

381479

30

P.- 45.018
E1 9201 AC
"Komplex-
bildner"
Rehecha I



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE B01
SUBCLASE J

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

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

entidad alemana

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

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FIJACION DE IONES METALICOS EN
COMPLEJOS DE IONES METALICOS" (Clase Internacional B01J)

38 1479

30



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

Los agentes formadores de complejos son conocidos desde hace largo tiempo en gran número. Se trata en este caso, la mayor parte de las veces, 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 etiléndiaminotetraacético, ácido dietiléntriaminopentaacético, ácido N-oxetiletildiaminotriacético, ácido polialcohilén-poliámin-N-policarboxílico, ácidos difosfónicos y polifosfónicos. Tales agentes formadores de complejos son utilizados, por ejemplo, en grandes cantidades en agentes de enjuagado, de lavado, auxiliares de lavado y de limpieza así como en el blanqueo de la madera y de productos textiles. Sin embargo, su utilización está ligada frecuentemente con ciertas desventajas. Por ejemplo, con los compuestos que contienen nitrógeno, fósforo o azufre aparecen dificultades, dado que su utilización conduce a un incontrolado crecimiento de algas en las aguas residuales. Además, con los polifosfatos existe una tendencia a la hidrólisis para formar compuestos con una pequeña capacidad de formación de complejos, lo cual conduce a indeseables precipitados. Finalmente, se

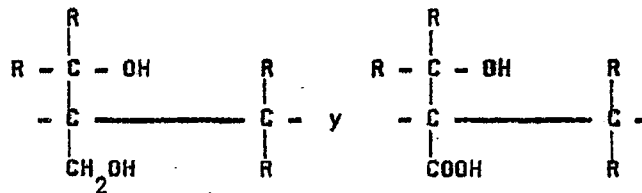


puede observar además en muchos casos un efecto de corrosión sobre metales, por ejemplo aluminio. Además se establecen límites a la idoneidad de estos compuestos para ser utilizados por la índole y la intensidad de su capacidad de eglutinación
 5 (Chem. Ind. XX. Sept. 1968, página 608).

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 una utilización técnica.

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

15



20'

En efecto, tales polímeros son capaces en principio de formar quelatos con algunos iones metálicos, pero no pudieron encontrar tampoco ningún acceso a la técnica, dado que no muestran
 25 ningún efecto útil en la práctica (memoria de patente belga

381479

30



611.797). Los correspondientes complejos tienen sólo una estabilidad muy pequeña y no siempre es satisfactoria su solubilidad.

Objeto del invento es la utilización de determinados ácidos aldehídocarboxílicos u oxialdehídocarboxílicos oligómeros o polímeros, o de sus sales, eventualmente en mezcla con otros poli (oxi-ácidos carboxílicos) u oxicompuestos polímeros capaces de formar complejos, en calidad de componentes de agentes de lavado y de limpieza, de baños de desengrasado y de desoxidación, en forma de sales metálicas, preferiblemente sales de magnesio, como componentes de baños peroxídicos para la estabilización de peróxidos y en calidad de portadores de iones metálicos y de reguladores de la concentración de iones metálicos, para fines agrícolas, y preferiblemente en general en calidad de agentes formadores de complejos. En este caso todas las utilizaciones arriba citadas se deben a la capacidad de estos ácidos o de sus sales para formar complejos con iones metálicos. Por ejemplo, estos muestran en agentes de lavado propiedades de detergencia mejorada, tal como las muestran también agentes formadores de complejos conocidos que contienen nitrógeno y/o fósforo. Como agentes formadores de complejos se deben entender dentro del marco de este invento también el efecto de intercambio de iones-polielectrolito, puramente electrostático, análogo al de intercambio de iones (G. Jander y H. Wendt: Lehrbuch

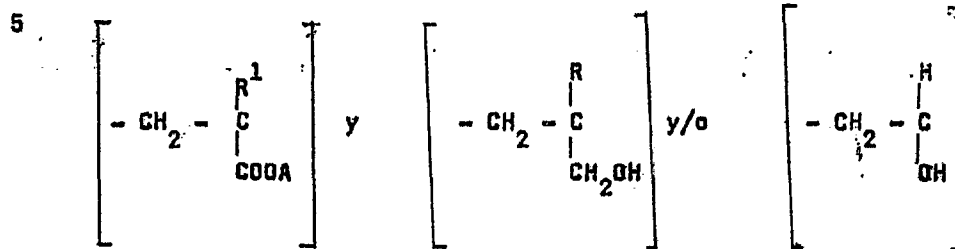
381479



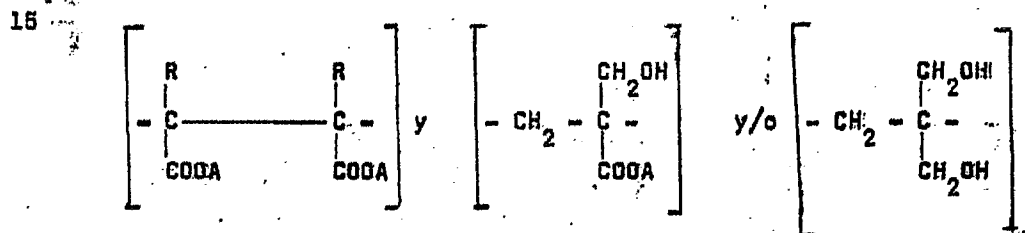
der analyt. und präp. anorg. Chemie, 3ª edición, páginas 23 hasta 29; Journal of Phys. Chem. 58 (1954) 1128).

De acuerdo con el invento, se utilizan para los fines citados oligómeros o polímeros que contienen en la cadena principal predominantemente enlaces C-C, prácticamente no reticulados, de cadena recta, que tienen grupos carboxilo, o carboxilato, carbonilo y eventualmente grupos terminales hidroxilo libres y/o lactonizados, cuyo contenido molar de grupos carboxilo o carboxilato es al menos de 50%, el de grupos carbonilo es como máximo de 50%, y eventualmente el de grupos hidroxilo terminales, eventualmente lactonizados de modo total o parcial, es como máximo de 66,6%, y cuyo grado de polimerización se encuentra entre 3 y 500, especialmente entre 3 y 300, preferiblemente entre 3 y 100. Estos pueden ser empleados por sí solos o eventualmente en mezcla con otros ácidos poli(oxiácidoscarboxílicos) o con oxicompuestos polímeros capaces de la formación de complejos. Como oxicompuestos polímeros se consideran especialmente poli(alcohol vinílico) y además disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos, o sus derivados. Ejemplos de otros poli(oxiácidoscarboxílicos) capaces de la formación de complejos son los que se han descrito en la solicitud de patente alemana P. 19 04 940.2. Se trata de polímeros que tienen grupos carboxilo o carboxilato e hidroxilo, son de cadena recta o reticulados y en la cadena principal tienen predominantemente enlaces C-C. La proporción de grupos carboxilo o carboxilato a grupos hidroxilo se encuen-

tra entre 1,1 y 15, mientras que el grado de polimerización mínimo es de 3. Los polímeros están constituidos predominantemente por unidades de las fórmulas generales.



como componente principal. Además de éstas pueden estar presentes también, en número secundario, unidades de las fórmulas generales



Estos poli(oxiácidoscarboxílicos) pueden ser añadidos a la mezcla en cantidades que corresponden como máximo a un grupo OH por grupo carboxilo o carboxilato. En tales mezclas, especialmente las formas ácidas de los oligómeros o polímeros de acuerdo con el invento pueden servir simultáneamente también para

25

381479

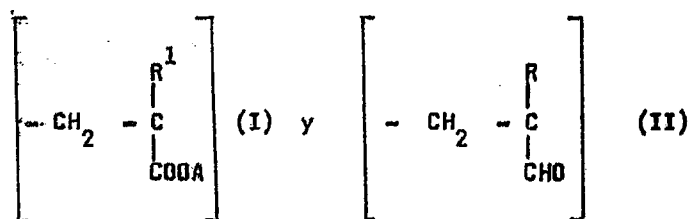


la neutralización y para la amortiguación o tamponamiento.

Los oligómeros o polímeros que se han de utilizar de acuerdo con el invento son apropiados, entre otras cosas, especialmente para los fines citados, porque están
5 prácticamente sin reticular, es decir que las reticulaciones debidas a reacciones secundarias en la preparación sólo están presentes en grado limitado, que carece de importancia para su utilización. Junto a ello pueden tener también en cantidades secundarias grupos vinilo en posición
10 lateral, los cuales sin embargo no tienen importancia para los agentes formadores de complejos citados.

Se prefieren sin embargo los oligómeros o polímeros que en la cadena principal contienen predominantemente enlaces C-C, prácticamente no reticulados, de cadena
15 recta, que tienen grupos carboxilo o carboxilato, carbonilo y eventualmente grupos hidroxilo terminales libres y/o lactonizados, o mezclas que los contienen, que están constituidos predominantemente por unidades de las fórmulas generales

20



25

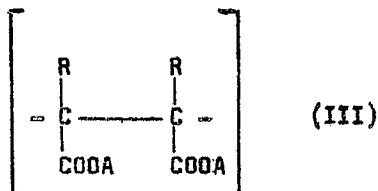
381479

30



como componente principal, y que eventualmente contienen junto a esto, en número secundario, también grupos vinilo en posición lateral o unidades de la fórmula general

5



10

en las que A representa un átomo de hidrógeno, una valencia de un metal monovalente o polivalente, especialmente de 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 puede significar además un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro; cuyas unidades (I), (II) y (III) pueden estar dispuestas en cualquier orden de sucesión y en que la frecuencia media de estas unidades corresponde a un contenido molar de grupos carboxilo o carboxilato de al menos 50%, a uno de grupos carbonilo de como máximo 50% y eventualmente a uno de grupos hidroxilo terminales, eventualmente lactonizados de modo total o parcial, de como máximo 66,6%, y cuyo grado de polimerización se encuentra entre 3 y 500, especialmente entre 3 y 300, preferiblemente entre 3 y 100, para los fines citados en la reivin-

20

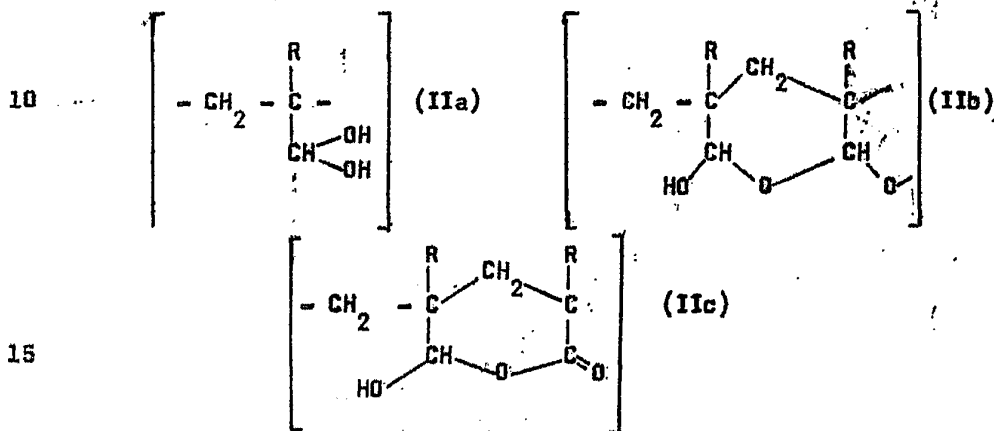
25

28.12.72



dicación 1.

En estos polímeros, las unidades del tipo (II) pueden estar presentes también en forma total- o parcialmente hidratada o, a causa de reacciones con los grupos contiguos, en forma de estructuras cíclicas, de modo que resultan estructuras cíclicas, acetálicas o también acilálicas:



En este caso, estas estructuras especiales, dado que se encuentran en relación mediante equilibrios fácilmente reversibles con las estructuras carbonilo abiertas simples (II), no tienen ninguna importancia especial para las utilizaciones de acuerdo con el invento.

Los oligómeros o polímeros que se han de utilizar de acuerdo con el invento pueden ser preparados de manera de por si conocida por copolimerización de aldehídos alfa,beta-insa-



turados con ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos alfa, beta-insaturados en presencia de catalizadores de radicales o de catalizadores Redox, así como por oxidación parcial de polialdehidos tales como poliacroleínas, o por reacción parcial de Cannizzaro con poliacroleínas o con poli(aldehido-ácidos carboxílicos).

Sin embargo, pueden ser preparados de modo especialmente favorable por polimerización oxidativa de aldehidos alfa, beta-insaturados, preferiblemente acroléina, o por copolimerización oxidativa de aldehidos alfa,beta-insaturados con ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos alfa,beta-insaturados, preferiblemente ácido acrílico o ácido maleico, o por terpolimerización oxidativa de aldehidos alfa,beta-insaturados con ácidos monocarboxílicos alfa,beta-insaturados o con ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados. Sin embargo, las condiciones de polimerización se deben escoger, de manera de por sí conocida, de modo que se mantenga el necesario contenido mínimo de grupos carboxilo, el necesario contenido máximo de grupos carbonilo, el necesario contenido máximo de grupos hidroxilo y el necesario grado de polimerización. En calidad de agentes oxidantes y al mismo tiempo de iniciadores de polimerización se consideran en este caso peróxidos o perácidos. Preferiblemente se utiliza H_2O_2 . El contenido de $COOH$ y de CO de los polímeros puede ajustarse en la polimerización oxidativa por la cantidad utilizada, por ejem-

38 14 79

30



5 plo, de acroleína, ácido acrílico y agente oxidante. Como el compuesto peroxídico actúa al mismo tiempo como agente regulador, fijando previamente sus concentraciones o cantidades con relación al monómero se puede influir sobre el grado de polimerización, y por consiguiente indirectamente también sobre el contenido de hidroxilo.

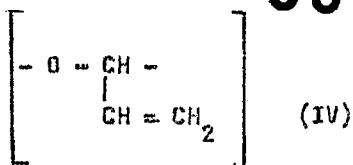
10 Con cantidad creciente de agente oxidante disminuye el grado de polimerización, y a la inversa. Por ejemplo, con una concentración inicial de H_2O_2 de 20% y con una proporción de H_2O_2 a acroleína de 1:1, se obtiene un grado de polimerización medio de 3,2, un contenido de COOH de 67%, un contenido de CO de 14% y un contenido de hidroxilo de aproximadamente 15%. Por el contrario, si en condiciones por lo demás iguales se utiliza una proporción cuantitativa del H_2O_2 a la acroleína de 0,7:1, se obtiene un grado de polimerización de 13, un contenido de COOH de 66%, un contenido de CO de 21% y un contenido de OH de aproximadamente 7%. La polimerización se lleva a cabo convenientemente en forma de polimerización en solución. Sin embargo, se puede realizar también como polimerización con precipitación o como polimerización en emulsión. Los oligómeros o polímeros obtenidos según este método pueden contener, además de las unidades citadas, en cantidad secundaria, también grupos vinilo en posición lateral, en forma de unidades del tipo

15

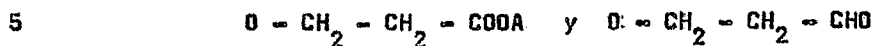
20

25

381479

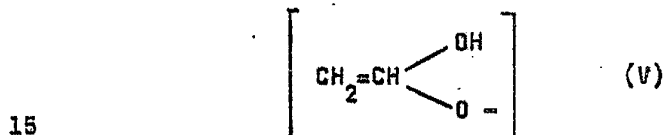


así como grupos en posición lateral del tipo

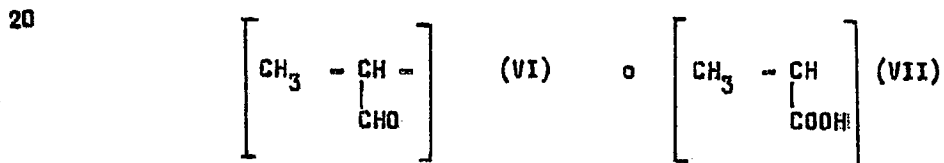


Sin embargo, estos carecen de importancia para las utilizations de acuerdo con el invento.

10 Como grupos terminales pueden aparecer, además de los citados, también grupos carboxilo, carbonilo, CH_2OH y grupos semiacetálicos del tipo:



así como grupos vinilo o también átomos de hidrógeno, por ejemplo en forma de grupos del tipo



25 así como restos del catalizador utilizado. También, carecen

381479 30



de importancia para las utilizaciones de acuerdo con el invento.

Los oligómeros o polímeros preparados de acuerdo con uno de los procedimientos indicados pueden ser empleados directamente, o también en forma de sus sales, para los fines citados, especialmente en calidad de agentes formadores de complejos. Eventualmente, se debe aconsejar añadir a la mezcla, para algunos fines de utilización, también pequeñas cantidades (hasta como máximo medio grupo OH por grupo carboxilo o carboxilato en la mezcla) de un compuesto hidroxílico polimérico, preferiblemente poli(alcohol vínicico). Como los oligómeros o polímeros de acuerdo con el invento, compuestos aldehído-carboxílicos o compuestos oxialdehído-carboxílicos, constituyen en sus formas H (A = H) ácidos débiles, pueden ser utilizados al mismo tiempo para la neutralización de soluciones alcalinas, especialmente soluciones alcalinas de agentes formadores de complejos de poli(oxiácido-carboxílico), o para el tamponamiento de sistemas en los cuales son deseados como agentes formadores de complejos.

Los datos porcentuales de los índices de carboxilo o carboxilato, carbonilo e hidroxilo, corresponden a datos porcentuales-molares-de base, es decir el número medio de grupos COOH, CO y OH por 100 unidades monómeras en el polímero.

El invento es explicado con más detalle mediante



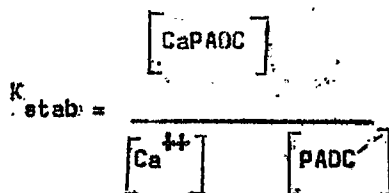
los siguientes ejemplos. El ensayo de Hampshire citado en algunos ejemplos es descrito en la publicación de la firma Hampshire Chemical Corp., pág. A2. Se trata en este caso de una magnitud de medición para la "actividad de detergencia mejorada" de un producto. Según éste, se disuelven exactamente 2 g de agente formador de complejo en forma de polvo en 50 ml de agua destilada, se neutralizan, se mezclan con 10 ml de una solución al 2% de carbonato de sodio, se ajusta su valor de pH a 11 hasta 12 y se diluye la solución 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 visible y duradero. La capacidad de fijación de carbonato de calcio del agente formador de complejos se calcula de acuerdo con la fórmula

15 ml de solución de acetato de calcio x 25 = mg de CaCO₃ fijado/g
 peso de agente formador de complejo de agente formador de complejo.

Las estabilidades de complejo indicadas en los ejemplos fueron determinadas del siguiente modo:

1.- Determinación de la estabilidad de complejo con Ca⁺⁺; medición de la concentración de Ca⁺⁺ libre en el equilibrio de formación del complejo pasando por el complejo coloreado entre Ca⁺⁺ y el colorante indicador metálico "Eriochromewarz T" (Mezcla de Eriocromo 3M) con definición de la constante de estabilidad de complejo de acuerdo con:

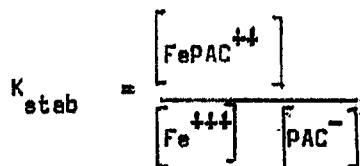
381479



5 en que PADC^{-} deben ser los aniones del agente formador de complejos considerados como ácidos aldehído-di-carboxílicos polímero (un tramo de cadena homólogo en promedio con dos grupos COO^{-} es considerado como unidad). Las mediciones tuvieron lugar en solución tamponada de $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ a pH 10 y con una intensidad iónica $I = 0,24$ moles \cdot L $^{-1}$.

2. Determinación de la estabilidad de complejo con Fe^{+++} : medición pasando por el producto de solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en solución amoniacal a pH = 11 con definición de la constante de estabilidad de complejo de acuerdo con:

16



20 en que PAC^{-} deben ser los aniones del agente formador de complejos considerados como ácidos aldehído-mono-carboxílicos polímeros (un tramo de cadena homólogo en promedio con un grupo $-\text{COO}^{-}$ es considerado como unidad). Las mediciones tuvieron lugar aproximadamente a pH 11 y fueron referidas a una intensidad iónica $I = 1,0$ moles \times L $^{-1}$.



Ejemplo 1. En una carga previamente preparada, agitada y calentada a 55°C, de 850 ml de H₂O destilada, 427 g de anhídrido de ácido maleico y 1100 ml de H₂O₂ técnica al 35% allí disueltos se introducen gota a gota en el espacio de 5,5 horas

5 1170 ml de acroleína destilada. En el espacio de los primeros 10 minutos de la adición gota a gota aumenta a 60°C la temperatura del baño de caldeo y se mantiene en este valor hasta una hora después del final de la introducción gota a gota. Después se deja enfriar la mezcla de reacción, se filtra con succión de

10 la pequeña porción de polímero de elevado peso molecular y se concentra el filtrado obtenido en vacío a 1330 ml. Se obtiene una solución al 83% de poli(aldehído-ácido carboxílico). El polímero posee un grado de polimerización medio $\bar{P} = 4$, un contenido de carboxilo de 50%, un contenido de carbonilo de 26% y

15 un contenido de hidroxilo en forma de grupos terminales de 5%. El producto forma complejos solubles en agua con casi todos los iones metálicos; la formación de complejos con iones Ca⁺⁺ está caracterizada por ejemplo por la constante de estabilidad de complejo dada por su logaritmo decimal:

20

$$\lg K_{\text{stab}} = 1,8;$$

la actividad de detergencia mejorada está dada además por el valor de ensayo de Hampshire, para la sal sódica de poli (aldehído-ácido carboxílico), de 278.

25

381479

30



Ejemplo 2. En una carga previamente preparada y agitada de 660 ml de H_2O_2 al 30% se introducen 1529 ml de una mezcla de 90 ml de ácido acrílico estabilizado con 0,5% de hidroquinona y 1360 g de solución acuosa no estabilizada de acroleína bruta, que contiene aproximadamente 30% de acroleína junto con pequeñas cantidades de formaldehído, acetaldehído y ácido acético, a partir de 50°C, en el espacio de aproximadamente 3 horas. En este caso se ajusta la temperatura del baño de caldeo a 60°C en el espacio de los primeros 10 minutos de la introducción. Después de haber tenido lugar la adición de la mezcla de acroleína y de ácido acrílico, se sigue agitando durante aproximadamente 3 horas más a una temperatura del baño de 60°C, después se deja enfriar y después de añadir 80 mg de MnO_2 para la destrucción de un eventual resto excesivo de H_2O_2 se concentra en vacío hasta aproximadamente 1100 ml. Se obtiene una solución aproximadamente al 41% de poli(aldehído-ácido carboxílico). Este poli(aldehído-ácido carboxílico) posee un grado de polimerización medio $\bar{P} = 9$, un contenido de carboxilo de 68%, un contenido de carbonilo de 20%, un contenido de hidroxilo de aproximadamente 5%, y es apropiado en calidad de agente formador de complejos. Por ejemplo, forma complejos con iones Fe^{+++} , caracterizados por la constante de estabilidad de complejo:

$$\lg K_{stab}^{Fe^{+++}} = 25,7$$

25



o con iones Ca^{++} , caracterizados por la constante de estabilidad de complejos:

$$\lg K_{\text{stab}}^{\text{Ca}^{++}} = 2,1$$

5,

El valor de ensayo de Hampshire de la sal sódica de este poli(aldehído-ácido carboxílico) es de 395.

Ejemplo 3. Un poli(aldehído-ácido carboxílico) preparado análogamente al Ejemplo 2 utilizando acroleína no estabilizada (que contiene 0,3% de hidroquinona), de grado de polimerización medio $\bar{P} = 18$, un contenido de COOH de 80%, un contenido de carbonilo de 20% y un contenido de grupos terminales hidroxilo de 2% fue investigado en cuanto a su capacidad de formación de complejos con iones Ca^{++} y Fe^{+++} . Resultaron para las constantes de estabilidad de complejos, expresadas en forma de sus logaritmos decimales, los valores:

10

15

$$\lg K_{\text{stab}}^{\text{Ca}^{++}} = 2,2$$

$$\lg K_{\text{stab}}^{\text{Fe}^{+++}} = 28,8$$

20

El valor de ensayo de Hampshire de la sal sódica de este poli(aldehído-ácido carboxílico) se encuentra en 395.

Ejemplo 4. Un poli(aldehído-ácido carboxílico), preparado por copolimerización oxidativa de acroleína con ácido acrílico en un procedimiento análogo al Ejemplo 1, de grado de

25

38 1479

30 D



polimerización medio $\bar{P} = 50$, con un contenido de carboxilo de 80% y un contenido de carbonilo de 20% así como un contenido de hidroxilo de 2%, fue investigado en cuanto a su capacidad de formación de complejos con Ca^{++} y Fe^{+++} . Para las constantes de estabilidad de complejo resultaron los valores:

$$\lg K_{\text{stab}}^{\text{Ca}^{++}} = 2,3$$

$$\lg K_{\text{stab}}^{\text{Fe}^{+++}} = 29,4$$

10 El valor de ensayo de Hampshire de la sal sódica de este producto se encuentra en 530.

Ejemplo 5.— Un poli(aldehído-ácido carboxílico) preparado en un procedimiento análogo como en los ejemplos antes citados, de grado de polimerización medio $\bar{P} = 45$, con un contenido de carboxilo de 74%, un contenido de carbonilo de 22% y un contenido de hidroxilo en forma de grupos terminales de aproximadamente 2%, fue investigado en cuanto a su capacidad de formación de complejos con iones metálicos:

15 El producto forma complejos con iones Ca^{++} , caracterizados por la constante de estabilidad de complejo:

$$\lg K_{\text{stab}}^{\text{Ca}^{++}} = 2,25$$

20 y el valor de ensayo de Hampshire para la sal sódica del



poli(aldehído-ácido carboxílico), como medida de la actividad de detergencia mejorada, de 550; además, forma complejos con iones Fe^{+++} , caracterizados por la constante de estabilidad de complejos:

$$5 \quad \lg K_{stab}^{Fe^{+++}} = 29,5$$

Además se comprobó la formación de complejos solubles en agua con todavía otros iones metálicos con ayuda de la ausencia de la precipitabilidad de estos iones con reactivos de precipitación apropiados en presencia de la sal sódica de poli(aldehído-ácido carboxílico), bajo condiciones en las cuales, sin presencia del agente de formación de complejos, aparece precipitación:

15 Para esto, en cada caso, una carga previamente preparada de 10 ml de solución 0,2 molar de poli(aldehído-ácido carboxílico) fue mezclada bajo agitación con 2 ml de NaOH 1 molar, 20 ml de H_2O destilada y 5 ml de una solución aproximadamente 0,1 molar de sal. A estas soluciones se añadieron
20 bajo agitación cada vez 10 ml de una solución aproximadamente 0,1 molar del correspondiente reactivo de precipitación. En ensayos testigos paralelos con el correspondiente volumen de H_2O destilada en lugar de NaOH y de la solución de poli(aldehído-ácido carboxílico), se comprobó la precipitabilidad
25 de los iones metálicos bajo las condiciones citadas con los reactivos de precipitación utilizados:

381479

30



Ión metálico	Ausencia de la precipitabilidad (en presencia del agente forma- dor de complejo) con:
Mg ⁺⁺	OH ⁻ , F ⁻ , CO ₃ ⁻⁻⁻
5 Ba ⁺⁺	Oxalato ⁻⁻⁻ , CO ₃ ⁻⁻⁻
Tl ⁺	BrO ₃ ⁻
Ca ⁺⁺	OH ⁻ , CO ₃ ⁻⁻⁻
Cd ⁺⁺	OH ⁻ , CO ₃ ⁻⁻⁻ , Oxalato ⁻⁻⁻
10 La ⁺⁺⁺	CO ₃ ⁻⁻⁻
Cr ⁺⁺⁺	PO ₄ ⁻⁻⁻
Mn ⁺⁺	OH ⁻ , CO ₃ ⁻⁻⁻ , PO ₄ ⁻⁻⁻
15 Co ⁺⁺	OH ⁻ , CO ₃ ⁻⁻⁻ , PO ₄ ⁻⁻⁻
Ni ⁺⁺	OH ⁻ , CO ₃ ⁻⁻⁻ , PO ₄ ⁻⁻⁻
Ag ⁺	en solución suficientemente di- luida (aproximadamente 10 ⁻⁴ mo- lar) no precipitable con Cl ⁻ .

20 Ejemplo 6. Un poli(aldehído-ácido carboxílico) de grado de polimerización medio $\bar{P} = 100$, de contenido de carbono 21% y de contenido de carboxilo 74% dió, en la investigación en cuanto a su capacidad de formación de complejos con iones Ca⁺⁺, los valores:

25
$$\lg K_{Ca^{++}} = 2,4$$

estab



También, en forma de su sal sódica dió un valor de ensayo de Hampshire de 470, como medida de la actividad de detergencia mejorada.

5 Ejemplo 7. Un poli(aldehído-ácido carboxílico), preparado por copolimerización de acroleína con ácido acrílico, caracterizado por su grado de polimerización medio $\bar{P} = 260$, su contenido de carboxilo de 75%, su contenido de carbonilo de 17% y su contenido de hidroxilo en forma de grupos terminales de aproximadamente 0,7%, posee propiedades de formación de complejos. Por ejemplo, la estabilidad de los complejos con iones Fe^{+++} , caracterizada por la constante de estabilidad de complejo, expresada en forma de su logaritmo decimal, es:

15
$$\lg K_{stab}^{Fe^{+++}} = 29,4$$

La correspondiente constante de estabilidad de complejo de los complejos con iones Ca^{++} está dada por:

20
$$\lg K_{stab}^{Ca^{++}} = 2,1$$

La actividad de detergencia mejorada del producto en forma de su sal sódica está caracterizada por un valor de ensayo de Hampshire de 354.

25 Ejemplo 8. Para la neutralización de una solución de

38 1479

30



reacción fuertemente alcalina (pH = 13) de acuerdo con una
 reacción de Cannizzaro para la preparación de un agente for-
 mador de complejos de poli(oxi-ácido carboxílico) tal como
 se describe en la solicitud de patente alemana P- 1.904.940.2,
 5 que contiene 37% de una sal sódica de poli(oxiácido carboxi-
 lico) de grado de polimerización medio $\bar{P} = 100$, de contenido
 de carboxilato 84% y de contenido de hidroxilo 11%, se uti-
 lizó una solución acuosa al 24,6% del poli(aldehído-ácido car-
 boxílico) descrito en el Ejemplo 8. La solución neutra obte-
 10 nida fue evaporada hasta sequedad para la obtención de la
 mezcla de agente formador de complejos en forma sólida. La mez-
 cla de agente formador de complejo fue investigada en lo que
 se refiere a su capacidad de formación de complejos con iones
 Ca^{++} y Fe^{+++} . Como valores de las constantes de estabilidad de
 15 complejo, expresadas en forma de logaritmos decimales, resul-
 taron los siguientes:

$$\lg K_{\text{stab}}^{\text{Ca}^{++}} = 2,28 \qquad \lg K_{\text{stab}}^{\text{Fe}^{+++}} = 29,4$$

20 La mezcla de formación de complejos dió un valor de
 ensayo de Hampshire de 562.

Ejemplo 9. La investigación de un poli(aldehído-áci-
 do carboxílico) de grado de polimerización medio $\bar{P} = 38$, así
 como de contenido de carbonilo 30% y de contenido de carboxi-
 25 lo 70%, en cuanto a su capacidad de formación de complejos con



iones Ca^{++} y Fe^{+++} did, como valores para la constante de estabilidad de complejo, en forma de sus logaritmos decimales, los siguientes:

$$\begin{array}{l} 5 \\ \lg K^{\text{Ca}^{++}}_{\text{stab}} = 2,3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} \lg K^{\text{Fe}^{+++}}_{\text{stab}} = 29,4 \end{array}$$

En forma de su sal sódica, este poli(aldehído-ácido carboxílico) posee un valor de ensayo de Hampshire de 620.

10 Ejemplo 10. Por medición de las constantes de estabilidad de complejo del complejo de iones Fe^{+++} con un poli(aldehído-ácido carboxílico) de grado de polimerización medio $\bar{P} = 14$, de contenido de carbono 16% y de contenido de carboxilo 73% se obtuvo un valor de

$$\begin{array}{l} 15 \\ \lg K^{\text{Fe}^{+++}}_{\text{stab}} = 28,6 \end{array}$$

20 La capacidad de formación de complejos con iones metálicos fue comprobada, además de esto, también con complejos con iones Ca^{++} junto con la actividad de detergencia mejorada, por medición del valor de ensayo de Hampshire de la sal sódica de poli(aldehído-ácido carboxílico). Se encontró un valor de 328.

25 Ejemplo 11. Un poli(aldehído-ácido carboxílico) preparado por copolimerización oxidativa de acroleína y ácido ma-

381479

30



leico con peróxido de hidrógeno en calidad de catalizador de polimerización y reactivo de oxidación, de grado de polimerización medio $\bar{P} = 90$, de contenido de carbonilo 43% y de contenido de carboxilo 46% forma complejos solubles en agua con la mayor parte de los iones metálicos; esta capacidad de formación de complejos fue comprobada con ayuda de mediciones de las constantes de estabilidad de complejo de los complejos de este producto con iones Ca^{++} y con iones Fe^{+++} . Resultaron los valores

10

$$\begin{array}{l} \lg K^{\text{Ca}^{++}} \\ \text{stab} \end{array} = 2,03 \qquad \begin{array}{l} \lg K^{\text{Fe}^{+++}} \\ \text{stab} \end{array} = 26,95$$

15

En forma de su sal sódica, el producto posee un valor de ensayo de Hampshire de 276.

20

Ejemplo 12. A una solución acuosa de un poli(aldehído-ácido carboxílico) de grado de polimerización medio $\bar{P} = 4,5$, con el contenido de carbonilo de 25% y un contenido de carboxilo de 61%, así como un contenido de grupos terminales hidroxilo de 8%, se añadió una solución acuosa de poli(alcohol vínfilico), a saber en una proporción cuantitativa que correspondía a 3 grupos carboxilo del poli(aldehído-ácido carboxílico) por cada grupo hidroxilo del poli(alcohol vínfilico). La solución de mezcla obtenida fue evaporada hasta sequedad. Con la mezcla de formación de complejos se de-

25



terminaron, en comparación con los valores medidos con el poli(aldehído-ácido carboxílico) exento de poli(alcohol vinílico), las constantes de estabilidad de complejo de los complejos con iones Ca^{++} y Fe^{+++} ; los valores están referidos a la concentración de poli(aldehído-ácido-carboxílico) puro en mezcla con poli(alcohol vinílico):

$$\lg K^{\text{Ca}^{++}} = 1,96 \quad \lg K^{\text{Fe}^{+++}} = 27,95$$

10 Valor de ensayo de Hampshire 392 (en comparación con

$$\lg K^{\text{Fe}^{+++}} = 27,6$$

o un valor de ensayo de Hampshire 367 para el mismo poli(aldehído-ácido carboxílico) pero exento de poli(alcohol vinílico).

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 21 de Agosto de 1.969 bajo el número P 1942556.0, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-

hpf.



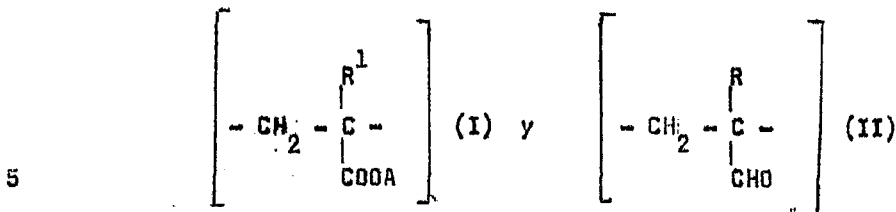
sentam para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento para la fijación de iones metálicos en complejos de iones metálicos, especialmente en baños de lavado y de limpieza, en baños de desengrasado y de desoxidación y en baños peroxídicos, caracterizado porque en calidad de agentes formadores de complejos, se utilizan oligómeros o polímeros que contienen en la cadena principal predomi-
10 nantemente enlaces C-C, prácticamente no reticulados, de cadena recta, que tienen grupos carboxilo o carboxilato, carbonilo y eventualmente grupos terminales hidroxilo libres y/o lactonizados, cuyo contenido molar de grupos carboxilo o carboxilato asciende al menos a 50%, el de grupos carbonilo asciende como máximo a 50% y eventualmente el de grupos hidro-
15 xilo terminales, eventualmente lactonizados de modo total o parcial, asciende como máximo a 66,6%, y cuyo grado de polimerización se encuentre entre 3 y 500, especialmente entre 3 y 300, preferiblemente entre 3 y 100, por si solos o eventualmente en mezcla con otros polioxiácidos carboxílicos o
20 de oxicompuestos polímeros capaces de formar complejos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de agentes formadores de complejos se utilizan oligómeros o polímeros que están consti-
25 tuídos predominantemente por unidades de las fórmulas genera-

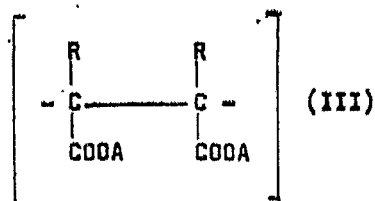


les



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

10



15

en los cuales A representa un átomo de 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 puede significar además un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro, cuyas unidades (I), (II) y (III) pueden estar dispuestas en cualquier orden de sucesión y en que la frecuencia media de estas unidades corresponde a un contenido molar de grupos carboxilo o carboxilato de al menos 50%, a uno de gru-

25

h.

381479

30 D



5 pos carbonilo de como máximo 50% y eventualmente a uno de grupos hidroxilo terminales, eventualmente lactonizados total- o parcialmente, de como máximo 66,6%, y cuyo grado de polime- rización se encuentra entre 3 y 500, especialmente entre 3 y 300, preferiblemente entre 3 y 100.

3ª.- Procedimiento para la fijación de iones metáli- cos en complejos de iones metálicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece- de, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 30 DIC. 1972

15

P. A.

Alberto de Elzaburu
Per Fodest 

28.12.72/CMA

- 29 -