

422747

422747



CASE ES 4550

F.C. 24-3-76

Int. Cl.: C07F // C02B

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES SECUEST-  
RANTES DE LOS CATIONES DIVALENTES Y TRIVALENTES EN SOLU-  
CIONES ACUOSAS", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE  
GmbH, residente en 4000 Düsseldorf-Holthausen (Alemania)  
Henkelstrasse 67.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para  
el secuestro de los cationes divalentes y trivalentes de  
las soluciones acuosas, por medio de la adición de una  
mezcla de determinados ácidos fosfónicos complejadores.

5. El procedimiento es particularmente apto para secuestrar  
los endurecedores o formadores de dureza del agua.

10. Para muchos fines técnicos resulta deseable  
efectuar el secuestro de los cationes divalentes y tri-  
valentes de las soluciones acuosas e impedir la preci-  
pitación de los iones metálicos polivalentes. Con tal  
objeto se recurre a compuestos de diversa estructura.  
Complejadores conocidos son, por ejemplo, los ácidos  
aminoacéticos o sus sales alcalinas, de los que se

422747

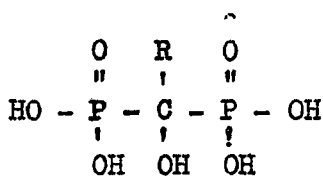


utilizan en especial el ácido nitriloacético y el ácido alquilendiaminotetraacético, porque combinan de manera excelente los endurecedores del agua y también los iones de metales pesados. Pero estas materias tienen

- 5. la desventaja de que deben hallarse en cantidades estequiométricas, para que se logre la complejación. Asimismo se emplean para tales fines los polifosfatos, los cuales tienen la ventaja de ser activos también en cantidades subestequiométricas. Pero los polifosfatos, en ciertas condiciones, carecen de estabilidad frente a la hidrólisis.

También se han empleado ya como complejadores una serie de diversos ácidos fosfónicos, puesto que estos compuestos pueden utilizarse aún en cantidades subestequiométricas y son estables frente a la hidrólisis. Ácidos difosfónicos conocidos para este fin son, por ejemplo los ácidos hidroxialcandifosfónicos de la fórmula general

20.



(I)

(donde

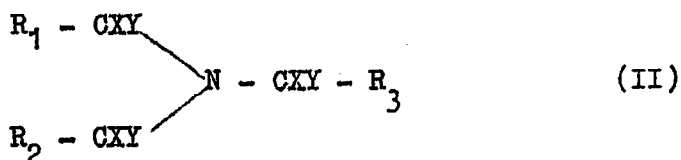
25.

R es un radical alquílico de 1 a 5 átomos de carbono),  
 en particular el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico.

Como otro tipo más, entran en cuenta los ácidos fosfónicos de la fórmula general



422747

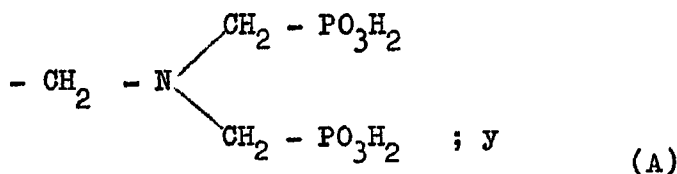


(donde

X e Y significan un átomo de hidrógeno o un radical alquílico de 1 a 4 átomos de carbono;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> o un grupo de la fórmula

5.



10.

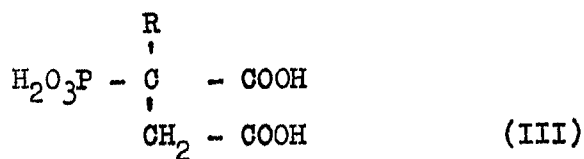
R<sub>3</sub> significa -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>).

Compuestos de esta índole son, por ejemplo, el ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico, el ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico, el ácido amino-tri-(2-propilen-2-fosfónico) y, de preferencia, el ácido aminotrimetilenfosfónico.

15.

Por otra parte, también se ha propuesto ya el empleo como complejadores de los ácidos fosfonocarboxílicos de la fórmula general

20.



(donde

R significa H, un radical alquílico de 1 a 4 átomos de carbono o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

25.

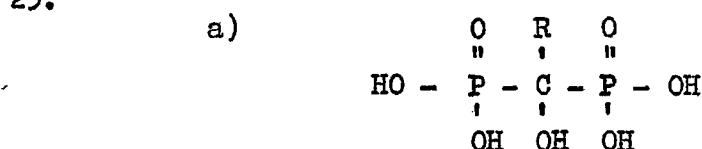
422747



Compuestos de ésta índole son el ácido fosfonosuccínico, el ácido metilfosfonosuccínico y en particular el ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico. En lugar de los citados ácidos fosfónicos de las fórmulas I a III, pueden hallar también empleo para los fines en cuestión las respectivas sales hidrosolubles, como en particular las sales potásicas, sódicas y amónicas.

Por último, se conoce también en el empleo en los agentes de limpieza alcalinos, de mezclas de sales hidrosolubles del ácido hidroxialcan-1,1-difosfónico y de los ácidos aminopolifosfónicos citados antes, en particular el ácido aminotrimetilenfosfónico. Se ha demostrado, por ejemplo, que con el empleo de la citada combinación de ácidos fosfónicos se evita en forma sinérgica la precipitación de los endurecedores:

Ahora se ha descubierto, sorprendente-mente, que en el proceso para secuestrar los cationes divalentes y trivalentes de las soluciones acuosas se consigue igualmente una acción sinérgica si se añade a las soluciones, en cantidades subestequiométricas, a lo menos un ácido fosfónico (o su sal hidrosoluble) del grupo



(donde

R significa un radical alquílico de 1 a 5

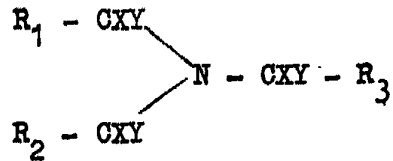
422747

átomos de carbono)

o (de preferencia, y)

5.

b)

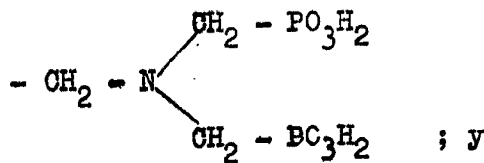


(donde

X e Y son hidrógeno o un radical alquílico;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> o un grupo de la fórmula

10.

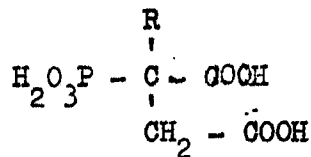


R<sub>3</sub> es -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>),

15.

así como

c)



(donde

20.

R es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH),

sin que la proporción de los componentes a), b) y c), respecto a la mezcla de ácidos fosfónicos, sea nunca inferior al 5 % en peso,

25.

Se han manifestado especialmente favorables las mezclas que contienen todos los tres tipos de ácido fosfónico en cantidades no inferiores al 5 % en peso, y preferentemente no inferiores al 15 % en peso, res-



422747

pecto a la mezcla de ácidos fosfónicos.

- El nuevo procedimiento para secuestrar los cationes divalentes y trivalentes de las soluciones acuosas puede utilizarse en muchos aspectos, pues los
5. problemas de esta índole surgen con frecuencia en la técnica. En particular, resulta apropiado cuando se aspira a impedir la precipitación de los endurecedores. El procedimiento puede emplearse pues en todos los procesos de limpieza y de lavado en los que puede producirse formación de empañaduras y concreciones a causa de los endurecedores del agua, como por ejemplo en todos los tipos de máquinas para enjuagar y lavar que entran en contacto con soluciones acuosas. También en la limpieza industrial puede utilizarse el procedimiento,
  10. especialmente cuando el agua es muy dura (por ejemplo de 30 grados de dureza alemana), para impedir la formación de empañaduras y concreciones o reducirlas muy considerablemente. La acción alcanzable con este procedimiento es mejor que la que depara la adición de las sustancias individuales y también mejor que la resultante de una acción puramente aditiva de los diversos ácidos fosfónicos añadidos. Las soluciones empleadas en el procedimiento de este invento son estables frente a la hidrólisis respecto a los agentes
  15. de secuestro; es decir, en ningún caso, tanto si se guardan en agentes de limpieza sólidos o líquidos como sean cuales sean las temperaturas, no se manifiesta siquiera un decremento de la acción en las soluciones limpiadoras.
  - 20.
  - 25.

422747



- Como ya se ha expuesto al principio, en concepto de aditivos para las soluciones acuosas pueden utilizarse, en lugar de los ácidos fosfónicos, también las respectivas sales hidrosolubles. Como tales entran en cuenta particularmente las sales potásicas, sódicas y amónicas. Si se quiere, también pueden emplearse como aditivos sales alcanolamínicas; en particular, la de la trietanolamina.
- 5.

Ejemplo 1

10. Se sumergieron a 50° C durante 10 minutos unas chapas de acero inoxidable en solución de hidróxido sódico al 1 %, se enjuagó luego en agua durante dos minutos, a la temperatura del ambiente, y a continuación se secó durante 2 a 3 minutos. En el baño
15. de enjuague se empleó para los ensayos un vaso de precipitados de 600 cc de capacidad. Se repitió 500 veces el ciclo expuesto antes y luego se pesaron las incrustaciones halladas en el vaso de precipitados. La dureza del agua era de 33 grados de dureza alemana. Los valores
20. hallados en el baño de enjuague se calcularon en  $g/m^2$ .


- A la solución de hidróxido sódico al 1 % se añadieron los complejadores o combinaciones de complejadores que se indican en la tabla, calculados al
25. 100 de substancia y en la cantidad de mg/litro que muestra la tabla
- 



TABLA 1

Empuñadura en g/m <sup>2</sup>	mg/l 100 %					
	A	B	C	A : B 1 : 1	A : B 1 : 3	
5. 200	26,7	24,7	32,0	21,8	19,8	
300	18,1	9,2	15,7	13,4	12,4	
500	2,4	3,1	3,2	1,8	2,6	

TABLA 1 (continuación)

Empuñadura en g/m <sup>2</sup>	mg/l 100 %					
	A : B 3 : 1	A:B:C 1:1:1	A:B:C 1:3:1	A:B:C 3:1:1	A:B:C 1:1:3	
10.						
15.	22,3	16,7	7,0	17,1	12,1	
	8,4	4,6	5,8	4,2	3,2	
	1,8	0	0	0	0	

20. A = ácido 1-hidroxietan-  
-1,1-difosfónico

B = ácido aminotrimetilen  
fosfónico

25. C = ácido 2-fosfonobutan-  
-1,2,4-tricarboxílico.

422747



TABLA 2

Combinación de complejadores

Proporción	A : B	A : B	B : C
4 : 1	22,7	18,1	17,2
1 : 8	24,0	18,4	14,0
		A : B : C	
		12,6	

5.

A, B y C tienen el mismo significado que en el Ejemplo 1 (véase la Tabla 1). La combinación AB corresponde al estado de la técnica.

10.

Ejemplo 3

Se determinaron las sedimentaciones de dureza del agua por el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 2, pero empleando una solución limpiadora de la composición siguiente:

15.

- 1,9 % de KOH
- 13 % de humectante no ionógeno y
- el resto, agua.

El pH de la solución limpiadora era de 9.

Los resultados que así se hallaron con diversas proporciones cuantitativas de los distintos componentes están expuestos en la Tabla 3.

20.

TABLA 3

Combinación de complejadores

Proporción	A : B	A : C	B : C
1 : 1	27,1	14,4	16,7
1 : 4	24,6	16,6	19,3
8 : 1	31,2	16,9	20,2

25.

422747



EJEMPLO 2

Para determinar las sedimentaciones de dureza del agua después de otro proceso como el del Ejemplo 1, se añadieron los complejadores en las cantidades que indica la Tabla 2 a la solución limpiadora de la composición:

5.

- 25 % de lejía potásica (al 45 %),
- 13,5 % de silicato potásico (de 40 Bé),
- 2,9 % de sulfonato de alquilo, de longitud de cadena de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, y

10.

el resto, agua.

Para los ensayos se añadió cada vez 1 % de la combinación de complejadores indicada en la Tabla 2.

De este concentrado se preparó una solución al 0,3 % por dilución con agua (de 33 grados de dureza alemana) y se la mantuvo durante 16 días a 100° C. Cada día se añadieron 100 cc de agua (de 33 grados de dureza alemana) y a continuación se completó hasta 500 cc con agua destilada. Al cabo de 16 días se virtió la solución y se lavaron varias veces con agua destilada los

15.

20.

vasos de precipitado empleados para la preparación. Se disolvió en ácido acético el precipitado que quedó, se completó hasta 500 cc y de esta solución se emplearon para la determinación complejométrica del calcio 50 cc cada vez. El contenido de CaO de la solución fue de

25.

69,3 mg.

422747



A, B y C tienen aquí el mismo significado que en los ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 4

5. En un circuito de agua (temperatura: 75 a 85° C) con una dureza total del agua de 30 grados de dureza alemana se añadió por m<sup>3</sup> 1 kg de una solución de la composición siguiente:

- 2 % de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (al 75 %),
  - 10 % de ácido hidroxietandifosfónico,
  - 10. 15 % de ácido aminotrimetilenfosfónico,
  - 10 % de ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tri-carboxílico y
- el resto, agua.

15. No apareció corrosión ninguna en el sistema de conducción a los grupos calefactores y a las válvulas, hechos de los materiales de costumbre. Tampoco se produjo en el curso de seis semanas ningún enturbiamiento del agua.

20. Los Ejemplos 5 a 7 que siguen ilustran el procedimiento de este invento para el secuestro de los cationes divalentes y trivalentes en el aspecto de su acción sobre los endurecedores en las soluciones acuosas que contienen, como otros ingredientes más, componentes empleados en los agentes de limpieza.

25. EJEMPLO 5

Con un agente de limpieza alcalino de la composición:

- 78 % de sosa cáustica,
- 4,5 % de silicato sódico (proporción de



- Na<sub>2</sub>O respecto a SiO<sub>2</sub> = 3,35  
1,75 % de antiespumante,  
2,0 % de sal tetrasódica del ácido hidroxietan-1,1-difosfónico . 3 H<sub>2</sub>O;  
5. 2 % de ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico y  
el resto, sulfato sódico anhidro,  
se limpiaron botellas de cerveza en máquinas lavadoras de botellas de las que se usan en el comercio, con dos  
10. zonas de lejía y un rendimiento horario de 10.000 unidades. La concentración de empleo del detergente sólido fué de 1 a 2 % y la temperatura de la solución limpiadora, de 70° C. El agua de servicio empleada tenía una dureza temporal de 32 grados de dureza alemana.  
15. Las botellas quedaron perfectamente limpias. No pudo comprobarse concreción en la zona de agua caliente aún después de varios meses de empleo.

EJEMPLO 6

- Con un agente de limpieza alcalino, líquido,  
20. de la composición:  
30 % de álcali cáustico,  
0,35 % de sulfonato de dodecilo benceno,  
0,20 % de ácido hidroxietan-1,1-difosfónico,  
0,20 % de ácido etilendiaminotetrametileno-  
25. fosfónico,  
0,20 % de ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico y  
el resto, agua  
se limpiaron botellas de agua mineral en una máquina

422747



- limpiadora de botellas usada en el comercio. La concentración de empleo fue de 5 %. El agua industrial empleada tenía una dureza temporal de 24 grados de dureza alemana y la temperatura de servicio fue de 70 a 75° C. La limpieza resultó perfecta y no se observó ninguna concreción
- 5.

EJEMPLO 7

- En una máquina limpiadora de botellas usada en el comercio, con tres zonas de inmersión, se limpiaron botellas de limonada. Para los baños de inmersión de la máquina se empleó cada vez una lejía potásica al 2%, preparada por dilución de una solución de álcali corrosivo muy concentrada. A esta lejía potásica se añadió en concentración de 0,07 % un concentrado sólido de materia activa de la composición siguiente:
- 10.
- 12,5 % de sal tetrapotásica del ácido hidroxipropan-1,1-difosfónico (5 % de H<sub>2</sub>O),
- 12,5 % de sal pentapotásica del ácido aminotri-(isopropilfosfónico),
- 15.
- 16 % de humectante,
- 12,5 % de ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico en forma de la sal potásica y
- 20.
- 25.
- el resto, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro.

La solución limpiadora se completó, en el grado necesario, con lejía potásica y concentrado de materia activa. El agua industrial empleada tenía una dureza temporal de 16 grados de dureza alemana y la



temperatura de la solución limpiadora era de 80° C. La limpieza resultó muy satisfactoria y aún después de empleo más prolongado no se observó ninguna concreción en la zona de agua caliente ni en las partes de la máquina.

5.

EJEMPLO 8

Con un agente de limpieza sólido de la composición siguiente:

- 60 % de álcali cáustico
- 10. 20 % de fosfato trisódico, anhidro
- 5 % de silicato sódico (proporción de  $\text{Na}_2\text{O}$  respecto a  $\text{SiO}_2 = 3,30$ ),
- 2,5 % de antiespumante no ionógeno,
- 1,0 % de sal tetrasódica del ácido hidroxihexan-1,1-difosfónico .  $3 \text{H}_2\text{O}$ ,
- 15. 1,0 % de ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico en forma de la sal sódica y
- 10,5 % de sulfato sódico,
- 20. se limpiaron en una máquina lavadora de botellas usada en el comercio botellas de cerveza, de limonada y de agua mineral. La concentración de empleo fue de 1,5 % y la temperatura de la lejía de limpieza de 70 a 75° C. El agua industrial empleada tenía una dureza temporal
- 25. de 17 grados de dureza alemana. Aún después de largo empleo, no se observó ninguna formación de empañadura o concreciones en las máquinas lavadoras.

EJEMPLO 9

Se preparó un agente de limpieza sólido

422747



de la composición siguiente:

- 35 % de pirofosfato sódico,
  - 30 % de silicato sódico (proporción de  $\text{Na}_2\text{O}$  respecto a  $\text{SiO}_2 = 3,35$ ),
  - 5. 1 % de humectante,
  - 0,5 % de ácido hidroxietandifosfónico,
  - 0,5 % de ácido aminotrimetilenfosfónico,
  - 0,3 % de ácido metilfosfonosuccínico en forma de la sal sódica y
  - 10. el resto, sosa anhidra,
- por rociadura de soluciones al 70% del ácido hidroetan-1,1-difosfónico y del ácido aminotrimetilenfosfónico sobre las mezclas de los otros componentes. Este agente de limpieza pudo emplearse con buen resultado en máquinas industriales limpiadoras y enjuagadoras, sin que surgiera formación de empañadura o concreciones. La concentración de empleo depende del tipo de la máquina y del artículo que se limpia, y es generalmente de 0,5 a 1 %.

20.

EJEMPLO 10

Se preparó de la manera corriente, mediante secado por pulverización, un detergente de la composición siguiente:

- 42 % de pirofosfato sódico
- 25. 5 % de silicato sódico
- 15 % de perborato sódico
- 8 % de sulfonato de dodecilbenceno,
- 4 % de jabón sódico (ácido de grasa de coco).

422747



- 2 % de ácido hidroxietandifosfónico,  
2 % de ácido aminotrimetilenfosfónico,  
2 % de ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tri-  
carboxílico y
5. el resto, sulfato sódico,
- añadiendo a la lechada, antes de la pulverización, so-  
luciones neutralizadas con NaOH del ácido hidroxietan-  
-1,1-difosfónico, del ácido aminotrimetilenfosfónico y  
del ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico. La con-  
centración de empleo de la mezcla sólida de detergente  
10. fue de 5 g por litro. Aún después de un uso prolongado  
utilizando agua de 19 grados de dureza alemana, no se  
observó en la máquina lavadora ninguna sedimentación.

Ejemplo 11

15. En una granja lechera se lavaron botellas de  
leche en una máquina para lavar botellas corriente en  
el comercio, con dos zonas de lejía y un rendimiento  
horario de 12.000 unidades. En calidad de solución lim-  
piadora se utilizó en las zonas de lavado 1 y 2 lejía  
20. de sosa cáustica al 1,2 %. A esta lejía se añadió  
en concentración de 0,1 % un concentrado de materia  
activa de la composición siguiente:
- 15 % de ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tri-  
carboxílico,
25. 15 % de ácido aminotrimetilenfosfónico,  
20 % de antiespumante no ionógeno y  
el resto, agua.

La solución limpiadora se completó, en el  
grado necesario, con NaOH y concentrado de materia ac-

422747



tiva. El agua industrial empleada tenía una dureza temporal de 25 grados de dureza alemana y la temperatura de la solución limpiadora era de 65° C. La acción limpiadora fue muy buena y aún después de diez meses de empleo del procedimiento no se observó ningún depósito de concreciones.

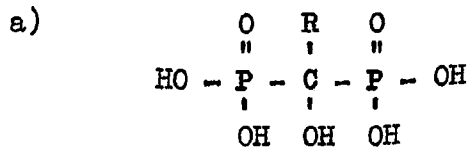
5.

- . -

N O T A

10. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

15. 1.- Procedimiento para la preparación de agentes secuestrantes de los cationes divalentes y trivalentes en soluciones acuosas, caracterizado por combinarse a lo menos un ácido fosfónico, o su sal hidrosoluble, del grupo constituido por



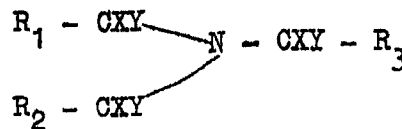
20. (donde

R es un radical alquílico de 1 a 5 átomos de carbono)

o (de preferencia, y)

b)

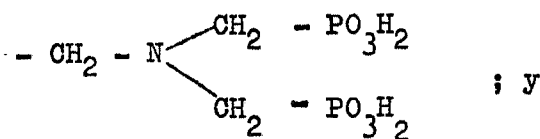
25.



(donde

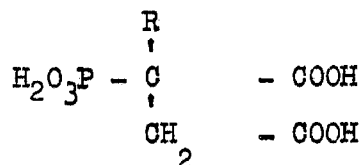
X e Y significan hidrógeno o un radical alquílico  
 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> o un grupo de la fórmula

*m/c*



5. R significa  $-PO_3H_2$ ,  
así como

c)



10. (donde

R significa hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o  $-CH_2-CH_2-COOH$ ),

sin que la proporción de cada uno de los componentes a), b) y c), respecto a la combinación de ácidos fosfónicos, sea nunca inferior al 5%, constituyendo una

15. composición con capacidad secuestrante en dosis subestequiométricas respecto a los cationes secuestrados.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse en la combinación a lo menos un ácido fosfónico, o su sal hidrosoluble, del grupo de

a) ácido 1-hidroxi-alcan-1,1-difosfónico (de preferencia, ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico) o (de preferencia, y)

25. b) ácido aminotrimetilenfosfónico, así como

c) ácido fosfonosuccínico, o ácido metilfosfonosuccínico, o preferentemente ácido 2-fosfonobitan-1,2,4-tricarboxílico.

3.- Procedimiento para la preparación de

*me*

422747



agentes secuestrantes de los cationes divalentes y trivalentes en soluciones acuosas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 30 Enero 1974

p.a.

JAMIE IZERN  
*[Handwritten signature]*  
Firmado: JOSE L. MCRA

m.l.m.

m/e