



02577

Int. Cl.:	C02B	
	SECCION TECNICA	CLASE
	CLASIFICACION I. P. C.	SUBCLASE

402577

MEMORIA DESCRIPTIVA
 de una Patente de Invención a nombre de:
 JOH. A. BENCKISER GmbH., de nacionalidad
 alemana, domiciliada en 6700 Ludwigshafen
 /Rhein, Jägerstrasse 30, (Alemania); por:
 "PROCEDIMIENTO PARA EVITAR SEDIMENTACIONES
 PETRIFICANTES EN SISTEMAS ACUOSOS".

El objeto del presente invento es un procedimiento
 para evitar sedimentaciones petrificantes en sistemas acuosos.

Para evitar sedimentaciones petrificantes en siste-
 mas acuosos se emplean hoy dia en extenso grado especialmente
 5 polifosfatos. Los polifosfatos se utilizan principalmente de-
 bido al hecho de que actúan ya en cantidades inferiores e las
 estequiométricas, las llamadas cantidades de inoculación; y
 son relativamente baratos. Sin embargo, es sabido que los po-
 lifosfatos pueden hidrolizarse en ciertas circunstancias en
 10 soluciones acuosas, con lo cual el consumo de polifosfatos es
 a veces relativamente elevado y con frecuencia el efecto ya no
 es satisfactorio.

Como agentes formadores de complejos, que son ilimi-

402577



1972

tadamente estables en solución acuosa y también en cantidades inferiores a las estequiométricas impiden sedimentaciones petrificantes, han alcanzado una importancia cada vez mayor en los últimos años los ácidos fosfónicos. Estos, a causa de su estabilidad frente a la hidrólisis, son empleados sobre todo en sistemas acuosos. Así, pueden ser añadidos por ejemplo, a soluciones de limpieza líquidas y son estables en estas soluciones durante largo tiempo con diferentes condiciones de almacenamiento. Sin embargo, los ácidos fosfónicos poseen la desventaja de que son relativamente caros en comparación con los polifosfatos, debido a los materiales de partida que de por sí ya son costosos.

También es sabido ya emplear para el mismo fin compuestos polímeros tales como poli(ácidos acrílicos) o dextrinas

Se ha encontrado ahora que también se evitan sedimentaciones petrificantes en sistemas acuosos si se emplea ácido ciclohexan-1,2,3,4,5-penta-carboxílico sólo o en mezcla con ácidos fosfónicos en cantidades inferiores a las estequiométricas (cantidades de inoculación) referidas a los agentes formadores de dureza.

El buen efecto de inoculación del ácido ciclohexan-1,2,3,4,5-pentacarboxílico resultó sorprendente, dado que hasta ahora, en cuanto a sustancias de inoculación orgánicas, aparte de los ácidos fosfónicos sólo se conocían compuestos polímeros tales como poli(ácidos acrílicos) o polisacáridos (dextrinas). Un efecto estabilizador de la dureza por parte de compuestos monómeros libres de nitrógeno y fósforo resulta nuevo y todavía no ha sido descrito.



402577

Desde luego, en la memoria de patente británica 1.147.716 ya se añaden a agentes de lavado ácidos ciclohexan-
-policarboxílicos solos y también en mezcla con ácidos fosfó-
nicos en calidad de sustancias de cuerpo, como los llamados
5 "agentes mejoradores de detergencia". Sin embargo, para el em-
pleo en calidad de "agentes mejoradores de detergencia" son ne-
cesarias cantidades al menos estequiométricas, por lo tanto su-
ficientes para la verdadera formación de complejos. Dado que
es sabido que buenos agentes formadores de complejos, tales
10 como por ejemplo ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitri-
lotriacético, no muestran ningún efecto de inoculación, resultó
sorprendente que ya con cantidades inferiores a las estequimé-
tricas (cantidades de inoculación) de ácido ciclohexan-1,2,3,
4,5-penta-carboxílico, solo o también en mezcla con ácidos fos-
15 fónicos, se eviten sedimentaciones petrificantes en sistemas
acuosos.

La concentración, en la que se añade el ácido ciclo-
hexan-1,2,3,4,5-pentacarboxílico, puede llegar hasta 500 mg/li-
tro de agua, preferiblemente a 5 -30 mg/litro de agua.

20 La preparación del ácido pentacarboxílico se puede
efectuar, de acuerdo con la memoria de patente francesa 2.011.655,
a partir de 2,3-monoanhídrido de ácido biciclo-(2,2,2)-octen-
(7)-2,3,5-tricarboxílico por oxidación con ácido nítrico.

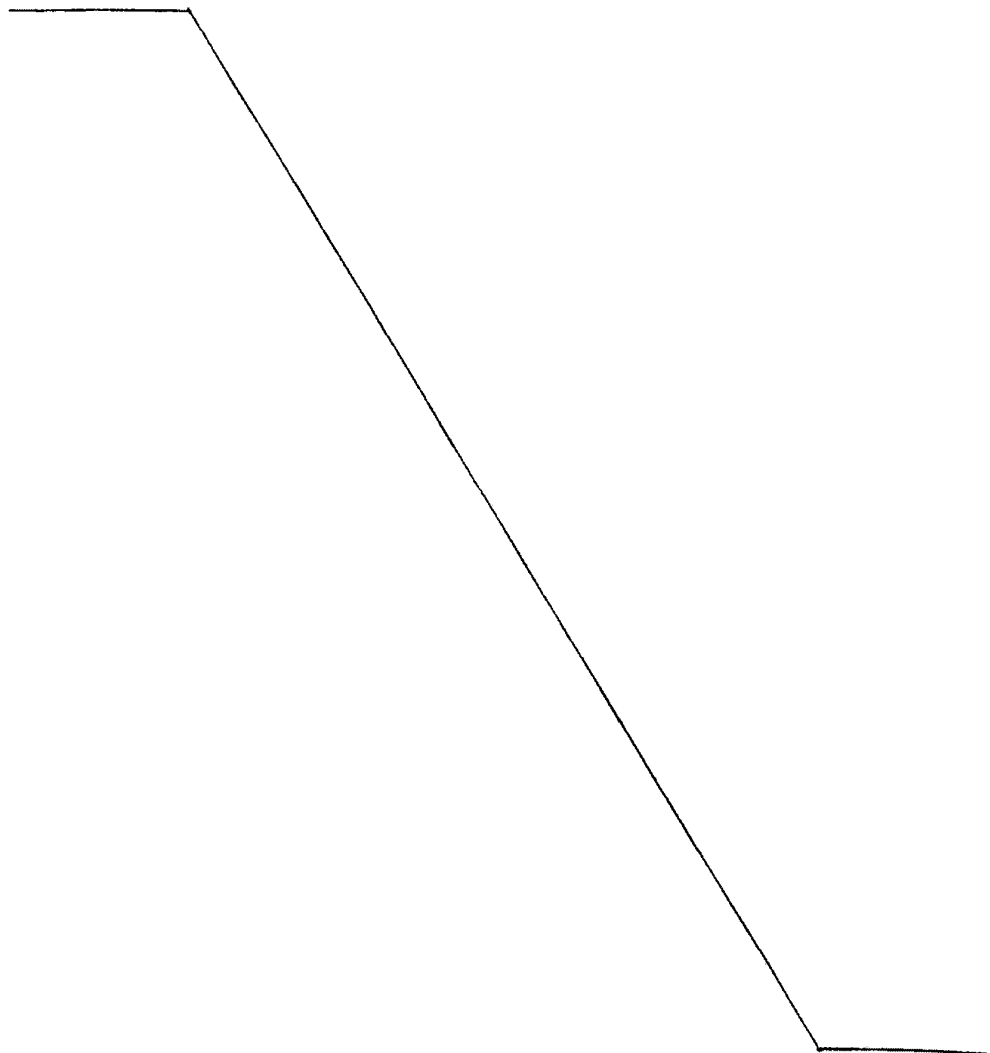
En comparación con las sustancias de inoculación polí-
25 meras conocidas, tales como poli(ácidos acrílicos) o dextrinas,
el ácido ciclohexan-1,2,3,4,5-penta-carboxílico posee un mejor
efecto de inoculación. Su efecto de inoculación se encuentra
entre el efecto de inoculación de los ácidos fosfónicos y el

402577



de los compuestos polímeros (véanse Tablas I y II).

En la Tabla I 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 (en mg) de la sustancia a ensayar en 1 litro de agua de aproximadamente 17° hidrotimétricos y se añadieron 12 g de sosa cáustica. El vaso de vidrio fue cubierto con un vidrio de reloj y se dejó reposar a la temperatura ambiente. Luego se comprobó si sobre la varilla de vidrio o sobre las paredes del vaso de vidrio se habían depositado cristales.



402577



TABLA I

Efecto de inoculación del ácido ciclohexan-1,2,3,4,5-penta-
carboxílico (CPC) en comparación con sustancias de inoculación
conocidas a la temperatura ambiente

Sustancia	Cantidad mg	Días							
		1	2	3	4	5	6	7	8
CPC	5	0	0	-	-	-	-	-	-
	7,5	0	0	0	0	0	-	-	-
	10	0	0	0	0	0	0	0	-
Dextrina (amarilla)	10	-	-	-	-	-	-	-	-
Dextrina (blanca)	10	0	-	-	-	-	-	-	-
Poli(ácido acrílico)	10	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitrilo-tris-(ácido metileno fosfónico)(NTMP)	2,5	0	-	-	-	-	-	-	-
	5	0	0	0	0	0	0	-	-
Etilendiamino-tetra-(ácido metilénfosfónico) (EDTMP)	2,5	0	0	0	-	-	-	-	-
	5	0	0	0	0	0	0	0	0
Diethylentriamino-penta- (ácido metilénfosfónico) (DETPMP)	2,5	0	-	-	-	-	-	-	-
	5	0	0	0	0	0	-	-	-
Acido 1-hidroxietan-1,1- difosfónico (HEDP)	5	0	-	-	-	-	-	-	-
	10	0	0	0	-	-	-	-	-

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

- = Deposición de cristales de calcita.

También a temperaturas más elevadas se conserva el efecto de inoculación. El efecto a 55°C puede observarse en la Tabla II.



402577

5 A una solución que contenía 490 ml de agua destilada, 3 ml de solución 1 M de Na_2CO_3 y 5 mg de la sustancia de ensayo se añadieron bajo agitación 15 ml de solución 0,1 M de CaCl_2 (60,1 mg de Ca) y la solución se dejó reposar a 55°C durante 24 horas. A continuación se separó por filtración el CaCO_3 precipitado y en el producto filtrado se valoró el Ca que había quedado en disolución con una solución 0,1 M de Titriplex.

TABLA II

Efecto de inoculación del ácido ciclohexan-1,2,3,4,5-pentacarboxílico en comparación con sustancias de inoculación conocidas a 55°C

Sustancia	Cantidad añadida, mg	% de Ca disuelto
Muestra testigo	-	0,5 %
Acido ciclohexan-1,2,3,4,5-pentacarboxílico (CPC)	5	26,6 %
NTMP	5	31,6 %
DETPMP	5	30,6 %
HEDP	5	31,6 %
Dextrina blanca	5	1 %
Poli(ácido acrílico)	5	4,3 %
Sal de Graham'	5	24,6 %

10 Se encontró además que el efecto estabilizador de la dureza del ácido ciclohexan-1,2,3,4,5-penta-carboxílico es acrecentado aún más si se le emplea en mezcla con ácidos fosfónicos en una proporción ponderal de ácido pentacarboxílico a ácido



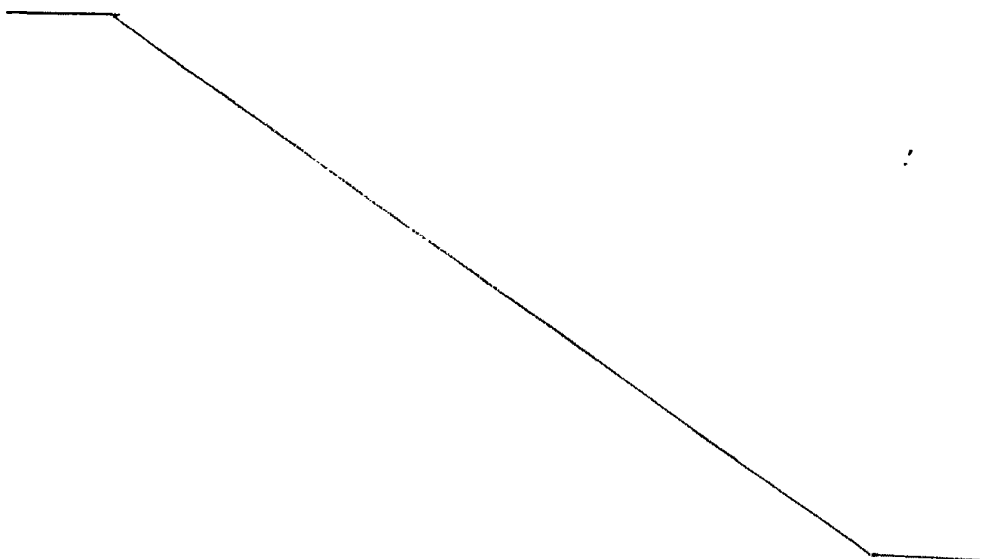
402577

fosfónico de 1:1-50:1, preferiblemente de 2:1-10:1 en cantidades hasta de 500 mg/litro de agua. Con dichas mezclas se logra un efecto sinérgico, que llega mucho más allá del efecto de las sustancias individuales.

5 De acuerdo con el invento, son ácidos aminoalcoholenfosfónicos apropiados los que se obtienen a partir de amoníaco, monoaminas o poliaminas con formaldehido y ácido fosforoso o tricloruro de fósforo, por ejemplo dietilentriamino-penta-
10 (ácido metilfosfónico), etilendiamino-tetra-(ácido metilfosfónico), propilendiamino-tetra-(ácido metilfosfónico) y otros.

En cuanto a ácidos alcanfosfónicos entran en consideración por ejemplo el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, el ácido 1-aminoetan-1,1-difosfónico, el ácido metilendifosfónico, etc.
15

El efecto sinérgico de la combinación de ácido ciclohexan-1,2,3,4,5-penta-carboxílico y ácido fosfónico es mostrado con ayuda de la siguiente Tabla III.



402577



72

TABLA III

Efecto de inoculación de mezclas de ácido ciclohexan-1,2,3,4,5-penta-carboxílico (CPC) y ácidos fosfónicos

Sustancia	Cantidad mg	Días									
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
CPC NTMP	5 2,5	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
CPC NTMP	8 2	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-
CPC EDTMP	5 2,5	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-
CPC EDTMP	8 2	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-
CPC DETPMP	5 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CPC DETPMP	8 2	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-

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

- = Deposición de cristales de calcita.

Los productos especificados en las precedentes tablas tienen evidentemente, también en el valor de pH propio del agua, un buen efecto estabilizador. Sin embargo, se trabajó en el margen alcalino, con el fin de mostrar el ventajoso efecto estabilizador de las sustancias de acuerdo con el invento en uno de dichos medios, tal como es necesario en muchos procesos de limpieza.

Las sustancias a utilizar de acuerdo con el invento

402577



pueden ser añadidas especialmente a soluciones de limpieza áci-
das o alcalinas. Es especialmente ventajoso el empleo de las
sustancias por ejemplo en máquinas lavadoras de botellas que
trabajan automáticamente, o en la limpieza de depósitos y con-
tenedores. Aquí, especialmente en el enjuagado posterior con
5 agua, por lo tanto en la etapa del proceso de limpieza en la
cual sólo están presentes vestigios del agente de limpieza, que
son diluidos y extraídos por enjuagado con mucha agua, aparece
con facilidad una deposición petrificante. Esta deposición pe-
trificante es evitada según el procedimiento del invento con
10 pequeñas cantidades (cantidades de inoculación), que están pre-
sentes en la solución de enjuagado posterior. En los casos, en
los cuales esto sea necesario, se puede efectuar una pequeña
adición dosificada posterior en las zonas especialmente grava-
das por la deposición petrificante.
15

El procedimiento de acuerdo con el invento se puede
llevar a cabo con ventaja doquiera que por las razones más di-
versas parezca oportuno no incorporar ninguna cantidad adicio-
nal de fósforo.

20

--- N O T A ---

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

25

1. Procedimiento para evitar sedimentaciones petrificantes en
sistemas acuosos, caracterizado porque se emplea ácido ciclohexan-
-1,2,3,4,5-penta-carboxílico sólo o en mezcla con ácidos fosfó-
nicos en cantidades inferiores a la estequiometrica (cantidades
de inoculación) referidas a los agentes formadores de dureza del
agua.



402577

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean cantidades de 5 a 500 mg/litro de agua, preferiblemente de 5 a 30 mg/litro de agua.

5 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se emplea una mezcla de ácido ciclohexan-1,2,3,4,5-pentacarboxílico y ácido fosfónico de 1:1-50:1, preferiblemente de 2:1-10:1.

10 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplean ácidos aminometilfosfónicos, preferiblemente nitrilotris-(ácido metilfosfónico), etilendiamino-tetra-(ácido metilfosfónico), dietilentriamino-penta-(ácido metilfosfónico), 1,3-propilendiamino-tetra-(ácido metilfosfónico), ácidos alcanfosfónicos preferiblemente ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, y ácido 1-aminoetan-1,1-difosfónico, y ácidos metilendifosfónico.

15 5. PROCEDIMIENTO PARA EVITAR SEDIMENTACIONES PETRIFICANTES EN SISTEMAS ACUOSOS.

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

Madrid, 9 MAY. 1972

CARLOS ESPINOSA BADELAS

P. P.