



PATENTE DE INVENCION

Ref. 2947.

Int. Cl. BOLD

**416797**

F.C.- 30-12-75

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA FORMACION DE ESPUMA EN  
PROCESOS INDUSTRIALES.

-----

*Solicitante:* CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT, entidad  
alemana, residente en 6000 Frankfur (Main)-Fechenheim,  
República Federal Alemana.

-----

En la realización de procesos químicos e industria  
les, en los cuales se elaboran disoluciones de productos que  
desarrollan una determinada actividad tensioactiva, se presen-  
ta frecuentemente una formación de espuma muy molesta e inde-  
seada que puede hasta hacer fracasar todo el proceso. Tales



formaciones indeseadas de espuma se presentan en forma molesta, por ejemplo, en la elaboración de soluciones albuminosas y en los procesos de humectación, impregnación y teñido de materiales textiles.

5. Este desarrollo de espuma depende, entre otras, de la concentración, de la actividad tensioactiva, de la temperatura y del movimiento de la solución. Distintos procesos técnicos y químicos, que contienen formadores de espuma, tales como, por ejemplo, ciertas proteínas, sales de cadenas de parafinas, saponinas, solamente se pueden realizar cuando se agregan determinadas sustancias que reduzcan o eviten la formación de espuma. Tales sustancias se denominan, por ejemplo, agentes anti-espumantes, desespumantes, agentes para evitar la espumación o agentes amortiguadores de la espuma. Los buenos agentes
10. amortiguadores de la espuma deben inhibir la espuma ya al agregar pequeñas cantidades en forma rápida y duradera, no originar fenómenos secundarios indeseados y ser de aplicación universal. Como agentes inhibidores de la espuma se emplean, por ejemplo, grasas y aceites naturales (tales como por ejemplo, aceite de esperma, aceite de grasa de cerdo, aceite de hígado),
15. alcoholes de cadena larga (alcohol n-octílico, alcohol cetílico), glicoles de alto peso molecular, aceites de silicona, compuestos fluorados no perfluorados, tri-isobutilfosfato, jabones de aluminio del ácido estearínico u oléico. También se emplean las mezclas de distintos agentes amortiguadores de la
20. espuma, así por ejemplo, en el teñido y en la estampación, mezclas emulsionables de aceites neutros y aceites minerales.

Los agentes amortiguadores de la formación de espuma, hasta ahora conocidos, poseen, especialmente al ser empleados en el teñido y estampación, una serie de desventajas. Bien

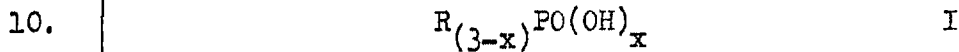
30.

416797



- exigen unas cantidades de aplicación relativamente altas, es decir, antieconómicas, o producen el peligro de la formación de manchas sobre el material tratado o no son estables a los efectos del calor, o ácidos, o contra los efectos oxidantes. En parte se presentan dificultades en los conocidos agentes amortiguadores de espuma también debido a que no se disuelven, o no se disuelven suficientemente en medio acuoso.

Conforme a la presente invención se emplean ahora los compuestos de fórmula general I



- en la que R significa un resto  $C_nF_{2n+1}$ , x significa el número 1 ó 2, y n representa un número entero de 4 a 24, y sus sales, para inhibir la formación de espuma, con lo cual se evitan las desventajas de los agentes amortiguadores de la espuma hasta ahora conocidos.

- Los compuestos a emplear según la presente invención como agentes amortiguadores de la espuma de fórmula general I poseen una alta estabilidad, ante todo contra las influencias del calor, de los ácidos y de la oxidación y se pueden emplear en la zona pH de 1 a 12 en los compuestos formadores de espuma ionógenos y no ionógenos, tales como por ejemplo, en los alcanosulfonatos, olefinsulfonatos, alcohol sulfonatos y alcoholétersulfatos, los productos de oxietilación de alcoholes, ácidos y/o aminas, compuestos amónicos cuaternarios, etc. Son adecuados para evitar la formación de espuma, o bien para destruir las espumas, por ejemplo, en los procedimientos para el ennoblecimiento de textiles, en la industria del papel, industria del cuero, industria cosmética y farmacéutica, industria



- de los metales, etc. Preferentemente se efectúa el empleo de los compuestos de fórmula general I como agente inhibidor de la formación de espuma en las flotas o soluciones que se emplean en la industria textil, o en las soluciones de agentes tensioactivos anionactivos o no ionógenos.
- 5.

- Los compuestos a emplear según la presente invención se agregan individualmente o en mezcla, disueltos o sin disolver, a las soluciones o bien flotas de las sustancias espumantes o también se incorporan en mezclas sólidas de otras sustancias, tales como agentes tensioactivos, colorantes, pastas de estampación, etc.
- 10.

- Las concentraciones necesarias de los compuestos de fórmula general I para su empleo como amortiguadores de espuma se encuentran aproximadamente en la zona entre 0,001 g/l y 0,1 g/l. En estas concentraciones actúan los compuestos fuertemente inhibidores de la espuma, pero, sin embargo, no aumentan aún la fuerza de humectación y los valores de recepción de flota, por ejemplo, en los procesos de humectación e impregnación en los textiles.
- 15.

- Los compuestos de fórmula general I son, para  $x = 1$ , ácidos fosfínicos de fórmula general  $R_2PO(OH)$  y, para  $x = 2$ , ácidos fosfónicos de fórmula general  $RPO(OH)_2$ , o bien las sales de estos ácidos fosfínicos o fosfónicos, teniendo preferencia las sales de sodio, calcio y magnesio. Los restos alquilo R están perfluorados, son preferentemente sin ramificar y poseen preferentemente 6 a 12 átomos de carbono.
- 20.
- 25.

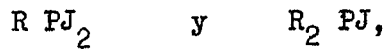
- Los compuestos de fórmula general I y su obtención es objeto de la solicitud de patente alemana, aún no perteneciente al estado de la técnica, P 21 10 767.5 de Farbwerke Hoechst A.G.
- 30.

416797



Según esta solicitud de patente sirven para la obtención de los compuestos a emplear según la presente invención de fórmula general I como productos de partida los perfluoralquilfosforodioduros y bis-(perfluoralquil)-fosforioduros de fórmula general

5.



donde R tiene el significado arriba indicado.

Mediante hidrólisis de estos perfluoralquilfosforodioduros se obtienen primeramente los ácidos perfluoralquil-fosfonosos de fórmula general II y los ácidos perfluoralquil-fosfínicos de fórmula general III

10.



que, a su vez, se pueden transformar con agentes de oxidación en los correspondientes ácidos perfluoralquilfosfónicos y perfluoralquilfosfínicos de fórmula general I.

15.

Como agentes de oxidación se pueden emplear iodo, oxígeno, ácido nítrico, cloro, peróxido de hidrógeno. La hidrólisis y la oxidación se pueden efectuar a temperatura normal. Normalmente se agita en agua el perfluoralquilfosforodioduro ( $RPJ_2$ ) o un bis-(perfluoralquil)-fosforioduro ( $R_2PJ$ ) o una mezcla de ambos, hasta la disolución total, después se agrega el agente de oxidación, se libera por filtración del iodo, en caso dado precipitado, y la solución se evapora. Los compuestos de fórmula general I son, en la mayoría de los casos, compuestos sólidos incoloros. La transformación de los ácidos perfluoralquil-fosfínicos o bien -fosfónicos en las sa-

20.

25.

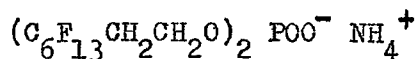


les correspondientes se puede efectuar en forma en sí conocida.

- Los compuestos de fórmula general I exigen, en su empleo como agentes amortiguadores de la formación de espuma, de unas cantidades de empleo muy reducidas y, por ejemplo, en el teñido y en el estampado no producen formación de manchas sobre el material teñido o estampado. Se disuelven bien en agua y medios acuosos y, debido a la cadena alquílica totalmente fluorada, son químicamente difíciles de atacar. Mediante el empleo de compuestos de fórmula general I se reducen muy rápidamente las espumas, especialmente en las sustancias aniónicas y no iónicas formadoras de espuma y en la mayoría de los casos se destruyen en su totalidad muy rápidamente.

- Para comprobar el efecto amortiguador de la fuerza formadora de espuma de las sustancias a emplear se empleó el método de batido de espuma según DIN 53902/1 y el método determinador de espuma según Ross-Miles (DIN 53902/2).

- Como sustancia comparadora se empleó, entre otras, el compuesto según DOS 1 936 843 que químicamente es el más parecido a los compuestos a emplear según la presente invención



Los resultados de los ensayos se indican en las tablas a continuación.

- En las tablas se han denominado las sustancias agregadas o bien ensayadas con 1 a 21. En las sustancias 1 a 12 se trata de compuestos o bien de mezclas de compuestos según la fórmula I. La sustancia 13 es el mencionado compuesto amortiguador de espuma conocido. Las sustancias 14 a 21 son agen-

416797

- 7 -



tes de humectación y otros agentes tensioactivos, formadores de complejos, conocidos, así como preferentemente agentes auxiliares empleados principalmente en el teñido de textiles.

Composición de los compuestos empleados:

5. 1.  $C_4F_9PO_3H_2 + (C_4F_9)_2PO_2H$  (Mezcla equimolecular)
2.  $C_6F_{13}PO_3H_2 + (C_6F_{13})_2PO_2H$  "
3.  $C_6F_{13}PO_3H_2$
4.  $(C_6F_{13})_2PO_2H$
5.  $C_8F_{17}PO_3H_2 + (C_8F_{17})_2PO_2H$  "
10. 6.  $C_8F_{17}PO_3H_2$
7.  $(C_8F_{17})_2PO_2H$
8.  $C_{10}F_{21}PO_3H_2$
9.  $(C_{10}F_{21})_2PO_2H$
10. Mezcla de compuestos de fórmulas
15.  $C_2F_5(C_2F_4)_nPO_3H_2 + \sqrt{C_2F_5(C_2F_4)_n}PO_2H$ ,  
existiendo en la mezcla compuestos con  $n = 2, 3$  y  $4$ .
11. Mezcla de compuestos de fórmulas  
 $C_2F_5(C_2F_4)_nPO_3H_2 + \sqrt{C_2F_5(C_2F_4)_n}PO_2H$ ,  
existiendo en la mezcla compuestos con  $n = 4$  a  $8$ .
20. 12. Mezcla de compuestos de fórmulas  
 $C_2F_5(C_2F_4)_nPO_3H_2 + \sqrt{C_2F_5(C_2F_4)_n}PO_2H$ ,  
existiendo en la mezcla compuestos con  $n = 1$  a  $11$ .
13.  $\sqrt{C_6F_{13}CH_2CH_2O}PO_2NH_4$
14.  $C_{12}$ -sec.alcanosulfonato
25. 15. Acido etilendiamintetraacético
16.  $Coco-alquil-N \begin{matrix} + & (CH_3)_2 \\ & \diagdown \\ & CH_2COO^- \end{matrix}$
17.  $Coco-alquil-NH_2-CH_2COO^-$
18. Cloruro  $C_{12/18}$ -alquildimetilbencilamónico
19. Producto de reacción de coco-alquilamina + 10 óxido de etileno
30. eno

416797

- 8 -



20. Producto de reacción de alcohol isotridecílico + 8 óxido etilénico

21. Oxido coco-alquildimetilamínico.

T A B L A 1

5. Altura de la espuma y estabilidad de la espuma según Ross-Miles de  $C_{12/18}$ -sec.alcanosulfonato (1 g/l) bajo adición de compuestos de fluoralquilfósforo.

Adición de sustancia nº	(g/l)	T (°C)	Altura de la espuma (mm) (en paréntesis: segundos hasta la destrucción de la espuma)		
			inmediatamen te	después de 120 seg.	después de 300 seg.
Sin	-	25	175	175	170
5	0,02	25	100	0 (1)	-
10	0,02	25	120	0 (1)	-
12	0,02	25	140	0 (20)	-
13	0,02	25	140	110	20
Sin	-	70	215	210	25
1	0,005	70	190	0 (10)	-
2	0,005	70	200	0 (10)	-
3	0,005	70	205	0 (10)	-
4	0,005	70	205	0 (80)	-
5	0,005	70	140	0 (1)	-
6	0,005	70	190	0 (50)	-
7	0,005	70	200	0 (40)	-
8	0,005	70	205	0	-
9	0,005	70	180	0 (90)	-
10	0,005	70	180	0 (1)	-

416797

- 9 -



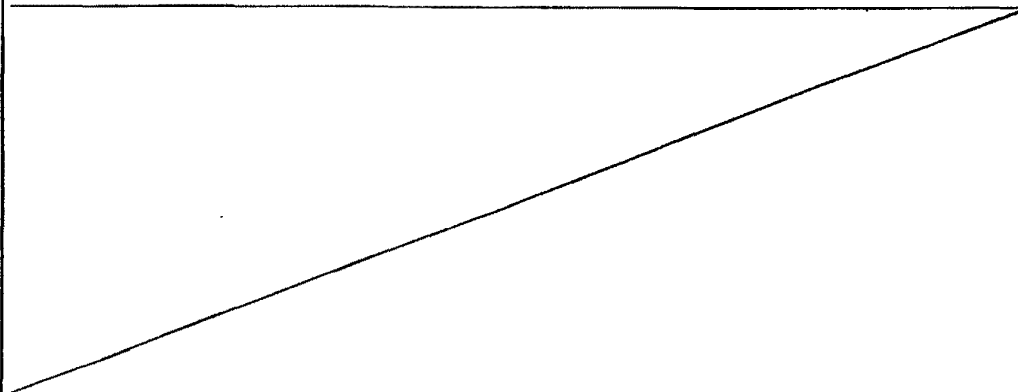
TABLA 1 (Continuación)

Adición de sustancia nº	(g/l)	T (°C)	Altura de la espuma (mm) (en paréntesis: segundos hasta la destrucción de la espuma)		
			inmediata mente	después de 120 seg.	después de 300 seg.
11	0,005	70	205	0	-
12	0,005	70	190	0 (30)	-
13	0,005	70	180	180	175

- Los valores de espuma en la comprobación de la sustancia nº 5 como aditivo a  $C_{12/18}$ -alcanosulfonato en los valores pH 3, 5, 7, 9, 11 no dieron, en todas las temperaturas (hasta 80°C) y concentraciones de empleo, ninguna variación en comparación con los datos indicados en la tabla 1.
- 5.

T A B L A 2

10. Altura de espuma y estabilidad de la espuma según el método de batido de espuma de  $C_{12/18}$ -sec.alcanosulfonato (0,75 g/l) bajo adición de compuestos de fluoralquilfósforo.



416797

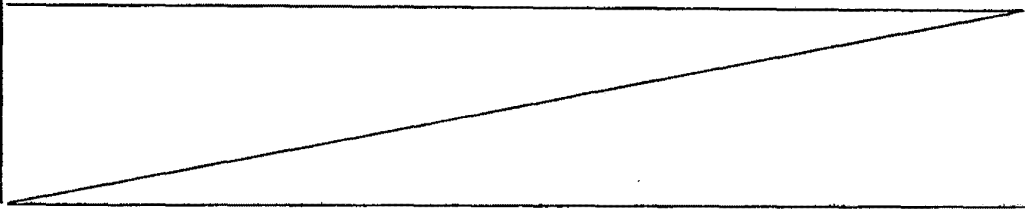


Adición de sustancia nº	(g/l)	T (°C)	Altura de la espuma (A) (en paréntesis: segundos hasta la destrucción de la espuma)		
			inmediata- mente	después de 120 seg.	después de 300 seg.
Sin	-	20	370	360	340
4	0,02	20	340	0	-
5	0,02	20	180	0 (60)	-
7	0,02	20	300	0 (50)	-
10	0,02	20	190	0 (70)	-
13	0,02	20	330	280	190
Sin	0,005	70	410	360	270
4	0,005	70	250	0	-
5	0,005	70	190	0	-
7	0,005	70	170	0 (100)	-
10	0,005	70	200	0 (90)	-
13	0,005	70	180	140	80

T A B L A 3

Altura de la espuma y estabilidad de la espuma se se gún Ross-Miles de C<sub>12/18</sub>-sec.alcanosulfonato ( 1 g/l) en de-  
pendencia de la cantidad de compuestos de fluoralquilfósforo  
agregada.

5.



416797

- 11 -



Adición de sustancia nº	(g/l)	Altura de la espuma (mm) (en paréntesis: segundos hasta la destrucción de la espuma)			
		a 25°C		a 70°C	
		inmediata- mente	después de 30 seg.	inmediata- mente	después de 300 seg.
Sin	-	175	170	215	25
5	0,0001	170	165	200	0 (200)
5	0,0005	165	160	190	0 (110)
5	0,001	160	155	190	0 (70)
5	0,002	160	50	190	0 (20)
5	0,005	160	0	135	0 (12)
5	0,02	90	0 (1)	25	0 (1)
5	0,05	20	0 (1)	25	0 (1)
13	0,05	165	120	180	175
13	0,002	170	165	175	170

T A B L A 4

5. Altura de la espuma y estabilidad de la espuma según Ross-Miles de distintas sustancias activas de lavado al agregar compuestos de fluoralquifósforo.

410797

- 12 -



Sustancia activa de lavado nº (lg/l)	Adición de sustancia nº	(g/l)	Altura de espuma (mm) (en paréntesis: segundos hasta la destrucción de la espuma)				
			a 25°C		a 70°C		
			inmediatamente	después de 300 seg.	inmediatamente	después de 120 seg.	después de 300 seg.
14	6	-	175	170	215	215	25
14	5	0,02	90	0 (1)	25	0 (1)	
14	15	0,1	175	175	215	215	50
14	15/5	0,1/ 0,02	50	0 (1)	85	25	0
17	-	-	120	120	200	200	195
17	5	0,05	70	70	90	90	90
19	-	-	120	0	140	0 (100)	-
19	5	0,01	110	0 (190)	110	0 (24)	-
19	13	0,01	90	25	100	35	20

En ulteriores ensayos se comprobó la eficacia de los compuestos de fluoralquifósforo totalmente fluorados de fórmula general 1 al agregarlos directamente a la espuma. Para ello se giraron cilindros de agitación de 100 cc de capacidad en cada caso con 50 cc de solución de distintas sustancias activas de lavado (5 g/l) 10 veces, rápidamente, en 180°C y se determinó la altura de la espuma. En el ensayo de repetición se agregaron, inmediatamente después del último giro, sobre la

416797

- 13 -



espuma formada 0,001 g de sustancia sólida nº 5 (= 0,02 g/l). En todas las sustancias comprobadas se hundió espontáneamente la espuma. Los resultados figuran en la tabla 5.

T A B L A 5

Sustancia activa de lavado (5 g/l)	Altura de la espuma (mm)		
	Sin aditivo		Después de agregar 0,001 g de la sustancia nº 5 sobre la espuma recién formada
	inmediatamente	después de 300 seg.	
	inmediatamente		
14	100	85	0
16	95	70	5
17	100	100	10
18	100	5	0
20	95	80	10
21	80	75	5

5.

En la tabla 6 a continuación se han resumido los resultados de los ensayos de espuma según el método de batido, a 20°C, en flotas de agente de humectación y de colorante sin y con adición de la sustancia nº 5 (mezcla equimolecular de  $C_8F_{17}PO_3H_2$  y  $(C_8F_{17})_2PO_2H$ )

10.

T A B L A 6



416797

Ejemplo nº	Composición de la flota de agente de humectación ó de colorante	Altura de la espuma (ml)	
		Inmediatamente	después de 300 seg.
1)	Flota de agente de humectación conteniendo 1 g/l de aralquilsulfonato (fenilsulfonato HSR concentrado)	400	350
2)	Como bajo 1) y adicionalmente 0,01 g/l de sustancia nº 5	310	0
3)	Flota de agente humectante conteniendo 1 g/l de poliglicoléter sulfatado (Genapol LRO)	380	360
4)	Como bajo 3 y adicionalmente 0,01 g/l de sustancia nº 5	350	0
5)	Flota de colorante de dispersión conteniendo 2 g/l de orange disperso 29,2 g/l de sulfato amónico ajustado con ácido acético a un pH de 5	290	250
6)	Como bajo 5) y adicionalmente 0,01 g/l de sustancia nº 5	110	0
7)	Flota de impregnación de colorante de tina conteniendo 30 g/l del colorante C.I. 71025, 8 g/l de agente auxiliar de impregnación anionactivo (Casservol RW concentrado)	370	350
8)	Como bajo 7) y adicionalmente 0,01 g/l de sustancia nº 5	330	0

416797 - 15 -



Ejemplo nº	Composición de la flota de agente de humectación ó de colorante	Altura de la espuma (ml.)	
		Inmediatamente	después de 300 seg.
9)	Flota de impregnación de colorante de azufre conteniendo 40 g/l del colorante C.I 53271, 15 g/l de sosa cálc. 15 g/l de sulfohidrato sódico al 95 %, 5 g/l de agente auxiliar de impregnación anionactivo (Casservol AH)	360	330
10)	Como bajo 9) y adicionalmente 0,01 g/l de sustancia nº 5.	350	0

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, presentada en Alemania con fecha 11 de julio de 1.972, bajo el número P 22 33 941.9, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA

416797 - 16 -



INHIBIR LA FORMACION DE ESPUMA EN PROCESOS INDUSTRIALES; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para inhibir la formación de espuma en procesos industriales especialmente en procesos de producción químicos y procesos de ennoblecimiento y limpieza de textiles, que se desarrollan bajo empleo de flotas o soluciones espumantes, tales como, por ejemplo, soluciones de agentes tensioactivos anión-activos o no ionógenos, caracterizado porque a las flotas o a las soluciones se les agregan compuestos de fórmula general I



en la que R significa un resto  $C_n F_{2n+1}$ , x significa el número 1 ó 2, n significa un número entero de 4 a 24.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a los procesos industriales se les agregan compuestos de fórmula general I donde n representa un número entero de 6 a 12.

3. Procedimiento para inhibir la formación de espuma en procesos industriales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 9 SET. 1975

Madrid,

CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
Firmados L. Gómez Fernández

me