⁻⁻ , OH ⁻ , CO ₃ ⁻⁻ .
25	Tl ⁺	Ausencia de la precipitabilidad con BrO ₃ ⁻
	Pb ⁺⁺	Ausencia de la precipitabilidad con SO ₄ ⁻⁻ , OH ⁻ , en solución alcalina fuerte también con CO ₃ ⁻⁻ .

Ejemplo 14.

30 a) A una carga previamente preparada, calentada

21 JUL 1



a 55°C, de 350 ml de agua destilada y 500 ml de H₂O₂ al 30% se añaden bajo agitación, en el espacio de 2,2 horas, 350 ml de acroleína recientemente destilada. De este modo, la temperatura de reacción sube a 65°C, y una hora después del final de la adición de acroleína llega a 70°C. Se añaden 25 ml más de H₂O₂ al 30%. Después de una hora más, la temperatura de la mezcla de reacción ha subido a 80°C. Se enfría a 50°C, se destruye el H₂O₂ no reaccionado restante con 50 mg de MnO₂, y después de aproximadamente una hora de agitación a 50°C se concentra en vacío hasta aproximadamente la mitad de volumen de líquido. De este modo, se obtiene un destilado que contiene 7% de ácido acrílico y aproximadamente 1% de acroleína en agua, y puede ser empleada de nuevo a continuación para la siguiente carga. 10% de la solución de polímero obtenida son evaporados hasta sequedad para la determinación de rendimiento y el análisis, y el resto es utilizado para la ulterior reacción. Se obtienen en total (referido al rendimiento global) 250 g de poli (aldehído ácido carboxílico) (contenido de COOH = 72%, contenido de carbonilo = 14%, $\bar{P} = 5$).

b) 450 ml de la solución de polímero así preparada son mezclados con 80 ml de una solución de formaldehído al 40% y a esta se añaden gota a gota, bajo agitación, en el espacio de 45 minutos, 211 ml de NaOH al 40%. En este caso, la mezcla de reacción es enfriada ligeramente, con el fin de mantener por debajo de 70°C la temperatura de reacción. Después de terminación de la adición de NaOH, se agita durante una hora hasta que la temperatura de reacción ha disminuído a 30°C. Entonces se añaden, también lentamente, 320 ml más de NaOH al 40%. Después de algunas horas de re-

14.7.70

- 33 - 380899

21 JUN 1972



5 poso, se neutraliza con 51 g de un poli(oxiácido carboxílico), se evapora el agua y se seca el residuo. Se obtienen 480 g de sal de poli(oxiácido carboxílico)(lg $K_{Ca^{++}}$ = 1,54 medido con intensidad iónica I = 0,24 moles l⁻¹; valor de ensayo de Hampshire = 320).

Ejemplo 15.

10 a) 500 ml de agua destilada y 250 ml de H₂O₂ al 30% son mezclados y calentados bajo agitación a 55°C. A partir de esta temperatura se añade gota a gota una mezcla de 220 ml de acroleína y 205 ml de ácido acrílico (ambos recientemente destilados). Después de 3,75 horas está terminada la adición gota a gota. Se sigue agitando durante una hora más a 60°C, a cuyo término la mezcla de reacción propiamente dicha se calienta adicionalmente a 65°C con
15 formación de una espuma de polímero viscosa. Se diluye con 1 litro de agua destilada, se agita bien a fondo y se deja reaccionar totalmente durante algunas horas a la temperatura ambiente. Luego se diluye nuevamente con 500 ml de agua destilada; por intensa agitación, se convierte el gel tixó-
20 tropo en un líquido poco viscoso; por adición de 0,25 g de carbón activo y calentamiento a 56°C se destruye el peróxido de hidrógeno en exceso; y finalmente, por evaporación del agua y secado, se prepara el polímero sólido y puro. Se obtienen 279 g de poli(aldehído ácido carboxílico)(contenido de COOH = 71%, contenido de carbonilo = 22%, $\bar{P} = 60$).
25 de COOH = 71%, contenido de carbonilo = 22%, $\bar{P} = 60$).

30 b) 1100 ml de un gel preparado según el ejemplo 15a), que contiene 237 g de sustancia seca, fueron diluídos, después de destruir el peróxido de hidrógeno en exceso, con 240 ml de agua destilada, después se añaden 107 ml de solución al 40% de formaldehído, y finalmente se intro-



ducen bajo agitación, en el espacio de aproximadamente 4 horas, 443 ml de NaOH al 40%. Después de reposar durante algunas horas, se añaden 20 ml más de NaOH al 40%, se deja reposar durante algunas horas más, y se filtra.

5 C) 4/5 de esta solución alcalina de sal sódica de poli(oxiácido carboxílico) son neutralizados con 8 g de poli(oxiácido carboxílico) sólido (preparado por ejemplo, según uno cualquiera de los ejemplos indicados), y se separa por filtración de eventuales porciones no disueltas.

10 Se obtiene una solución al 21% del agente formador de complejos, la cual, igual que en todos los otros ejemplos, puede ser utilizada directamente, o a partir de la cual se puede obtener el agente formador de complejos en forma sólida y pura por evaporación del agua.

15 (por ejemplo estabilidad de complejos con iones Ca^{++} : $\lg K_{\text{stab}} = 2,06$, medida con intensidad iónica $I = 0,24$ moles $\times 1^{-1}$; valor de ensayo de Hampshire = 377).

Ejemplo 16.

20 a) Un producto, preparado análogamente al Ejemplo 17 por copolimerización oxidativa de acroleína con ácido acrílico y ácido maleico (carga: 50% en moles de ácido acrílico y 10% en moles de ácido maleico con relación a la cantidad de acroleína; 10% en moles de exceso de acroleína con relación a la cantidad de H_2O_2), de grado de polimerización medio $\bar{P} = 65$, contenido de $\text{COOH} = 70\%$, contenido de $\text{C} = \text{O} = 30\%$, obtenido con un rendimiento de aproximadamente 75% de la teoría, es sometido nuevamente a la reacción de Cannizzaro:

30 b) 400 ml de una de tales soluciones de polímero (aproximadamente al 40%) son mezclados con 233 ml de agua

21 JUL 1970



destilada. Luego se añaden gota a gota bajo agitación, gradualmente, 440 ml de NaOH al 20%, y finalmente se ajusta a pH = 11. Después de reposar durante algunas horas se ha establecido en la mezcla de reacción un pH = 9,5. Luego se neutraliza nuevamente a pH = 7. De este modo se obtiene a continuación una solución de agente formador de complejos aproximadamente al 25%.

Formación de complejos con Ca^{++} : $\lg K_{\text{stab}} = 2,05$ (medido con intensidad iónica $I = 0,24$ moles $\times 1^{-1}$. Valor de ensayo de Hampshire = 360.

Formación de complejos con Fe^{+++} : $\lg K_{\text{stab}} = 29,0$ (referido a intensidad iónica $I = 1,0$ moles $\times 1^{-1}$).

Ejemplo 17.

a) En una solución de 225 g de anhídrido de ácido maleico en 400 ml de agua destilada + 800 ml de H_2O_2 al 30% se añadieron gota a gota, con una temperatura de baño de caldeo de 60°C, a partir de 50°C, bajo agitación, 700 ml de acroleína en el espacio de aproximadamente 4,3 horas. Después de reposar durante algunas horas, se separa por filtración del polímero con precipitación sedimentado y se obtiene un poli(aldehído-ácido carboxílico) con contenido de $\text{COOH} = 46\%$, contenido de $\text{C} = \text{O} = 43\%$, $\bar{P} = 90$ (22% en moles de unidades de ácido maleico). El producto filtrado es una solución acuosa de un poli(aldehído-ácido carboxílico) de bajo peso molecular, de constitución similar, y puede ser utilizado igualmente para la preparación de agente formador de complejos.

b) 50 g de poli(aldehído ácido carboxílico) preparado de acuerdo con el Ejemplo 17a) son suspendidos en

380899



38 ml de H₂O destilado + 50 ml de formaldehído al 40%, y a esto se añaden gota a gota, gradualmente bajo agitación, 65 ml de NaOH al 40%. Después de terminación de la adición de álcali, se deja reposar durante algunas horas más, y luego se neutraliza con poli(oxiácido carboxílico) recientemente precipitado, todavía húmedo después de lavar hasta quedar libre de ácido, preparado según uno de los ejemplos indicados. Después de la separación por filtración de eventuales porciones no disueltas, se obtiene una solución acuosa de agente formador de complejos. El agente formador de complejos está caracterizado por los siguientes ejemplos:

Formación de complejos con Ca⁺⁺: $\lg K_{\text{stab}} = 1,52$ (medido con intensidad iónica $I = 0,25$ moles l⁻¹) Valor de ensayo de Hampshire : 224

Formación de complejos con Fe⁺⁺⁺: $\lg K_{\text{stab}} = 29,6$ (referido a intensidad iónica $I = 1,0$ moles l⁻¹)

Ejemplo 18.

a) 110 ml de agua destilada y 270 ml de H₂O₂ al 30% son preparados previamente y son calentados a 50°C con un baño de caldeo (50°C). En el espacio de 75 minutos se introduce una mezcla de 200 ml de acroleína recientemente destilada y 216 ml de ácido acrílico recientemente destilado bajo continua agitación. De este modo, la temperatura de reacción sube a 65°C y, 15 minutos después del final de la adición de acroleína y ácido acrílico con reflujo todavía débil, llega a 100°C. Por adición de 1000 ml de agua destilada y por refrigeración externa, se lleva la mezcla de reacción a una temperatura de 30°C, mientras que en caliente

21 JUL 1970



se disuelven gradualmente de nuevo los floculos o copos de polímero precipitados. La mezcla de reacción es dejada reposar durante algunas horas, solidificando para formar una solución ligeramente opalescente y muy viscosa. A continuación, se diluye con 500 ml de agua destilada y, bajo agitación, se precipita con 300 ml de ácido clorhídrico al 20%. El precipitado caseoso blanco es dejado sedimentar durante aproximadamente 1 hora, luego es filtrado, es lavado con agua destilada hasta quedar libre de ácido, y es secado en vacío a 60°C sobre NaOH. Se obtienen 187 g de un poli(aldehído ácido carboxílico) con un peso molecular medio $\bar{M} = 8100$; grado de polimerización aproximadamente 120; contenido de carboxilo: 69%; contenido de carbonilo 26%.

b) 166 g del poli(aldehído ácido carboxílico) son suspendidos en 500 ml de agua destilada y a esto se añaden 800 ml de una solución al 40% de formaldehído así como 166 ml de NaOH al 40%, en el espacio de 40 minutos. Después de separar por filtración la solución transparente de color amarillo claro de algunas porciones no disueltas, se deja reposar durante algunas horas y luego se neutraliza por adición de poli(oxiácido carboxílico) sólido (preparado según el Ejemplo 6) en porciones de 2 g. Después de disolver en total 12,3 g de poli(oxiácido carboxílico) se ha alcanzado un valor de pH de 5 hasta 6 de la solución de reacción. Se separa por filtración de las pocas porciones no disueltas y se evapora hasta sequedad.

Después de secar la sal sólida a 110°C en vacío, se obtienen 175 g de sal sódica de poli(oxiácido carboxílico) sólido con una estabilidad de complejo con iones Ca^{++} dada por $\lg K_{\text{stab}} = 2,05$ (medido con una intensidad iónica



$I = 0,23$ moles l^{-1} , y un valor de ensayo de Hampshire de 500;

con Fe^{+++} : $lg K_{stab} = 29,1$ ($pH = 11,5$; $I = 1,0$ mol. l^{-1}),

con Mn^{++} : $lg K_{stab} = 4,5$ ($pH = 9,4$; $I = 0,1$ mol. l^{-1}),

5 con Ca^{++} : $lg K_{stab} = 2,7$ ($pH = 9,7$; $I = 0,25$ mol. l^{-1}),

con Ag^+ : $lg K_{stab} = 3,7$ ($pH = 7,0$; $I = 0,025$ mol. l^{-1}).

En presencia del agente formador de complejos en una concentración de 1 mol l^{-1} , por ejemplo a partir de una solución 5×10^{-4} molar de Ag^+ con iones Cl^- en una concentración hasta de 10^{-3} moles l^{-1} no se sobrepasa el producto de solubilidad del $AgCl$, por consiguiente, incluso en el caso más desfavorable, en el que no debiera aparecer ningún efecto de sobresaturación, no se separa por precipitación nada más de $AgCl$.

15 Ejemplo 19.

Un poli(aldehído-ácido carboxílico) preparado de acuerdo con la memoria de patente alemana federal 1.138.546 por polimerización en emulsión oxidativa de acroleína con catalizador de poliacroleína- SO_2 en presencia de aire en calidad de reactivo de oxidación, de grado de polimerización medio $\bar{P} = 5000$ con el contenido de carboxilo = 11% y el contenido de carbonilo = 43%, es hecho reaccionar del modo ya descrito, por reacción de Cannizzaro y condensación con formaldehído, para formar una solución de sal de poli (oxiácido carboxílico). El poli(oxiácido carboxílico) resultante en este caso está caracterizado por:

20 Contenido de $COOH = 48\%$, contenido de $OH = 55\%$; para comprobar la capacidad de formación de complejos de sus sales se citará aquí la estabilidad de complejos con:

30 Fe^{+++} : $lg K_{stab} = 28,6$ (referido a intensidad iónica $I =$

380899



1,0 moles $\times 1^{-1}$).

Ejemplo 20.

5 a) En una carga previamente preparada de 660 ml de H_2O_2 al 30% se introducen, con una velocidad de adición gota a gota de 10 ml por minuto, bajo calentamiento en un baño de caldeo (60°C), bajo agitación, 1529 ml de una solución acuosa de acroleína bruta (aproximadamente 25% de acroleína), libre de estabilizador. Después de esto se concentra a aproximadamente 1100 ml, después de añadir 0,03 g
10 de MnO_2 . Se obtiene una solución aproximadamente al 40% de poli(aldehído-ácido carboxílico)(contenido de COOH = 68%, contenido de C = 0 20%, $\bar{P} = 9$).

b) 600 ml de esta solución de polímero son diluídos con 380 ml de agua destilada. Por introducción de NaOH al 20% (10 ml por minuto) se ajusta bajo agitación a pH =
15 12. Después de algunas horas de reposo la solución es neutralizada. El agente formador de complejos así preparado es caracterizado en su actividad por los Ejemplos (referido al producto sólido y puro):

20 Formación de complejos con Ca^{++} : $\lg K_{stab} = 1,45$ (medido con intensidad iónica $I = 0,24$ moles $\times 1^{-1}$); valor de ensayo de Hampshire = 356

25 Formación de complejos con Fe^{+++} : $\lg K_{stab} = 28,5$ (referido a intensidad iónica $I = 1,0$ moles $\times 1^{-1}$).

Ejemplo 21.

30 Procediendo de acuerdo con el Ejemplo 20a), utilizando una solución acuosa de acroleína bruta, estabilizada con hidroquinona, se obtiene una solución de poli(alde-

21 JUL



hido-ácido carboxílico)(contenido de COOH = 80%, contenido de C = O 20%, $\bar{P} = 18$, referido al polímero sólido puro), la cual, después de llevar a cabo la reacción de Cannizzaro según el Ejemplo 20 b), conduce a una solución de sal de poli(oxiácido carboxílico)(contenido de COOH = 58%, contenido de OH = 7%, referido al polímero sólido puro). El producto muestra nuevamente capacidad de formación de complejos con iones metálicos, demostrada por los siguientes ejemplos (referido a la actividad de la sal sódica de poli(oxiácido carboxílico) sólida y pura):

5
10

Formación de complejos con Ca^{++} : $lg K_{stab} = 1,83$ (medido con intensidad iónica I = 0,24 moles x l^{-1}); valor de ensayo de Hampshire = 326

15

Formación de complejos con Fe^{+++} : $lg K_{stab} = 30,2$

Ejemplo 22.

20

a) En una carga previamente preparada de una mezcla agitada de 800 ml de H_2O_2 al 30% y 400 ml de agua destilada se introduce gota a gota (velocidad de adición gota a gota = 3,0 ml por minuto), bajo calentamiento con un baño de caldeo, una mezcla de 580 ml de acroleína recientemente destilada y 117 ml de ácido acrílico destilado. Después del final de la reacción, se obtiene una solución muy viscosa, aproximadamente al 34% de poli(aldehído-ácido carboxílico) (contenido de COOH = 75%, contenido de C = O 21%, $\bar{P} = 10$, referido al polímero sólido y puro).

25

30

b) 500 ml de esta solución de polímero son mezclados bajo agitación, gradualmente, con 405 ml de NaOH al 20%. Después de reposar durante algunas horas se precipita con metanol. Después de corto secado del precipitado a 100°C en

380899



21 JUL

vacío, se obtiene sal sódica de poli(oxiácido carboxílico) sólida y pura, cuya capacidad de formación de complejos está dada por los siguientes ejemplos:

5 Formación de complejos con Ca^{++} : $lg K_{stab} = 1,8$
(medido con intensidad iónica $I = 0,24 \text{ moles} \times \text{litro}^{-1}$).

Valor de ensayo de Hampshire = 334.

Formación de complejos con Fe^{+++} : $lg K_{stab} = 28,5$.

Ejemplo 23.

10 a) Una mezcla de 945 ml de agua destilada, 307 ml de acroleína recientemente destilada y 168 ml de ácido acrílico recientemente destilado es calentada a 55°C. A partir de esta temperatura, se introducen bajo intensa agitación 105 ml de una solución al 30% de H_2O_2 en el espacio de 1,5 horas. A continuación se diluye con 200 ml de agua destilada y se aumenta lentamente la temperatura a 70°C. Después
15 de que, mediante el calor de reacción, la temperatura de la mezcla de reacción ha subido adicionalmente a 75°C, se diluye con 200 ml de agua destilada y se enfría a 50°C. A continuación, se predipita con 200 ml de HCl al 10%, se deja
20 sedimentar durante corto tiempo y se filtra. Después de lavar y secar el polímero, se obtienen 165 g de poli(aldehído-ácido carboxílico)(contenido de $\bar{C}OOH = 58\%$, contenido de carbonilo = 6%, $\bar{P} = 110$).

25 b) 100 g de este poli(aldehído-ácido carboxílico) son suspendidos en 300 ml de agua destilada y a esto se añaden 50 ml de una solución al 40% de HCHO. Bajo agitación, se introducen lentamente 87 ml de NaOH al 40%. Después de agitar durante 50 minutos, la mezcla de reacción reacciona en forma neutra. Se añaden 43 ml más de NaOH al 40%, y se
30 deja reposar durante algunas horas. Finalmente tiene lugar precipitación con 231 ml de HCl al 20%. Después de lavar

21 JUL



y secar se obtienen 89 g de poli(oxiácido carboxílico)
(contenido de COOH = 73%, contenido de OH = 8%).

5 c) Por tratamiento del poli(oxiácido carboxílico)
con NaOH se obtiene nuevamente la sal bien soluble en agua,
que en calidad de agente formador de complejos está caracte-
rizada por: $\lg K_{Ca^{++}} = 1,82$; valor de ensayo de Hampshi-
re = 332.

Ejemplo 24.

10 a) En una carga previamente preparada y agitada
(en un baño de caldeo de 60°C) de 800 ml de H₂O₂ al 30% +
400 ml de un destilado, tal como se obtiene en la recupera-
ción de monómero residual por concentración de una carga
análoga (el cual consiste en 1% de acroleína, 7% de ácido
acrílico y 92% de agua) se añaden gota a gota, a partir de
15 50°C, 813 ml de acroleína en el espacio de aproximadamente
4,5 horas. De este modo la temperatura de reacción sube
gradualmente hasta aproximadamente 80°C., y después de so-
brepasar este máximo disminuye de nuevo lentamente. Después
de reposar durante algunas horas, se precipita con 500 ml
20 de HCl al 20%, se separa por filtración el precipitado, se
lava y se seca. Se obtiene un poli-(aldehído-ácido carboxí-
lico) de grado de polimerización medio $\bar{P} = 79$, un contenido
de carboxilo de 61%, y un contenido de carbonilo de 4%.

25 b) La reacción de este producto en una reacción
de Cannizzaro, bajo simultánea condensación con formaldehído
de acuerdo con los métodos descritos, conduce a un poli(oxiá-
cido carboxílico) de un contenido de carboxilo = 64% y un
contenido de hidroxilo de 4%. El producto, en forma de sus
sales, es nuevamente apropiado como agente formador de com-
30 plexos (por ejemplo formación de complejos con Ca⁺⁺: \lg

14.7.70

- 43 -

380899

21 JUN



$K_{stab} = 1,58$, medido con intensidad iónica $I = 0,24$ moles l^{-1} ; valor de ensayo de Hampshire = 202).

Ejemplo 25.

5 Como comparación, con el polímero de acuerdo con la memoria de patente belga 611.797, correspondiente al estado conocido de la técnica, se preparó, de acuerdo con el procedimiento indicado en la memoria de patente citada, un producto de grado de polimerización medio $\bar{P} = 520$, con un contenido de grupos OH = 0,81 equivalentes/100 g, con la
10 acidez = 0,38 equivalentes/100 g y con un contenido de carbonilo = 0,2 equivalentes/100 g. Sin embargo, el producto es inapropiado para la utilización como agente formador de complejos, ya que, por ejemplo, la sal sódica de este producto no muestra, con los métodos indicados, ninguna constante commensurable de estabilidad de complejos con Ca^{++} ,
15 el ácido libre ya precipita en un margen débilmente ácido (por debajo de un valor de pH de aproximadamente 5), y además muestra elevada tendencia a la formación de lactona, por lo cual no es de modo sencillo reversible esta formación
20 de precipitado por adición de álcali.

REIVINDICACIONES

25

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 siguientes:

1. Procedimiento para fijar iones metálicos en

14.7.70

- 44 - 380899



21 JUN

en complejos de iones metálicos caracterizado porque en calidad de agente formador de complejos se utiliza un polímero que tiene grupos carboxilo o carboxilato e hidroxilo, de cadena recta o reticulado, que en la cadena principal contiene predominantemente enlaces C-C, cuya proporción de grupos carboxilo o carboxilato a grupos hidroxilo se encuentran entre 1,1 y 15, preferiblemente entre 2 y 9, y cuyo grado de polimerización mínimo es de 3, preferiblemente de 3 hasta 600.

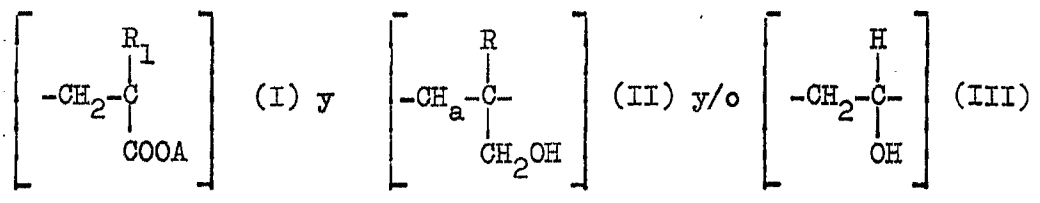
5

10

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de agente formador de complejos se utiliza un polímero que tiene grupos carboxilo o carboxilato e hidroxilo, así como eventualmente, en número secundario grupos vinilo o carbonilo en posición laterla, de cadena recta o reticulado, que contiene en la cadena principal predominantemente enlaces C-C, el cual está constituido predominantemente por unidades de las fórmulas generales

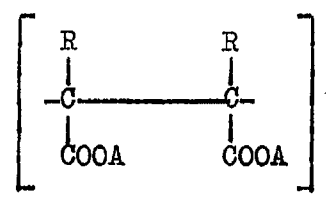
15

20



como componentes principales, y eventualmente tiene junto a éstos, en número secundario, también unidades de la fórmula general

25



en las que A representa hidrógeno, una valencia de un metal monovalente o polivalente, especialmente de un metal alcalino, preferiblemente sodio, o amonio, R y R¹ son iguales

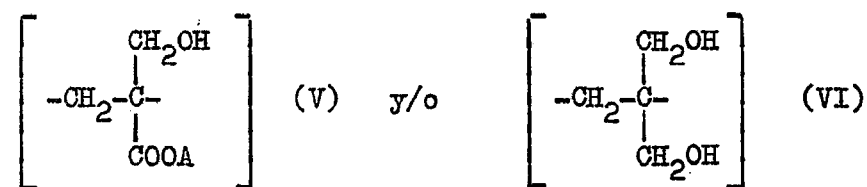
30
14.7.70

2 1 JUL 2



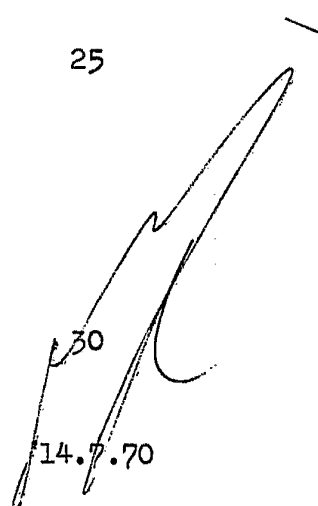
o diferentes y significan un grupo alcoholilo con 1 a 6 átomos de carbono, especialmente un grupo metilo o preferiblemente un átomo de hidrógeno, y R¹ representa además un átomo de halógeno, especialmente un átomo de cloro, y cuyas unidades (I), (II), (III), y (IV) pueden estar dispuestas en cualquier orden de sucesión, y en que la frecuencia media de estas unidades en él, incluso en ausencia de una o varias de estas unidades, corresponde a una proporción de grupos carboxilo o carboxilato a grupos hidroxilo por encima de 0,5, especialmente entre 1,1 y 16, preferiblemente entre 2 y 9, cuyo grado de polimerización mínimo es de 3, especialmente de 3 a 5.000, preferiblemente de 3 a 600.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque en calidad de agente formador de complejos, se utiliza un polímero que adicionalmente tiene también unidades de las fórmulas generales



en número secundario.

4. Procedimiento para fijar iones metálicos en complejos de iones metálicos.



380899

21 JUN 1970



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de 47 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 21 JUN. 1970

P.A.

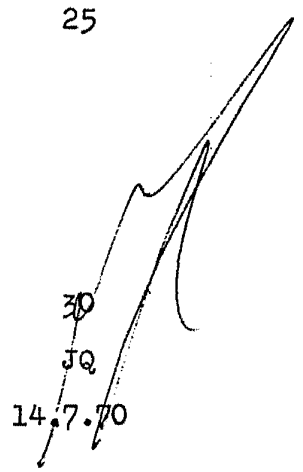
Alfonso de Paz y Salas
Por Poder. *[Handwritten signature]*

10

15

20

25



380899