

Int. Cl.º: COLB

13 DIC. 1976

441640

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención a nombre de:

JOH.A. BENCKISER GmbH., de nacionalidad alemana, domiciliada en 6700 Ludwigshafen/Rhein Benckiserplatz 1, (Alemania);

por : "PROCEDIMIENTO PARA EVITAR SEDIMENTACIONES PETRIFICANTES EN SOLUCIONES POR MEDIO DE ESTERES ACIDOS DE ACIDO FOSFORICO".

El presente invento concierne a un procedimiento para impedir sedimentaciones petrificantes por medio de ésteres ácidos de ácido fosfórico.

5 Ya se han empleado para evitar petrificaciones ésteres ácidos de ácido fosfórico de aminoalcoholes o de aminopolialcoholes. Estos se han acreditado como aditivos a aguas salinas naturales, en circuitos de refrigeración o en calderas.

10 Los ésteres se obtienen mediante fosforilación de los aminoalcoholes con ácido polifosfórico, con ácido fosfórico o con fosfato de urea.

Se ha encontrado ahora que se puede mejorar de una manera esencial el efecto evitador de petrificaciones de los cono-

cidos ésteres de ácido fosfórico, si se emplean monoésteres de ácido fosfórico de hidroxialcoholureas o sales de éstos.

Los monoésteres de ácido fosfórico de acuerdo con el invento se obtienen mediante fosforilación de hidroxialcoholureas. Se ha puesto de manifiesto que es especialmente ventajoso como agente de fosforilación el fosfato de urea, ya que en el caso de éste, a diferencia de otros agentes de fosforilación, sólo se forman monoésteres y no se forma ningún diéster (Engng. Chem. 41 (1949) 2831). Esto tiene la gran ventaja de que de acuerdo con el invento se pueden emplear directamente las soluciones de reacción, sin previa purificación (separación de los diésteres).

Para la preparación de los compuestos de acuerdo con el invento pueden utilizarse, no obstante, también otros agentes de fosforilación.

Las hidroxialcoholureas pueden obtenerse con facilidad por reacción de urea con alcanolaminas, efectuándose la reacción con separación de amoníaco.

Alcanolaminas apropiadas son monoalcanolaminas o dialcanolaminas con una cadena alcohólica de $C_2 - C_6$ así como alcanolaminas alcoxiladas, por ejemplo monoetanamina, dietanamina, 2-hidroxi-propilamina, bis(2-hidroxi-propil)-amina, 2,3-hidroxi-propilamina, 1,1,1-tris(hidroxi-metil)-aminometano, 3-hidroxi-propilamina o 1-hidroxi-2-metilisopropilamina.

Las hidroxialcoholureas son compuestos estables frente a la hidrólisis. Pueden ser preparadas en estado puro según métodos conocidos y a continuación pueden ser hechas reaccionar

con fosfato de urea. No obstante, también los productos de reacción de alcanolamina y urea, sin ser aislados a estado puro, pueden ser hechos reaccionar ulteriormente con fosfato de urea. La reacción se puede efectuar con agitación a una temperatura interna de aproximadamente 100-150°C, debiéndose calentar durante más
5 largo tiempo a una temperatura más baja que a una temperatura más elevada. Como tiempo de reacción son suficientes, dependiendo de la temperatura, tiempos de 3 a 10 horas. Después de haberse efectuado la reacción el producto de reacción, muy viscoso, puede ser diluido con agua hasta una concentración deseada y ser
10 empleado directamente.

Los monoésteres de ácido fosfórico de acuerdo con el invento muestran, sobre todo en el caso de un valor de pH neutro del agua, un excelente efecto estabilizador. Por lo tanto, son
15 apropiados especialmente para la estabilización de la dureza del agua en circuitos de refrigeración, calderas y aguas de abastecimiento y consumo. También, los ésteres de acuerdo con el invento manifiestan un buen efecto anticorrosivo.

Resultó sorprendente que los monoésteres de ácido fosfórico de hidroxialcohilureas fuesen superiores a los conocidos
20 ésteres de ácido fosfórico de alcanolaminas, ya que la urea propiamente dicha no posee ningún efecto y por medio de la introducción del grupo urea no era de esperar ninguna influencia sobre el efecto de los ésteres.

Para lograr el buen efecto ya son suficientes cantidades
25 inferiores a las estequiométricas. De modo preferible, los ésteres deben emplearse en cantidades de 5 a 500 mg/litro, pre-

feriblemente de 5 a 50 mg/litro.

En la siguiente Tabla I se muestra el buen efecto de los monoésteres de ácido fosfórico de acuerdo con el invento en comparación con los conocidos ésteres de ácido fosfórico. En cargas paralelas se hicieron reaccionar alcanolaminas y los correspondientes derivados de urea según el invento con un agente de fosforilación, y los productos de reacción fueron comparados entre sí en un ensayo de estabilización.

Para ello se mezclaron 100 ml de agua, que tenía un grado de dureza conocido, con 2 mg de un éster de ácido fosfórico, se ajustó a pH 7 y se mantuvo en una estufa de calefacción a 80°C durante 16 horas. Luego se completó hasta 100 ml con agua destilada, se filtró a través de un filtro doble de pliegues, se determinó en el producto filtrado la dureza residual, y de acuerdo con la norma DIN 19.640 se convirtió por cálculo en mval. de iones de metal alcalino-térreo por litro (1 mval. de iones de metal alcalino-térreo = 2,8° hidrotimétricos).

Tabla I

Estabilización de la dureza de los monoésteres de ácido fosfórico de hidroxialcoholureas según el invento en comparación con conocidos ésteres de ácido fosfórico de alcanolaminas.

Ester de ácido fosfórico de:	Agente de fosforilación	mval. de iones de metal alcalino-térreo
$H_2N-CH_2-CH_2OH$	Fosfato de urea	3,50
$H_2N-\overset{\overset{O}{ }}{C}-NH-CH_2CH_2OH$ (Ejemplo 1)		4,10

$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	Fosfato de urea	3,89
$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (ejemplo 2)		4,36
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Fosfato de urea	3,50
$\text{H}_2\text{NC}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ejemplo 3)		4,21
$\text{H}_2\text{NCH}_2\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HCH}_3$	Fosfato de urea	3,68
$\text{H}_2\text{NC}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HCH}_3$ (ejemplo 4)		4,21
$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$	Fosfato de urea	3,93
$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$ (ejemplo 5)		4,10
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	Fosfato de urea	3,75
$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ejemplo 8)		4,61
$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$	Fosfato de urea	3,86
$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$ (ejemplo 9)		4,71
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Acido polifosfórico	3,28
$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ejemplo 10)		4,14
$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$	H_3PO_4	3,36
$\text{H}_2\text{NC}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$ (ejemplo 11)		3,71

De la Tabla se puede reconocer que los valores para los ésteres de acuerdo con el invento son mejores que los valores obtenidos con los ésteres conocidos.

5 Seguidamente se dan ejemplos de la preparación de los ésteres de acuerdo con el invento.

Ejemplo 1

10 104 g de 2-hidroxi-etilurea (1,0 moles) son mezclados, agitando, con 171,6 g de fosfato de urea (1,1 moles) y calentados durante 5 horas a 150°C (temperatura interna). Con ligera formación de espuma se separan $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$. Después de 3 a 4 horas, la masa fundida se convierte en una masa viscosa, que solidifica al enfriar. El producto de reacción es disuelto con 100 ml de agua.

15 Rendimiento = 276 g de solución al 64%. La solución puede ser empleada directamente, sin aislamiento del monoéster de ácido fosfórico.

Ejemplo 2

20 74 g de N,N-bis(2-hidroxi-etil)-urea (0,5 moles) son mezclados con 171,6 g de fosfato de urea (1,1 moles) y son calentados a 150°C (temperatura interna) durante 5 horas, con agitación. Después de 2 a 3 horas se forma una masa fundida muy viscosa. Después de enfriamiento a 100-90°C el contenido del matraz es disuelto con 100 ml de agua. Rendimiento = 262 g de solución al 62%, que puede ser empleada de modo directo.

25 Ejemplo 3

148,0 g de 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilurea (1,0 moles) y 171,6 g de fosfato de urea (1,1 moles) son calentados a una tem-

peratura interna de 130° en un matraz con agitación. Tras una duración de reacción de 5 horas se enfría y el producto se disuelve en 200 ml de agua.

Rendimiento = 466 g de solución al 57%.

5 Ejemplo 4

118 g de N-(2-hidroxiopropil)-urea (1,0 moles) son mezclados con 171,6 g de fosfato de urea (1,1 moles). Se calienta a 130°C (temperatura interna) con agitación durante 3 horas. Después de ello se enfría a 90°C y el producto de reacción se disuelve en 200 ml de agua.

Rendimiento = 438 g de solución al 54,3%, que puede ser empleada de modo directo.

Ejemplo 5

15 88,0 g de N,N-bis(2-hidroxiopropil)-urea (0,5 moles) y 171,6 g de fosfato de urea (1,1 moles) son calentados a 130°C (temperatura interna) en un matraz con tubo ascendente, con agitación. Después de 3 horas la reacción está terminada. El producto de reacción es disuelto a 90°C con 200 ml de agua.

Rendimiento = 407 g de solución al 50,8%.

20 Ejemplo 6

67,0 g de N-(2,3-dihidroxiopropil)-urea (0,5 moles) son calentados a 130°C (temperatura interna) con 171,6 g de fosfato de urea (1,1 moles), con agitación, durante 3 horas. Después del enfriamiento a 100-90°C el producto de reacción es disuelto con 200 ml de agua.

Rendimiento = 376 g de solución al 46,8%.

Ejemplo 7

74,0 g de N,N-bis(2-hidroxietil)urea (0,5 moles) y
171,6 g de fosfato de urea (1,1 moles) son calentados a 100°C
(temperatura interna) con agitación durante 7 horas. Después
5 del enfriamiento a 90°C, el contenido del matraz es recogido
con 200 ml de agua. Rendimiento = 391,0 g de solución al 48,8%.

Ejemplo 8

59,0 g de 3-hidroxipropilurea (0,5 moles) y 85,8 g de
fosfato de urea (0,55 moles) son calentados a 130°C (temperatura
10 interna) en un matraz con agitación durante 3 horas. Después del
enfriamiento a 100-90°C el contenido del matraz es disuelto con
100 ml de agua.

Rendimiento 216 g de solución al 54,1%.

Ejemplo 9

15 66,0 g de 1-hidroxi-2-metil-isopropilurea (0,5 moles)
son calentados a 130°C durante 3 horas con agitación en un ma-
traz de tres bocas con tubo ascendente junto con 85,8 g de fos-
fato de urea (0,55 moles). Después del enfriamiento a aproxima-
damente 90°C se disuelve el producto de reacción con 100 ml de
20 agua.

Rendimiento = 217 g de solución al 51,9%.

Ejemplo 10

48,8 g de ácido polifosfórico (correspondientes a 0,55
moles de ácido fosfórico) son dispuestos previamente en un matraz
25 de fondo redondo de tres bocas. Luego, con agitación, se añaden
52,5 g de 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilurea (0,5 moles) y se calienta
durante 3 horas a 130°C (temperatura interna). A continuación,

el producto de reacción se disuelve con 200 ml de agua.

Rendimiento = 281 g de solución al 28,8%.

Ejemplo 11

119,7 g de ácido fosfórico ($d = 1,75$) (1,1 moles) son
5 dispuestos previamente en un matraz. Con agitación se añaden
88,0 g de bis (2-hidroxiopropil)-urea (0,5 moles) y se calienta
durante 3 horas a 130°C (temperatura interna). Después del en-
friamiento se disuelve el producto de reacción con 200 ml de
agua.

10 Rendimiento = 373 g de solución al 46,6%.

-- N O T A --

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1. Procedimiento para evitar sedimentaciones petrificantes en
soluciones por medio de ésteres ácidos de ácido fosfórico, ca-
15 racterizado porque se emplean monoésteres de ácido fosfórico de
hidroxialcoholureas o de sales de éstos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque
se emplean monoésteres de ácido fosfórico de monohidroxialcohol-
ureas o dihidroxialcoholureas con una cadena alcohólica de
20 $\text{C}_2 - \text{C}_6$.
3. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracte-
rizado porque se emplean monoésteres de ácido fosfórico de mono-
hidroxialcoholureas o dihidroxialcoholureas alcóxiladas.

4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los monoésteres de ácido fosfórico o las sales de éstos se emplean en cantidades de 5 a 500 mg/litro, preferiblemente de 5 a 50 mg/litro.

5 5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplean monoésteres de ácido fosfórico, o sales de éstos, preparados por reacción de hidroxialcoholureas con fosfato de urea.

10 6. PROCEDIMIENTO PARA EVITAR SEDIMENTACIONES PETRIFICANTES EN SOLUCIONES POR MEDIO DE ESTERES ACIDOS DE ACIDO FOSFORICO.

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 OCT 1975
CARLOS FERNANDEZ CANDELAS
P P

