

40 17 17 40 17 17



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
CLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
Joh.A.Benckiser GmbH, de nacionalidad ale  
mana, domiciliada en 6700 Ludwigshafen/  
Rhein, Jägerstrasse 30, (Alemania); por:  
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETI  
LENDIAMINO-MONO- $\beta$ -ACIDO PROPIONICO-TRI-  
(ACIDO METILENOSFONICO)".

Int. Cl. <sup>2</sup> C 07 F
.....T0000000.....

5 Los ácidos amino-alcoholenfosfónicos han alcanzado  
una importancia cada vez mayor en el pasado. Son buenos agen-  
tes formadores de complejos para los más diferentes iones me-  
tálicos polivalentes y además son apropiados, cuando son uti-  
lizados en cantidades inferiores a las estequiométricas, las  
llamadas "cantidades de inoculación", de modo excelente para  
impedir deposiciones petrificantes en sistemas acuosos. A cau-  
sa de su estabilidad frente a la hidrólisis, especialmente a  
temperaturas elevadas y en el margen ácido, son preferidos a  
10 veces a los polifosfatos, de los cuales es sabido que bajo  
circunstancias desfavorables pueden hidrolizarse en solución





diamino-mono- $\beta$ -ácido propiónico-tri-(ácido metilfosfónico) se disgrega o deslíe bajo las mismas condiciones ya con algunas gotas de agua y se obtienen soluciones acuosas al 95%.

5 El buen efecto de inoculación del nuevo ácido fosfónico resultó sorprendente teniendo en cuenta las indicaciones de la memoria de patente de los Estados Unidos 2.599.807. Allí se comprobó que el efecto de los etilendiamino-ácidos metilfosfónicos aumenta al aumentar el número de los grupos  $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ , de modo que no se podía esperar que el nuevo etilendiamino-mono- $\beta$ -ácido propiónico-tri-(ácido metilfosfónico) 10 con tres grupos  $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$  tuviese un efecto tan bueno como el del etilendiamino-tetra-(ácido metilfosfónico) con cuatro grupos  $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ .

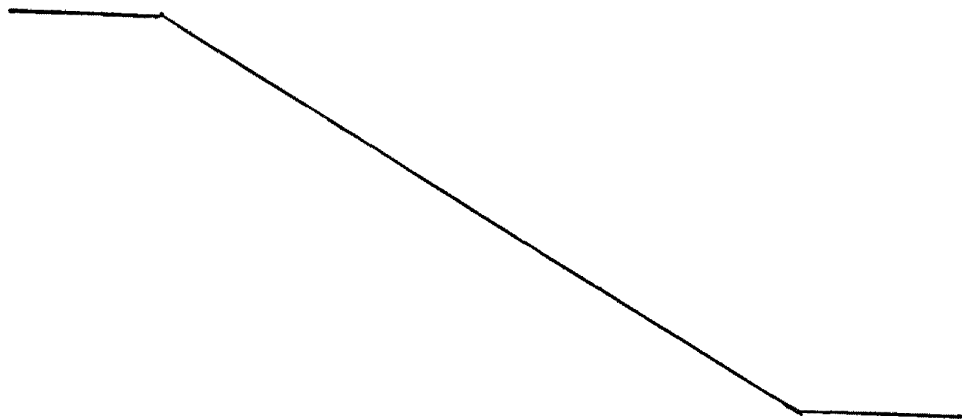
15 El etilendiamino-mono- $\beta$ -ácido propiónico-tri-(ácido metilfosfónico) posee también una capacidad muy buena de fijación de complejos frente a iones metálicos divalentes y polivalentes, tales como por ejemplo calcio, magnesio, hierro, cromo, manganeso y otros metales a diferentes temperaturas y a diferentes valores de pH. Utilizado en cantidades inferiores a las estequiométricas, el nuevo ácido fosfónico es apropiado como excelente agente para estabilizar la dureza del agua a la temperatura ambiente y a temperaturas más elevadas. El compuesto. 20 es estable frente a la hidrólisis y por lo tanto puede ser incorporado en productos sólidos y líquidos, que se han de emplear en medios acuosos, independientemente de que se trabaje 25 en medio ácido, en medio alcalino o en medio neutro. Además de elló, el nuevo compuesto es compatible con las materias primas



para lavado usuales, de manera que puede ser empleado como "agente mejorador de detergencia" en agentes de limpieza y de lavado, bien sea en lugar de los polifosfatos bien sea juntamente con éstos. En principio, el nuevo ácido fosfónico se puede utilizar en todos los sectores en los que encuentran empleo los polifosfatos u otros agentes formadores de complejos tales como ácido etilendiamino-tetraacético o ácido nitrilotriacético.

En las siguientes tablas se puede observar el buen efecto de inoculación del ácido fosfónico de acuerdo con el invento en comparación con el conocido etilendiamino-tetra(ácido metilfosfónico).

En la Tabla 1 se muestra el efecto de inoculación a la temperatura ambiente. Para ello, en un vaso de vidrio de 1000 ml se disolvió una determinada cantidad de la sustancia a ensayar en 1 litro de agua de 17° hidrotimétricos y se añadieron 12 g de sosa cáustica. El vaso de vidrio fue cubierto con un vidrio de reloj y fue dejado reposar a la temperatura ambiente. Después de ello se comprobó si sobre la varilla de vidrio o sobre las paredes del vaso de vidrio se habían depositado cristales.





T A B L A 1

Acido fosfónico	Cantidad	1	2	3	4	5	6	7	8	días
Acido fosfónico de acuerdo con el invento	5 mg	0	0	0	0	0	0	0	0	-
Etilendiamino-tetra-(ácido metilfosfónico)	5 mg	0	0	0	0	0	0	0	0	-

10 Incluso a temperatura más elevada se conserva el buen efecto de inoculación.

15 A una solución que contiene 490 ml de agua destilada, 3 ml de solución 1 molar de  $Na_2CO_3$  y diferentes cantidades de ácido fosfónico se añadieron bajo agitación 15 ml de solución 0,1 molar de  $CaCl_2$  y la solución se dejó reposar a 55°C durante 24 horas. A continuación se separó por filtración el carbonato de calcio precipitado y en la solución se valoró el calcio disuelto con una solución 0,1 molar de Titriplex.

T A B L A 2

Cantidad añadida de ácido fosfónico	% de calcio disuelto		
	Muestra testigo	Acido fosfónico de acuerdo con el invento	Etilendiamino-tetra-(ácido metilfosfónico)
-	0,5 %	-	-
3 mg	-	46,4 %	46,7 %
5 mg	-	55,2 %	53,5 %

30 El nuevo ácido fosfónico es preparado a partir de ácido etilendiamino-monopropiónico por reacción con formaldehído y un componente de fósforo, tal como tricloruro de fósforo, ácido fosforoso, ésteres del ácido fosforoso o glicolclorofosfito. Por ejem-



5 plo, se procede reuniendo el diclorhidrato del ácido etilen  
diamino-mono-propiónico con la solución de formalina y agre-  
gando a esto gota a gota tricloruro de fósforo o añadiendo  
una solución acuosa de ácido fosforoso, calentando en baño  
María durante 1-2 horas y concentrando en vacío la mezcla de  
reacción. El producto bruto es disuelto y precipitado de nuevo  
en agua/alcohol y de este modo se obtiene el ácido fosfónico  
puro.

10 El ácido etilendiamino-mono-propiónico se puede  
preparar tal como se describe en J. org. Chem. 22, 259 (1957),  
a partir de acrilonitrilo y etilendiamina. No obstante, se  
puede partir también de ácido acrílico o de ésteres de ácido  
acrílico en lugar de acrilonitrilo.

EJEMPLO 1

15 68,4 g (1/3 moles) de diclorhidrato de ácido etilen-  
diamino-mono-propiónico son disueltos en 100 ml de ácido clor-  
hídrico concentrado, luego se agregan 120 ml de solución de  
formalina (al 30%) (1 mol + exceso) y en el espacio de 2 horas  
se añaden gota a gota 88 ml (1 mol) de tricloruro de fósforo.  
20 A continuación se calienta durante 1 1/2 horas sobre el baño  
María hirviendo. La solución de reacción es concentrada en  
vacío y el residuo es titurado con acetona.

Rendimiento: 145 g. de producto bruto.

25 Por disolución en agua, tratamiento con carbón ani-  
mal y precipitación con etanol se obtiene el tetrahidrato del  
etilendiamino-mono- $\beta$ -ácido propiónico-tri-(ácido metileno-fosfó-  
nico).

- 7 - 401717



Calculado: C = 19,8%; H = 6,0%; N = 5,8%; P = 19,2%

Encontrado: C = 20,0%; H = 5,9%; N = 5,8%; P = 19,3%;

Vertiendo la solución acuosa del tetrahidrato en metanol en exceso, filtrando con succión y secando a 120°C se puede aislar el ácido fosfónico anhidro puro.

Calculado: C = 23,2%; H = 5,1%; N = 6,8%; P = 22,4%

Encontrado: C = 23,7%; H = 5,1%; N = 7,0%; P = 22,1%

EJEMPLO 2

34,2 g (1/6 moles) de diclorhidrato de ácido etilen diamino-mono-propiónico son disueltos en 60 ml (1/2 mol) de solución de formalina, luego se añaden gota a gota 41 g (1/2 mol) de ácido fosforoso en un poco de agua y a continuación se calienta durante 1 1/2 horas sobre el baño María hirviendo. Después de concentración en vacío se obtiene una masa frágil, que solidifica por trituración con acetona. El producto bruto puede ser empleado de modo directo.

Uno entre los sectores de utilización posibles para el ácido fosfónico de acuerdo con el invento es su empleo en soluciones de limpieza alcalinas. Es especialmente ventajoso el empleo del ácido fosfónico por ejemplo en máquinas lavadoras de botellas que trabajan automáticamente o en la limpieza de depósitos y contenedores. En este caso, especialmente en el enjuagado posterior con agua, es decir, en la etapa del proceso de limpieza en la cual están presentes sólo vestigios del agente de limpieza, que están diluídos con mucha cantidad de agua y son extraídos por enjuagado, aparece con facilidad una deposi-



ción petrificante. Esta deposición petrificante es evitada con  
pequeñas cantidades (cantidades de inoculación) del ácido  
fosfónico de acuerdo con el invento, que están presentes en  
la solución de enjuagado posterior. En los casos, en los que  
5 sea necesario, se puede efectuar una pequeña adición dosifica-  
da posterior en las zonas especialmente gravadas por la depo-  
sición petrificante.

Agentes de limpieza apropiados pueden poseer las  
siguientes composiciones:

10

EJEMPLO 3

15

40% de éster alcohólico ácido de ácido fosfónico (por  
ejemplo mezcla de éster monometílico y éster dimetílico), 20%  
de ácido fosfónico, 8% de agente humectante no iónico, por  
ejemplo Pluronic L 61 (producto de condensación de óxido de  
etileno con polipropilenglicol) y el resto agua. 0,2% de esta  
mezcla son añadidos a lejía de sosa al 1%. La solución de  
limpieza puede ser utilizada para el lavado de botellas.

EJEMPLO 4

20

40% de éster metil-isopropílico de ácido fosfórico,  
20% de ácido fosfónico, 8% de agente humectante no ionógeno y  
el resto agua.

0,2% de esta mezcla son añadidos a lejía de sosa al  
1%. La solución de limpieza puede ser utilizada para el lavado  
de botellas.



EJEMPLO 5

70% de solución al 67% de ácido glucónico, 20% de ácido fosfónico, 10% de agente humectante no ionógeno y el resto agua. 0,2% de esta mezcla son disueltos en lejía de sosa al 1%. La solución puede ser utilizada para la limpieza de botellas.

EJEMPLO 6

35% de silicato de sodio, 3% de ácido fosfónico, 20% de carbonato de sodio, 17% de sosa caústica, 5% de agente humectante, 10% de sulfato de sodio y 10% de monofosfato trisódico.

Soluciones al 1% de la mezcla pueden ser empleadas para la limpieza de marmitas de leche.

----- N O T A -----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la preparación de etilendiamino-mono- $\beta$ -ácido propiónico-tri-(ácido metilénfosfónico), caracterizado porque se hace reaccionar ácido etilendiamino-mono- $\beta$ -propiónico o el diclorhidrato con formaldehído y un componente fosforado tal como tricloruro de fósforo, ácido fosforoso, ésteres del ácido fosforoso o glicolclorofosfito.

2.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETILENDIAMINO-MONO- $\beta$ -ACIDO PROPIONICO-TRI-(ACIDO METILENFOSFONICO).

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

Madrid, 13 ABR. 1972

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS  
P.P.

A handwritten mark or signature, possibly a stylized letter 'B' or a similar symbol, located at the bottom left of the page.