



Cuando se utilizan sistemas de refrigeración por agua recirculante u otros sistemas en los que se encuentra presente agua, es imperioso evitar que se acumulen en el interior del sistema depósitos formados por el agua, tales como incrustaciones. El evitar esta acumulación de depósitos formados por el agua permitirá que la instalación sea hecha funcionar con el máximo de eficacia. Por ejemplo, se ha calculado que si se deja formar una incrustación de carbonato de calcio de 0,80 mm de espesor en el interior de un sistema, ello puede ocasionar un 8% aproximadamente de pérdida de eficacia en el funcionamiento de la instalación. Además, si la acumulación de incrustaciones se deja progresar hasta un cierto punto, es posible que pueda tener lugar daño real para la instalación o sistema, debido a componentes sobrecalentados y a la obturación de canales de recirculación. Además, el uso indiscriminado de desincrustantes ácidos para eliminar las incrustaciones podría ocasionar daño por corrosión a la instalación.

En la técnica anterior se conocen diversos productos químicos que se usan como inhibidores de la formación de incrustaciones, siendo los mejor conocidos de estos compuestos la clase de compuestos denominada fosfatos deshidratados molecularmente, algunos ejemplos específicos de los cuales son el tripolifosfato de sodio,

el hexametáfosfato de sodio, etc. La función de estos productos químicos de la técnica anterior es evitar la formación de incrustaciones mediante adsorción sobre el núcleo central de un retículo cristalino, evitando de este modo el crecimiento adicional del cristal. Si el cristal se desarrolla posteriormente en cualquier grado, es distorsionado en un grado tal que no presenta características geométricas reconocibles. Dado que tiene lugar adsorción sobre el núcleo del cristal, resulta evidente que se necesitan sólo pequeñas cantidades del inhibidor de incrustaciones al objeto de evitar la formación potencial de grandes cantidades de incrustaciones. Por ejemplo, el hexametáfosfato de sodio o el tripolifosfato de sodio presentes en una cantidad de 2 ppm, evitará la formación de incrustaciones en aguas que contengan tanto como 400 - 500 ppm de dureza como carbonato de calcio y de 400 a 500 ppm de alcalinidad total como carbonato de calcio. No obstante, los compuestos fosfatados anteriormente citados, poseen algunas características indeseables que retardan su eficacia para usarles como agentes de control de la formación de incrustaciones. Una de las características indeseables que poseen estos compuestos es que se hidrolizan en agua formando los orto-fosfatos, ineficaces. El grado de hidrólisis de estos compuestos tales como el

tripolifosfato de sodio o el hexametafosfato de sodio, está en razón directa a la temperatura, el contenido de dureza del agua, así como también la zona de pH del agua. Además, el ortofosfato que se forma por la hidrólisis puede combinarse con la dureza cálcica y formar una incrustación o lodo de fosfato de calcio que es igualmente indeseable.

Como se indica más adelante con mayor detalle, se ha descubierto que puede formarse una mezcla sinérgica de ciertos polímeros, que puede ser usada como substitutivo de los compuestos fosfatados conocidos y que puede actuar como agente de control de la formación de incrustaciones cuando se usa en sistemas de refrigeración por agua recirculante así como también en otros sistemas acuosos.

#### MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a nuevas sales de compuestos que pueden ser usadas como agentes para controlar la formación de incrustaciones. Más específicamente la invención está relacionada con una mezcla sinérgica de un compuesto poliaminoalcohileno fosfonato y un compuesto policloruro de amonio cuaternario de los tipos que se indican más adelante con mayor detalle, con

la que puede retardarse o evitarse la formación de incrustaciones.

5 Se ha descubierto en la actualidad que pueden mezclarse dos compuestos polímeros distintos y separados para formar una mezcla sinérgica que actuará regulando o evitando la formación de incrustaciones en sistemas de agua recirculante. Los compuestos que se usan pueden actuar evitando la formación de incrustaciones en un grado que es tan bueno o mejor que los fosfatos deshidratados que se emplean en la técnica anterior, 10 y además, no ponen de manifiesto las desventajas inherentes al uso de los fosfatos deshidratados anteriormente citados. Los compuestos que se utilizan para formar la mezcla sinérgica estarán comprendidos en general, en la clase de compuestos polímeros que poseen 15 pesos moleculares medios o altos, es decir, pesos moleculares comprendidos entre 800 y más de 5 millones, aproximadamente.

20 Por consiguiente, es un objeto de esta invención proporcionar una mezcla sinérgica de compuestos polímeros que actúan como agentes para controlar la formación de incrustaciones.

25 Otro objeto de esta invención es proporcionar un método para evitar la formación de incrustaciones en un sistema de recirculación con agua, añadiendo

al mismo una mezcla sinérgica de un poliaminoalcoholen fosfonato y un compuesto poli(cloruro de amonio cuaternario).

5 En un aspecto, una realización de esta invención reside en la mezcla sinérgica de 90% a 30% en peso, aproximadamente, de un poliaminoalcoholenfosfonato y de 10% a 70% en peso, aproximadamente, de un poli(cloruro de amonio cuaternario).

10 Otra realización de esta invención reside en un método de regulación de los depósitos de incrustaciones en un sistema de recirculación con agua que comprende añadir al mismo una mezcla sinérgica de 90% a 30% en peso, aproximadamente, de un poliaminoalcoholen fosfonato y de 10% a 70% en peso, aproximadamente, de un poli(cloruro de amonio cuaternario).

15 Una realización específica se encuentra en una mezcla sinérgica que contiene de 90% a 30% en peso, aproximadamente, de poliaminometilénfosfonato y de 10% a 70% en peso, aproximadamente, de poli[oxietilén(dimetiliminio)etilén(dimetiliminio)etilendicloruro].

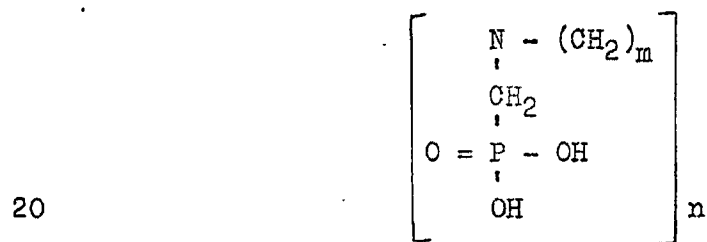
20 Otros objetos y realizaciones se encontrarán en la siguiente descripción detallada de la presente invención.

25 Como se ha indicado anteriormente en la Memoria, la presente invención está relacionada con una mez-

cla sinérgica de dos compuestos polímeros que actúan controlando la formación de incrustaciones en sistemas de circulación o de recirculación de agua. Las incrustaciones que se forman sobre las superficies de sistemas de circulación o recirculación de agua están constituidas habitualmente por sales de iones polivalentes tales como sulfato de calcio, carbonato de calcio, las sales de bario correspondientes, etc. Los compuestos que se usan para evitar la formación de incrustaciones y los problemas acompañantes creados por dicha formación, actúan aumentando el punto de saturación de las sales responsables de la formación de incrustaciones, retardando el grado de formación de cristales, distorsionando la estructura cristalina y efectuando la dispersión o no adherencia a superficies de las sales de iones polivalentes.

Las propiedades antes citadas de la mezcla sinérgica de los compuestos de la presente invención capaz de aumentar al punto de saturación, son importantes para la industria del tratamiento de aguas, y cuanto mayor es el aumento en el punto de saturación, más eficiente y económica llega a ser para tratar con eficacia un sistema de recirculación de agua, u otra instalación que pueda ser afectada de forma adversa por la formación de incrustaciones.

La mezcla sinérgica de la presente invención comprende una mezcla de (1) un fosfonato del tipo indicado más adelante en la Memoria con mayor detalle, estando presente dicho fosfonato en una cantidad comprendida entre 90% y 30% en peso, aproximadamente, de la mezcla, y (2) un poli(cloruro de amonio cuaternario) que se encuentra presente en la mezcla entre 10% y 70% en peso, aproximadamente. De los fosfonatos los compuestos preferidos comprenden un poliaminoalcohilfosfonato. Los poliaminoalcohilfosfonatos pueden comprender un poli aminometilfosfonato, un poliaminoetilfosfonato, poliaminopropilfosfonato, etc. Numerosos poliaminometilfosfonatos están descritos en la Patente de EE.UU. 3.336.221 y se incorporan aquí como referencia. El poliaminometilfosfonato puede ser ilustrado por la estructura siguiente:



en la que m es 1 a 3 y n es 3 a 15. También se encuentran incluidas las sales de metal alcalino o de amonio, o sus mezclas. En una realización preferida, n en la estructura anterior está comprendida entre 8 y 12 aproximadamente.

ximadamente. Se establece que las propiedades típicas de un poliaminometilfosfonato preferido, en el que m en la estructura anterior es 2 y n es 10 aproximadamente, son sustancialmente las siguientes:

5

Tabla I

	<u>Compuesto</u>	<u>Descripción</u>
	Fósforo, % en peso	10
10	pH	1,0
	Densidad	1258 g/litro
	Viscosidad a 20°C, cps	96
	Color	Ambarino oscuro
	Peso molecular	Aproximadamente 1200.

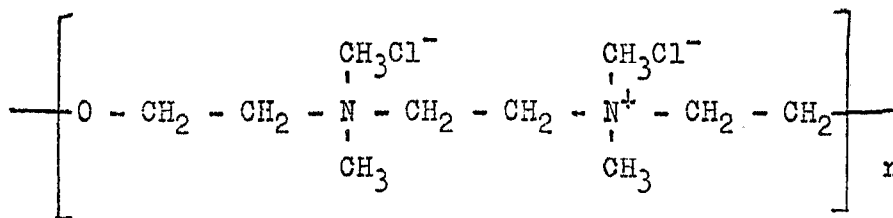
15

El poliaminometilfosfonato será utilizado como tal o preparado como solución o dispersión en un disolvente, emulgente, dispersante o compuesto adecuado, semejante.

20

El otro componente de la mezcla sinérgica de la presente invención comprenderá un poli(cloruro de amonio cuaternario). En la realización preferida de la invención, el cloruro de amonio cuaternario posee la fórmula estructural:

25



5       siendo n igual a 13-17. Su nombre de fórmula es poli-  
 li-oxietilen(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio)etilen  
 dicloruro.

10       Debe entenderse que el fosfonato o compuestos  
 de ácido fosfónico y los compuestos de cloruro de amo-  
 nio cuaternario, antes citados, son sólo representativos  
 de la clase de compuestos que pueden ser usados para  
 formar la mezcla sinérgica, y que la presente invención  
 no se limita necesariamente a ello.

15       Los dos componentes de la mezcla sinérgica de  
 la presente invención, a saber, el compuesto que contie-  
 ne fósforo, o bien polímero o monómero, siendo el prime-  
 ro del tipo de los poliaminoalcoholenfosfonatos y el úl-  
 timo del tipo del ácido nitrilotrifosfónico, y el com-  
 puesto de cloruro de amonio cuaternario, se intermezclan  
 20       mediante cualquiera de los métodos conocidos en la téc-  
 nica, efectuándose dicho intermezclado por medios físi-  
 cos que incluyen mezclado, agitación, etc. Como se ha  
 indicado anteriormente, los compuestos se encuentran  
 presentes en una cantidad comprendida entre 90% y 30%  
 25       en peso, aproximadamente, del compuesto que contiene

fósforo, y de 10% a 70% en peso, aproximadamente, del compuesto de cloruro de amonio cuaternario. Después, se añade la mezcla sinérgica al sistema acuoso en una cantidad comprendida entre 1 y 20 ppm, aproximadamente, de dicha mezcla con respecto al contenido de agua del sistema.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar la capacidad de la mezcla de compuestos para actuar de modo sinérgico, aumentando el punto de saturación de las sales de iones polivalentes. No obstante, estos ejemplos se proporcionan simplemente con propósitos de ilustración y no están destinados a limitar la extensión, amplia en general, de la presente invención en concordancia estricta con ello.

15

#### EJEMPLO I

Para ilustrar el efecto sinérgico de la mezcla de la presente invención, se mezcló una solución de 1000 ppm como carbonato de calcio, de nitrato de calcio, con una solución de 1000 ppm como carbonato de calcio, de carbonato de sodio produciendo la mezcla una solución de 500 ppm de carbonato de calcio. Después de esto se añadió el aditivo para controlar la formación de incrustaciones y se dejó en reposo la solución durante un periodo de 24 horas a temperaturas diversas. Después de

25

ello, se filtró la mezcla, el filtrado se tituló para determinar el contenido de calcio, utilizando el método de ensayo con EDTA para determinar la dureza y los resultados fueron comparados. En la primera muestra se añadieron 4 ppm de poliaminometilénfosfonato que se encontraba disponible como producto comercial. Este compuesto se designa como PAMF en la tabla que figura seguidamente. Además, se trató otra muestra con un compuesto de cloruro de amonio cuaternario en una cantidad de cuatro ppm, siendo este compuesto de cloruro de amonio cuaternario el poli[oxietilén(dimetiliminio)etilén(dimetiliminio)etiléndicloruro]. Este compuesto se designa en la tabla siguiente como POED. Una tercera muestra contenía la mezcla compuesta de 4 ppm de PAMF y 4 ppm de POED. Se dejaron en reposo las tres soluciones en la solución de 500 ppm de carbonato de calcio durante un periodo de 24 horas mientras se mantenía la temperatura a 27°C, siendo el pH de la solución 10,3. Se utilizó el método del EDTA antes citado para determinar la dureza; los resultados se indican en la Tabla I que figura seguidamente:

TABLA I

	<u>COMPUESTO</u>	<u>PPM DE CARBONATO DE CALCIO EN SOLUCION</u>
	Control	50
5	4 ppm de POED	48
	4 ppm de PAMF	152
	4 ppm de POED	
	4 ppm de PAMF	172

10 Se llevó a cabo una segunda serie de ensayos utilizando la misma combinación, indicándose los resultados en la Tabla II que figura seguidamente:

TABLA II

	<u>COMPUESTO</u>	<u>PPM DE CARBONATO DE CALCIO EN SOLUCION</u>
15	Control	66
	4 ppm de POED	62
	4 ppm de PAMF	168
	4 ppm de POED	
20	4 ppm de PAMF	192

25 Se apreciará en las tablas anteriores, que el poli[oxietilen(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio)etilen dicloruro] no parece aumentar el punto de saturación de carbonato de calcio y, en efecto, puede apreciarse la

disminución del punto de saturación del cloruro de calcio en una ligera extensión. Por tanto, resultó totalmente inesperado que una combinación del poliaminometileno fosfonato y el poli[oxietilen(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio)etilendicloruro] produzca un resultado sinérgico, permitiendo que sea elevado el punto de saturación del carbonato de calcio en solución.

#### EJEMPLO II

En este ejemplo se llevó a cabo una segunda serie de ensayos, semejante a la indicada en el Ejemplo I anterior, utilizando 6 ppm del poliaminometileno fosfonato en un ensayo, 6 ppm de poli[oxietilen(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio)etilendicloruro] en un segundo ensayo, y una combinación de 6 ppm de cada uno de los compuestos anteriores en un tercer ensayo. Los resultados se indican en la Tabla III que figura a continuación:

TABLA III

<u>COMPUESTO</u>	<u>PPM DE CARBONATO DE CALCIO EN SOLUCION</u>
Control	76
PAMF	212
POED	72
6 ppm de PAMF 6 ppm de POED	236

De nuevo se pone de manifiesto el efecto sinérgico de la combinación tanto más cuanto que el poli[oxi etilen(dimetiliminio) etilen(dimetiliminio)etilendicloruro] pone de manifiesto una depresión del punto de saturación del carbonato de calcio.

### EJEMPLO III

Para ilustrar que las proporciones de los dos componentes de la mezcla sinérgica pueden variar en un intervalo, se llevó a cabo otra serie de ensayos utilizando una solución de 500 ppm de carbonato de calcio. En esta serie se mezclaron 6 ppm de poliaminometilenofofonato con cantidades variables de poli[oxietilen(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio)etilendicloruro] y las soluciones resultantes se dejaron en reposo durante un periodo de 24 horas a una temperatura de 21°C, siendo de nuevo el pH de la solución 10,3. Los resultados de estos ensayos se indican en la Tabla IV que figura seguidamente:

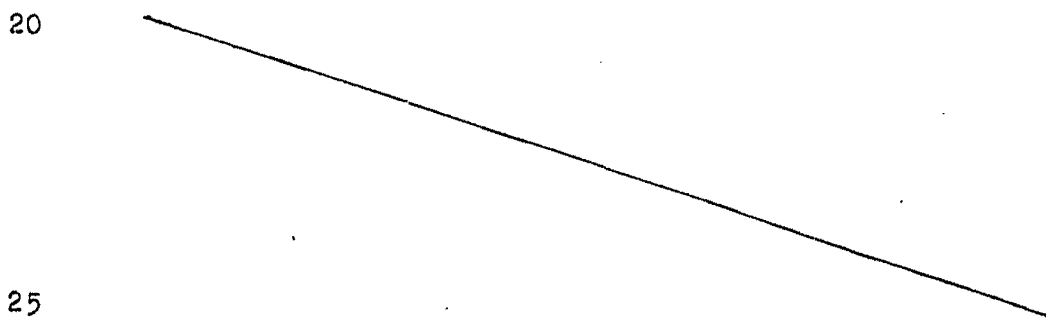


TABLA IV

	<u>COMPUESTO</u>	<u>PPM DE CARBONATO DE CALCIO EN SOLUCION</u>
	Control	66
5	6 ppm de POED	62
	6 ppm de PAMF	212
	6 ppm de PAMF 0,6 ppm de POED	216
	6 ppm de PAMF 1 ppm de POED	226
10	6 ppm de PAMF 2 ppm de POED	230
	6 ppm de PAMF 3 ppm de POED	236
	6 ppm de PAMF 6 ppm de POED	246
15	6 ppm de PAMF 12 ppm de POED	250

Los resultados indicados en la tabla anterior indican de nuevo que resultó un efecto sinérgico cuando los dos compuestos fueron mezclados utilizando el poli-  
 20 oxietilen(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio)etilendi-  
cloruro en un amplio intervalo de concentraciones comprendido entre 10% y 70% en peso, aproximadamente.

EJEMPLO IV

25 En este ejemplo se utilizó un poliaminometilen

fosfonato comercial (disponible con el nombre registrado "Dequest 2000") fabricado por la firma Monsanto Corporation, como uno de los componentes de la mezcla sinérgica, mezclándose en un porcentaje igual con poli[oxi-  
5 etilen(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio)etilendicloruro]. Como en los ejemplos anteriores, se efectuó una serie de 4 ensayos usando un control para uno, 6 ppm de poli[oxietilen(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio) etilendicloruro] en un segundo, 6 ppm de poliaminometilen  
10 fosfonato en un tercero, y una mezcla de 6 ppm del poli aminometilenfosfonato y poli[oxietilen(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio)etilendicloruro] en un cuarto. Como en los ejemplos anteriores, los resultados muestran que había 68 ppm de carbonato de calcio en solución en el  
15 control, 62 ppm de carbonato de calcio usando sólo poli[oxietilen(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio)etilendicloruro], 244 ppm de carbonato de calcio al usar el poliaminometilenfosfonato solo, y 264 ppm de carbonato de calcio en solución al usar una combinación de los dos  
20 compuestos. Esto indica claramente que el poli[oxietilen(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio)etilendicloruro] actúa de modo sinérgico cuando se combina con el poliaminometilenfosfonato, elevando el punto de saturación del carbonato de calcio.

25

EJEMPLO V

5 Cuando se utiliza una sal de amonio cuaternario tal como el poli[oxietilen(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio)etilendicloruro] en combinación con otros poliaminoalcoholenfosfonatos tales como poliaminoetilenfosfonato y poliaminopropilenfosfonato, así como con ácido nitrilotrimetilenfosfónico, se encontrará que la combinación exhibe un efecto sinérgico, elevando el punto de saturación de sales de iones polivalentes tales como el carbonato de calcio que causan incrustaciones en sistemas de circulación de agua, siendo este efecto sinérgico totalmente inesperado a la vista del hecho de que la sal de amonio cuaternario reduce o disminuye el punto de saturación del carbonato de calcio.

10  
15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 26 de Septiembre de 1974, bajo el número 509.506, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25

## REIVINDICACIONES

---

5                    Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10                    1ª.- Un método para disminuir el grado de precipitación de sales de iones inorgánicos polivalentes a partir de soluciones acuosas que contienen cristales de las mismas, que comprende: (a) adsorber sobre núcleos de cristales un poliaminoalcohilfosfonato para retardar la formación adicional de cristales; y (b) adsorber adicionalmente sobre dichos núcleos de cristales un poli(cloruro de amonio cuaternario) para distorsionar la estructura de redes cristalinas formadas a continuación de la operación (a) anterior.

15                    2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho poliaminoalcohilfosfonato y dicho poli(cloruro de amonio cuaternario) se disponen en dicha solución acuosa para adsorción por dichos núcleos de cristales en proporciones de 9 partes en peso de poliaminoalcohilfosfonato por parte en peso de poli(cloruro de amonio cuaternario) a 3 partes en peso de poliamino

20

25

noalcohileno fosfonato por 7 partes en peso de poli(cloruro de amonio cuaternario).

5 3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque la combinación de dicho poli(cloruro de amonio cuaternario) y dicho poliaminoalcohileno fosfonato se dispone en dicha solución acuosa a una concentración de 1 a 20 partes por millón en peso de dicha solución.

10 4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dichas adsorciones se llevan a cabo a 27°C y a un pH de 10,3.

5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicha sal de ión inorgánico polivalente es carbonato de calcio.

15 6ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho poliaminoalcohileno fosfonato es poliaminometileno fosfonato.

20 7ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho poliaminoalcohileno fosfonato es poliaminoetileno fosfonato.

8ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho poliaminoalcohileno fosfonato es poliaminopropileno fosfonato.

25 9ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho poli(cloruro de amonio cuater

nario) es poli[oxietilen(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio)etilendicloruro].

5 10ª.- Un método para disminuir el grado de precipitación de sales de iones inorgánicos polivalentes a partir de soluciones acuosas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 09. FEB. 1977

P.A.

  
Oscar de Eizaburu  
Por Poder.

MCC.

4-2-77