

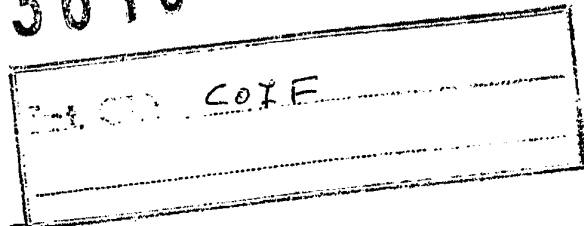
F.C. 15-IV-75

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 924-Spa.



413610



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FORMADORES DE
COMPLEJOS.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

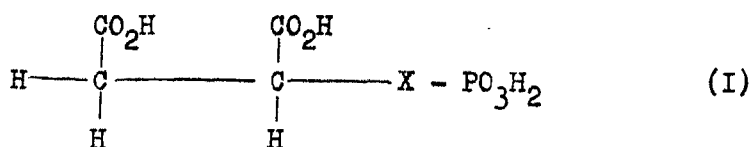
=====

Para evitar la precipitación de iones metálicos polivalentes, pueden emplearse compuestos de diferente estructura. Ejemplos de formadores de complejos ya conocidos son los ácidos aminoacéticos o sus sales alcalinas, de los cuales son particularmente adecuados el ácido nitrilotri-

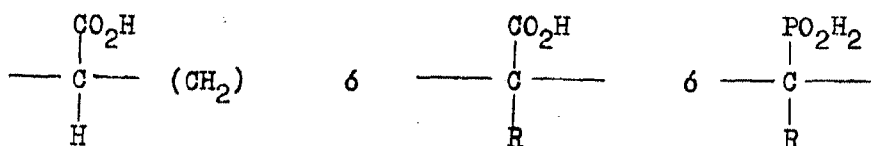
5.



- acético y el ácido alquilendiaminatetraacético debido a que ligan las sales responsables de la dureza del agua al igual que los iones de metales pesados, de forma realmente eficaz. Desafortunadamente, estas sustancias sufren el inconveniente de que tienen que estar presentes en cantidades estequiométricas con el fin de obtener la formación de complejos. Para finalidades análogas a éstas, se utilizan también los polifosfatos, que tienen la ventaja de que son también eficaces en cantidades subestequiométricas.
- 5.
10. Por desgracia, los polifosfatos no son resistentes a la hidrólisis bajo ciertas condiciones. Igualmente, es indeseable, en ciertos casos, utilizar grandes cantidades de detergentes y agentes de limpieza.
15. Por esta razón, ciertos ácidos polifosfónicos, tales como, por ejemplo, ácido hidroxietanodifosfónico y ácido aminotrimetilenfosfónico, se han utilizado también como formadores de complejos debido a que los compuestos de este tipo pueden emplearse también en cantidades subestequiométricas y son resistentes a la hidrólisis. Sin embargo, en estos compuestos, el contenido en fósforo es también relativamente elevado.
20. Se ha descubierto ahora que los compuestos orgánicos correspondientes a la fórmula general (I) indicada más abajo, pueden emplearse como formadores de complejos, siendo especialmente adecuados ya que pueden utilizarse en cantidades subestequiométricas, siendo también resistentes a la hidrólisis y teniendo un contenido en fósforo relativamente bajo.
25. De acuerdo con la invención, se proporciona un compuesto de fórmula general (I):



en la que X representa el grupo:



en donde R representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y fenilo.

5.

Igualmente, se proporciona un procedimiento para preparar un complejo, en el cual por lo menos un compuesto como el descrito anteriormente se pone en contacto con al menos un ión de metal polivalente.

10.

En lugar de los ácidos, es posible también utilizar las correspondientes sales solubles en agua, tales como las sales de potasio, sodio o amonio o las sales con bases orgánicas, especialmente alcanolaminas tales como monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina. La producción puede efectuarse

15.

neutralizando total o parcialmente los ácidos con bases inorgánicas u orgánicas, tales como NaOH, KOH, NH₄OH o alcanolaminas, y también con carbonatos alcalinos.

20.

Los siguientes compuestos corresponden a la anterior fórmula (I): ácido 1-fosfonopropano-1,2,3-tricarboxílico, ácido 1-fosfonobutano-2,3,4-tricarboxílico, ácido 1,1-difosfonopropano-2,3-dicarboxílico, ácido 2-fosfonobutano-2,3,4-tricarboxílico y ácido 2,2-difosfonobutano-3,4-dicarboxílico.

El ácido 1-fosfonopropano-1,2,3-tricarboxílico puede obtenerse haciendo reaccionar un éster de ácido maléico con un



éster de ácido fosfonoacético, en presencia de un alcoholato, e hidrolizando a continuación el éster obtenido. El ácido 1-fosfonobutano-2,3,4-tricarboxílico puede obtenerse haciendo reaccionar fosfito de dimetilo con un éster de ácido 1-buteno-2,3,4-tricarboxílico en presencia de un alcoholato sódico e hidrolizando a continuación el éster obtenido para formar el ácido requerido.

La reacción de un éster alquílico del ácido metilendifosfónico con un éster alquílico del ácido maléico, en presencia de un alcoholato sódico, proporciona un éster que puede convertirse mediante hidrólisis ácida en el ácido 1,1-difosfopropano-2,3-dicarboxílico.

El ácido 2-fosfonobutano-2,3,4-tricarboxílico puede obtenerse haciendo reaccionar el éster metílico del ácido α -dietilfosfohoopropiónico con el éster dietílico del ácido maléico, en presencia de un alcoholato e hidrolizando a continuación el éster obtenido.

El ácido 2,2-difosfonobutano-3,4-dicarboxílico puede obtenerse haciendo reaccionar el éster del ácido maléico con un éster de ácido etano-1,1-difosfónico, en presencia de alcoholato sódico, y sometiendo entonces el producto obtenido a hidrólisis ácida.

Los ácidos fosfónicos descritos anteriormente pueden convertirse en las correspondientes sales mediante neutralización con hidróxidos alcalinos, hidróxido amónico o mono-, di- ó tri-etanolamina.

Los compuestos antes mencionados, incluyendo sus sales alcalinas, amónicas o alcanolamínicas, constituyen unos eficaces formadores de complejos para los iones de metales alcalinotérreos, en especial iones calcio y, por consiguiente,



- son particularmente útiles para ablandar aguas. Dichos compuestos no tienen que ser utilizados en cantidades estequiométricas y de hecho puede retardarse considerablemente la precipitación de calcita empleando solamente cantidades subestequiométricas.
- 5.
- Análogamente, los compuestos son también eminentemente adecuados para utilizarse como inhibidores de la corrosión y como agentes anti-costra para las aguas de refrigeración, especialmente en combinación con aditivos conocidos
10. per se, tales como, por ejemplo, sales divalentes de zinc y/o cadmio, ortofosfatos, cromatos o hidrato de hidrazina.
- La cantidad estequiométrica particular, correspondiente al compuesto empleado, puede determinarse fácilmente mediante un simple ensayo. En general, los formadores de complejos se utilizan en cantidades de 1 a 2.000 moles de iones metálicos hasta seis veces la cantidad estequiométrica.
- 15.
- En virtud de las propiedades anteriormente indicadas, los nuevos formadores de complejos pueden emplearse también, por ejemplo, para desincrustar géneros en los cuales se han depositado sales alcalinas y para reducir la acumulación de cenizas en los géneros. Igualmente, son adecuados para limpiar materiales rígidos, en particular metal o cristal. Especialmente, pueden emplearse como aditivos para agentes de lavado de botellas.
- 20.
- La capacidad formadora de complejos puede emplearse también con ventaja en aquellos sistemas en los cuales los iones cobre tienen una influencia indeseable. Por ejemplo, puede utilizarse para evitar la descomposición de percompuestos e incluso para estabilizar grasas y jabones. En adición,
- 25.
30. los compuestos antes mencionados son adecuados para utilizarse



como aditivos para baños de teñido de textiles, al objeto de ligar en forma compleja los iones metálicos que producen la decoloración indeseable.

5. Finalmente, la capacidad formadora de complejos puede utilizarse también para alimentar los llamados elementos de trazas a las plantas. La excelente capacidad formadora de complejos de estos compuestos se refleja también en el hecho de que el enrojecimiento bien conocido, que se observa normalmente cuando se añade un tiocianato a soluciones que contienen un ión trivalente, deja de presentarse. Por consiguiente, estas propiedades pueden emplearse también con ventaja para evitar la deposición de compuestos de hierro, especialmente hidróxido de hierro, sobre géneros o durante el lavado de botellas. Los nuevos compuestos pueden emplearse también en lugar de los cianuros en los baños de electrodeposición.
- 10.
- 15.

- Por último, los compuestos son también adecuados para utilizarse como componentes con propiedades formadoras de complejos en detergentes y agentes de limpieza, y pueden usarse en combinación con agentes humectantes anión-activos, catión-activos o no ionógenos, ya conocidos. En adición, pueden emplearse en combinación con álcalis cáusticos, carbonatos y silicatos, fosfatos o boratos alcalinos.
- 20.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1

25. Se calientan 0,5 moles de éster tetraetilico de ácido metilendifosfónico, durante 6 horas, a 110°C, con 0,5 moles de éster dietílico de ácido maléico, en presencia de 25 ml de una solución saturada de etil-sodio. El alcoholato sódico se neutraliza entonces con ácido acético y la mezcla de reacción se destila rápidamente in vacuo para evitar la descomposición. El
- 30.



destilado bruto se redestila, acumulándose la fracción principal en la gama de 190 a 213°C a una presión de 0,05 Torr.

Rendimiento: 50 % aproximadamente.

5. El éster obtenido tiene el siguiente análisis (en % en peso):

	P	C	H
Encontrado:	13,37	44,56	7,37
Calculado:	13,48	44,34	7,39

10. El éster se hidroliza mediante ebullición con ácido clorhídrico concentrado. El ácido 1,1-difosfonopropano-2,3-dicarboxílico cristaliza después de la purificación con carbón activo y concentración del producto de hidrólisis. Rendimiento: 100 % aproximadamente, basado en el éster. El ácido se acumula en la forma monohidratada y tiene el siguiente análisis (en % en peso):

	P	C	H
Encontrado:	19,89	19,74	3,85
Calculado:	20,00	19,37	3,87

15. El peso molecular, determinado por valoración potenciométrica, es el siguiente:

Encontrado:	308
Calculado:	310

20. El monohidrato tiene un punto de fusión de 149 a 150°C.

25. Las sales correspondientes pueden prepararse a partir del ácido, mediante neutralización con bases inorgánicas.

EJEMPLO 2

30. Se hace reaccionar el éster trimetílico del ácido 1-buteno-2,3,4-tricarboxílico, a 100-110°C, con una cantidad equimolar de fosfito de dimetilo, en presencia de una solución



saturada de etilato sódico. La neutralización del etilato con ácido acético glacial se continúa por la destilación bajo un elevado vacío. La fracción principal destila a 180-190°C bajo una presión de 0,075 a 0,10 mm de Hg. Rendimiento de éster:

5. 80 %.

El éster obtenido tiene el siguiente análisis (en % en peso):

	P	C	H
Encontrado:	9,04	42,08	6,17
10. Calculado:	9,12	42,36	6,17

El éster así obtenido se hidroliza mediante ebullición con ácido clorhídrico moderadamente concentrado. Después de la evaporación del agua, se obtiene, en forma cristalina, el ácido 1-fosfonobutano-2,3,4-tricarboxílico. Rendimiento:

15. 100 %, basado en el éster. Análisis (en % en peso):

	P	C	H
Encontrado:	11,18	30,40	3,81
Calculado:	11,48	31,10	4,07

Punto de fusión: 154 - 155°C

20. El peso molecular, determinado por valoración potenciométrica, es el siguiente:

Encontrado:	275
Calculado:	270

EJEMPLO 3

25. Se calientan 0,5 moles del éster metílico del ácido alfa-dietilfosfonopropiónico, durante 5-6 horas, a 110°C, con 0,5 moles de éster dietílico del ácido maléico y 15 ml de una solución saturada de etilato sódico. Se obtiene un 78 % aproximadamente del éster bruto después de la neutralización con ácido acético glacial y rápida destilación. La redestilación

30.



proporciona un rendimiento del 69 % de éster puro a 164-170°C/0,05 mm de presión.

El éster obtenido tiene el siguiente análisis (en % en peso):

5.	P	C	H
Encontrado:	7,94	48,69	7,48
Calculado:	7,83	48,49	7,32

La sal pentasódica del ácido 2-fosfonobutano-2,3,4-tricarboxílico se obtiene hidrolizando el éster con ácido clorhídrico, seguido por la neutralización con hidróxido sódico. La sal se acumula en forma de un aceite y se convierte en forma sólida mediante tratamiento con metanol.

El peso molecular, determinado mediante análisis del fósforo, es el siguiente:

15.	Encontrado:	464
	Calculado:	462

EJEMPLO 4

Se hacen reaccionar 0,224 moles de éster tetraisopropílico del ácido etano-1,1-difosfónico, a 105-110°C aproximadamente, con una cantidad equimolar de éster dietílico del ácido maléico, en presencia de 15 ml de una solución saturada de etilato sódico. El producto de reacción se hidroliza mediante ebullición con ácido clorhídrico concentrado.

Después de la hidrólisis ácida del éster, el cloruro sódico formado se separa y los restantes iones sodio se eliminan mediante intercambio iónico. El ácido 2,2-difosfonobutano-3,4-dicarboxílico bruto se obtiene en forma de una pasta semi-sólida mediante concentración de la solución.

EJEMPLO 5

30. Se hacen reaccionar, a unos 100°C, 0,5 moles de éster



dibutílico del ácido maléico con 0,5 moles de éster trietílico del ácido fosfonoacético, en presencia de 20 ml de solución saturada de etilato sódico. El alcoholato sódico se neutraliza con ácido acético y la mezcla de reacción se destila in vacuo (195 a 205°C; presión, 0,3 mm de Hg).

5.

El éster así obtenido se hidroliza mediante ebullición con ácido clorhídrico. El ácido 1-fosfonopropano-1,2,3-tricarboxílico obtenido por concentración, se convierte en la sal pentasódica con hidróxido sódico, a un pH ajustado en 12. La sal se obtiene en forma cristalina mediante la adición de metanol. La proporción atómica P : C : Na fué de 1 : 6,3 : 4,9 (calculada, 1 : 6 : 5).

10.

EJEMPLO 6

La capacidad formadora de complejos de los compuestos identificados a continuación, con respecto al calcio, fué determinada mediante el llamado ensayo de Hampshire. En este método, se disuelve 1 g de la sustancia en 100 ml de agua, la solución resultante se ajusta a un pH de 12 con hidróxido sódico 2N y se añaden 10 ml de una solución de sosa al 2 %. A continuación, se añade, gota a gota, una solución de cloruro cálcico hasta que se forma una niebla permanente, manteniéndose constante el pH.

15.

20.

(mg CaCO_3 /1 g de sustancia)

ascendió a:

25.

600	para el ácido 1-fosfonopropano-1,2,3-tricarboxílico
870	para el ácido 1,1-difosfonopropano-2,3-dicarboxílico
260	para el ácido 1-fosfonobutano-2,3,4-tricarboxílico
1100	para el ácido 2-fosfonobutano-2,3,4-tricarboxílico
1400	para el ácido 2,2-difosfonobutano-3,4-dicarboxílico

EJEMPLO 7

- La actividad formadora de complejos con respecto al hierro en una solución en sosa del ácido 1-fosfonopropano-1,2,3-tricarboxílico y ácido 1,1-difosfonopropano-2,3-dicarboxílico, se muestra en las siguientes tablas. Se utilizó el siguiente ensayo: en cada ensayo, se añadieron 15 ml de una solución que contenía 5 mMoles de sosa a 10 ml de una solución 0,01 molar de FeCl_3 . A estas soluciones, se añadieron cantidades incrementadas de los formadores de complejos especificados en las tablas 1 y 2, tras lo cual se calentó hasta el punto de ebullición.

T A B L A 1

Formador de complejos	mMol	Precipitación
15. ácido 1-fosfonopropano-1,2,3-tricarboxílico	0,3	+
	0,4	-
	0,5	-
	0,6	-

T A B L A 2

Formador de complejos	mMol	Precipitación
20. ácido 1,1-difosfonopropano-2,3-dicarboxílico	0,02	+
	0,04	-
	0,06	-
	0,1	-

-- = ninguna precipitación

25. + = precipitación en forma de hidróxido

EJEMPLO 8

En las siguientes tablas, se muestra la actividad formadora de complejos con respecto al cobre en una solución en sosa de ácido 1-fosfonopropano-1,2,3-tricarboxílico y ácido 1,1-



5. difosfonopropano-2,3-dicarboxílico. Se aplicó el siguiente ensayo: en cada ensayo, se añadieron 15 ml de una solución que contenía 5 mMoles de sosa a 10 ml de una solución 0,01 molar de CuCl_2 . A continuación, se añadieron a estas soluciones cantidades incrementadas de los formadores de complejos especificados en las tablas 3 y 4, tras lo cual se calentó hasta el punto de ebullición.

T A B L A 3

1	Formador de complejos	mMol	Precipitación
10.	ácido 1-fosfonopropano-	0,15	+
	1,2,3-tricarboxílico	0,20	-
		0,30	-

T A B L A 4

15.	Formador de complejos	mMol	Precipitación
	ácido 1,1-difosfonopropano-	0,04	+
	2,3-dicarboxílico	0,06	-
		0,1	-

- = ninguna precipitación

+ = precipitación en forma de hidróxido

20. EJEMPLO 9

La siguiente tabla 5 ilustra la capacidad formadora de complejos del ácido 1-fosfonobutano-2,3,4-tricarboxílico con respecto al hierro y cobre en una solución en sosa. Se añadieron 15 ml de una solución que contenía 5 mMoles de sosa a 10 ml de soluciones 0,01 molares de FeCl_3 y CuCl_2 , para los fines de determinación. El formador de complejos se añadió a estas soluciones en cantidades incrementadas, tal y como se muestra en la tabla 5:

-413610



T A B L A 5

Concentración en mMol	Fe ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺
0,2	+	+
0,3	-	+
0,4	-	-
0,5	-	-

5.

+ = precipitación en forma de hidróxido

- = ninguna precipitación

EJEMPLO 10

10.

Los compuestos orgánicos mencionados en el ejemplo 1, en forma de sus sales de metales alcalinos, se añadieron en cantidades de 2 a 50 mg/l, muestras de agua de diferente dureza, calentadas a temperaturas elevadas. De este modo, se suprimió de forma elevada la incrustación de los aparatos, especialmente en las unidades de calentamiento, debido a que las precipitaciones eran casi totalmente amorfas y, en consecuencia, no conducían a incrustaciones. El empleo de cantidades superiores produjo en realidad una marcada disminución global de las precipitaciones.

15.

EJEMPLO 11

20.

Se utilizó un producto de la siguiente composición en una concentración de 1 a 2 %, como un agente de lavado de botellas que evitó la desvitrificación incluso en el caso de una aplicación prolongada en una zona de agua caliente:

25.

78 % de sosa cáustica

4,5 % de silicato sódico ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,35$)

1,75 % de un agente anti-espuma

5 % de ácido 1,1-difosfonopropano-2,3-dicarboxílico
en forma de su sal sódica

30.

Resto sulfato sódico



EJEMPLO 12

En una máquina de lavado de botellas convencional, se lavaron botellas de cerveza, de limonada y de agua mineral con un agente de lavado sólido de la siguiente composición:

- 5. 60 % de álcali cáustico
- 20 % de fosfato trisódico, anhidro
- 5 % de silicato sódico ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,35$)
- 2,5 % de un agente antiespuma no ionógeno
- 1,25 % de ácido 1-fosfonopropano-1,2,3-tricarboxílico
- 10. en forma de su sal sódica
- 1,25 % de ácido amino-tri-(metileno-fosfónico) en forma de su sal sódica
- 10 % de sulfato sódico.

15. El agente de lavado se utilizó en una concentración de 1,5 % en la solución de lavado, la cual se calentó a una temperatura de aproximadamente 75°C. Incluso después de un periodo de utilización prolongado, no se produjo signo alguno de revestimiento o formación de costras en las máquinas de lavado.

20. EJEMPLO 13

Se utilizó un agente de limpieza de la siguiente composición, en una concentración de 0,5 %, para limpiar componentes metálicos:

- 25. 44,0 % de monofosfato trisódico
- 50 % de metasilicato sódico
- 1,5 % de un agente humectante no ionógeno
- 4,5 % de ácido 1,1-difosfonopropano-2,3-dicarboxílico en forma de su sal potásica.

EJEMPLO 14

30. Se utilizó la siguiente composición de limpieza como



agente de lavado de textiles:

- 42 % de difosfato tetrasódico
- 5 % de silicato sódico
- 15 % de perborato
5. 8 % de dodecilmencenosulfonato
- 4 % de jabón sódico (ácido graso de coco)
- 5 % de ácido 1-fosfonobutano-2,3,4-tricarboxílico
en forma de su sal sódica
- Resto sulfato sódico y agua.
10. El agente de lavado se empleo en una concentración de 5 g/l. No se observaron señales algunas de depósitos en la máquina de lavado, incluso después de un empleo prolongado.
- EJEMPLO 15
- Se lavaron botellas de cerveza en una máquina lavadora de botellas convencional, con dos compartimentos de lavado. Una solución de lavado que contenía 1 % de hidróxido sódico y a la cual se añadió un concentrado activo de la siguiente composición, en una concentración de 0,2 %, se utilizó en ambos compartimentos de lavado:
15. 30 % de ácido fosfórico
- 6 % de ácido 1,1-difosfonopropano-2,3-dicarboxílico
- 6 % de ácido amino-tri-(metilfosfónico)
20. 20 % de un agente humectante no ionógeno (producto de reacción de poliglicerol con 7 moles de óxido de propileno)
25. Resto agua.
- Las soluciones de lavado se utilizaron a una temperatura de 60°C aproximadamente y fueron repuestas en la medida necesaria mediante la adición de hidróxido sódico y concentrado
30. activo. No se observaron signos algunos de formación de costras

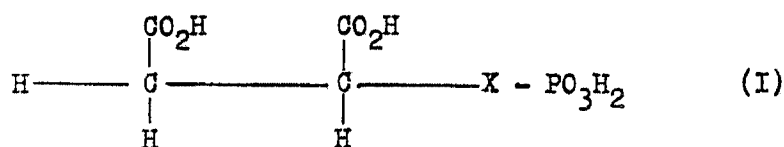


en la zona de agua caliente, incluso después de un empleo prolongado.

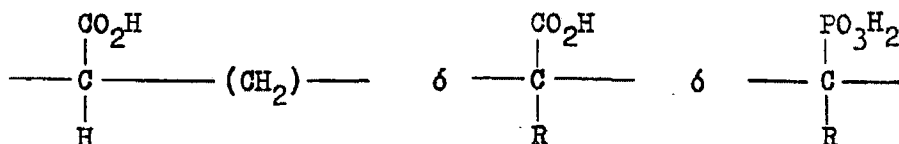
N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentado en Alemania
10. con el nº P 22 17 692.7 de 13 de abril de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FORMADORES DE COMPLEJOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1.- Procedimiento para la obtención de formadores de complejos, caracterizado porque comprende poner en contacto un compuesto de fórmula general (I):



20. en la que X representa el grupo



en donde R es hidrógeno, un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un radical fenilo; con al menos un ión de metal polivalente.

atc

413610

- 17 -



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ión de metal polivalente es divalente o trivalente.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ión de metal polivalente es el catión de una sal responsable de la dureza en el agua.

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de fórmula general (I) se utiliza en una cantidad estequiométrica con respecto al ión metálico.

5.- Procedimiento para la obtención de formadores de complejos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5 MAR 1973
Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ MEDO Y MUÑOZ
En su Fianza: L. GOMEZ MEDO Y MUÑOZ

mg