



ESPAÑA

ES

11
21

NUMERO 463859 A1

22

FECHA DE PRESENTACION

4-XI-77

PATENTE DE INVENCION

A1 463.859 780616 C02B 5/06

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
P 26 57 775.3	21 diciembre 1976	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02B	

64 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para la preparación de una sustancia de inoculación para impedir sedimentaciones petrificantes en medios acuosos"

71 SOLICITANTE (S)

Joh.A.Benckiser GmbH.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6700 Ludwigshafen, Benckiserplatz 1, Postfach 21 01 67, (Alemania)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Friedrich Krüger y Dieter Palleduhn

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

Carlos Fernandez Candelas

Es sabido, para evitar la precipitación de iones de metales alcalinos, emplear polifosfatos y, en los últimos tiempos, ácidos fosfónicos (DT-AS 1.216.471 y DT-AS 1.469.233). Los ácidos fosfónicos son preferidos con respecto a los polifosfatos, ya que son estables frente a la hidrólisis y por lo tanto mantienen plenamente su actividad también en medios ácidos y alcalinos.

También es sabido que en el caso de utilizar los ácidos fosfónicos ya son suficientes cantidades inferiores a las estequiométricas para mantener en solución a los agentes formadores de dureza del agua. Este fenómeno es conocido en general como efecto de umbral o también como "efecto de inoculación" (Ralston, J. Petrol. Technol. 21 (1969) 1029).

Dado que se hace responsables de la entrofización de las aguas a sustancias nitrogenadas y fosforadas, se ha buscado repetidamente obtener nuevos compuestos libres de nitrógeno y de fósforo con efecto de inoculación.

Se conocen hasta ahora principalmente dos clases de compuestos que no contienen ni nitrógeno ni fósforo, y que son eficaces en cantidades inferiores a las estequiométricas. Estos son, por un lado, polímeros con las más diferentes composiciones (Elliot, Desalination 8 (1970) 232) y por otro lado polisacáridos modificados, por ejemplo almidones degradados por ácidos o por oxidación (memoria de patente alemana 1.810.571, DT-OS 1.925.235).

Sin embargo, ambos tipos de sustancias de inoculación actúan sólo en concentraciones más elevadas, en comparación con las

de los ácidos fosfónicos. Además, es sabido que el ácido ciclohexan-1,2,3,4,5-pentacarboxílico posee tal efecto (DT-OS 2.132.802).

Se ha encontrado ahora que también el ácido ciclohexan-1,2,3,4-tetracarboxílico posee un muy buen efecto evitador de petrificación, especialmente en el margen neutro. Sin embargo, el empleo de este ácido policarboxílico fracasó hasta ahora debido a la difícil preparación del compuesto.

Según un procedimiento conocido, el ácido ciclohexan-1,2,3,4-tetracarboxílico es preparado por reacción de 1,3-ciclohexadieno con anhídrido de ácido maleico y oxidación del anhídrido de ácido biciclo-(2,2,2)-octen(7)-2,3-dicarboxílico obtenido en tal caso (A 571 (1951) página 153). Sin embargo, este procedimiento es inutilizable técnicamente, ya que el 1,3-ciclohexadieno no se encuentra a disposición a gran escala técnica.

Otra posibilidad para la preparación del ácido ciclohexan-1,2,3,4-tetracarboxílico la constituiría la oxidación de 2,3-anhídrido de ácido biciclo-(2,2,2)-octen-(7)-1,2,3-tricarboxílico, el cual, sin embargo, sólo puede ser preparado, con mal rendimiento, según A 565 (1949) páginas 148 y siguientes, a partir de 1-acetoxibutadieno y ácido acrílico pasando por ácido 2-acetoxi-1,2,3,6-tetrahidrobenzoico y reacción ulterior con anhídrido de ácido maleico.

Es objeto del invento un procedimiento para la preparación de una sustancia de inoculación, que contiene ácido ciclohexan-1,2,3,4-tetracarboxílico, caracterizada porque es preparada sin aislamiento de productos intermedios a partir de 2 moles de una mezcla de anhídrido de ácido

acético y cloruro de acetilo en la proporción de 0,2 : 1,8 hasta -
1,8 : 0,2 y 0,6 a 1 moles de aldehído crotónico, agregando 0,6 a 1
mol de ácido acrílico y añadiendo de modo ulterior de 0,6 a 1 mol -
de anhídrido de ácido maleico así como oxidando de manera subsiguien
5 te con ácido nítrico.

Sorprendentemente, el producto obtenido por el procedi- -
niento de acuerdo con el invento posee un efecto de inoculación, que
corresponder al efecto de inoculación del ácido ciclohexan-1,2,3,4-
tetracarboxílico puro. Esto, aunque es sabido de la bibliografía, y
10 se comprobó en ensayos propios de la solicitante, que los productos
intermedios que resultan en la reacción son formados sólo con mal -
rendimiento, y por consiguiente en el producto según el invento no
se podía esperar ningún elevado contenido del ácido ciclohexan-1,2,
3,4-tetracarboxílico. El ácido ciclohexan-1,2,3,4-tetracarboxílico
15 no puede ser aislado con buen rendimiento a partir del producto se-
gún el invento. No obstante, el cromatograma en capa delgada mues-
tra que éste está presente como componente principal.

Para la preparación del producto según el invento se ha-
cen reaccionar entre sí, sin aislamiento de productos intermedios,
20 anhídrido de ácido acético, cloruro de acetilo y aldehído crotónico
en presencia de hidroquinona y de ácido para-toluen-sulfónico, con
agitación y con ligero calentamiento, luego se agrega el ácido acrí-
lico, se calienta a reflujo la mezcla de reacción a temperaturas su-
periores a 100°C, preferiblemente de 120-140°C, se añade anhídrido
25 de ácido maleico, se calienta nuevamente a temperaturas superiores

a 100°C, preferiblemente de 150-160°C y a continuación se oxida con ácido nítrico en presencia de un catalizador.

Como catalizador es apropiado, por ejemplo, Ni_4VO_3 .

5 El producto obtenido por el procedimiento según el invento muestra, sobre todo con el valor de pH propio del agua, un excelente efecto de estabilización y por consiguiente es especialmente apropiado para estabilizar la dureza del agua en circuitos de refrigeración.

10 El buen efecto del producto obtenido por el procedimiento según el invento en comparación con el ácido ciclohexan-1,2,3,4-tetracarboxílico puro lo muestran los siguientes ensayos comparativos.

15 Para ello se mezclaron 100 ml de agua de dureza conocida con 2,0 mg de sustancia, se ajustaron a pH 7 y se mantuvieron a 30°C durante 16 horas en una estufa calefactora. Luego se completó hasta 100 ml con agua destilada, se filtró a través de un filtro doble de pliegues, se determinó en el filtrado la dureza residual y se convirtió por cálculo de acuerdo con la norma DIN 19.640 en milivales de iones de metales alcalinos por litro (1 milival de iones de metales alcalinos = 2,0° de dureza hidrotimétrica).

Tabla

Número de ensayo	Producto	valor de iones de metales alcalinos	Inhibición porcentual
1	Acido ciclohexan-1,2,3,4-tetracarboxílico (puro)	6,2	92,0 %
2	"	6,3	92,5 %
3	Producto de acuerdo con el invento - Ejemplo 1	6,2	92,6 %
4	"	6,1	90,2 %

10 El producto de acuerdo con el invento posee también buenas propiedades formadoras de complejos para iones metálicos divalentes y de mayor valencia, tales como por ejemplo calcio, magnesio, hierro, cobre, manganeso y otros. Se puede incorporar en productos líquidos y sólidos, que son empleados en medios acuosos. El producto de acuerdo con el invento es también compatible con las materias
15 primas para lavado usuales y puede ser añadido a agentes de lavado y de limpieza. También es ventajoso el empleo, por ejemplo, en máquinas lavadoras de botellas de trabajo automático y en la limpieza de depósitos y contenedores.

Ejemplo 1

20 204 g (2 moles) de anhídrido de ácido acético,
157 g (2 moles) de cloruro de acetilo,

140 g (2 moles) de aldehído crotónico,

0,8 g de hidroquinona y

2 g de ácido para-toluensulfónico.

5 fueron reunidos y agitados a la temperatura ambiente. La temperatura en la solución de reacción aumenta lentamente hasta aproximadamente 70°C. Tan pronto como comienza a descender de nuevo la temperatura, se agita durante 1 hora más. Después de ello, se agregan 144 g (2 moles) de ácido acrílico y se agita a reflujo durante 2 horas en baño de aceite a una temperatura de 140°C. Tras enfriar a alrededor de 90°C se añaden 196 g (2 moles) de anhídrido de ácido maleico y se agita en baño de aceite de 150°C durante 2 horas más, a reflujo.

10 A la solución de reacción parcialmente cristalizada después de largo reposo, de color pardo oscuro, se añaden gota a gota 15 1.000 g de HNO₃ al 50 % (que contienen disuelto 1 g de HN₄VO₃). La temperatura sube al principio intensamente y la velocidad de adición es regulada de modo tal que la oxidación transcurre a una temperatura de 80-90°C sin aportación de calor. La duración de la adición de HNO₃ es de aproximadamente 5 - 6 horas. Durante la oxidación se desprenden gases nitrosos. Después de la adición de ácido 20 nítrico se calienta durante 1 hora más en baño María de 80-90°C. Tras enfriar se diluye con 3 litros de agua destilada, se filtra el precipitado floculento insoluble (aproximadamente 20 g) y se concentra en vacío hasta sequedad.

25 Rendimiento: 440-450 g de jarabe de color pardo oscuro, -

que solidifica en frío. Tras disolver en la cantidad deseada de agua, el producto puede ser empleado directamente.

Ejemplo 2

Se hacen reaccionar según se describe en el Ejemplo 1:

5

3,6 moles de anhídrido de ácido acético,

0,4 moles de cloruro de acetilo,

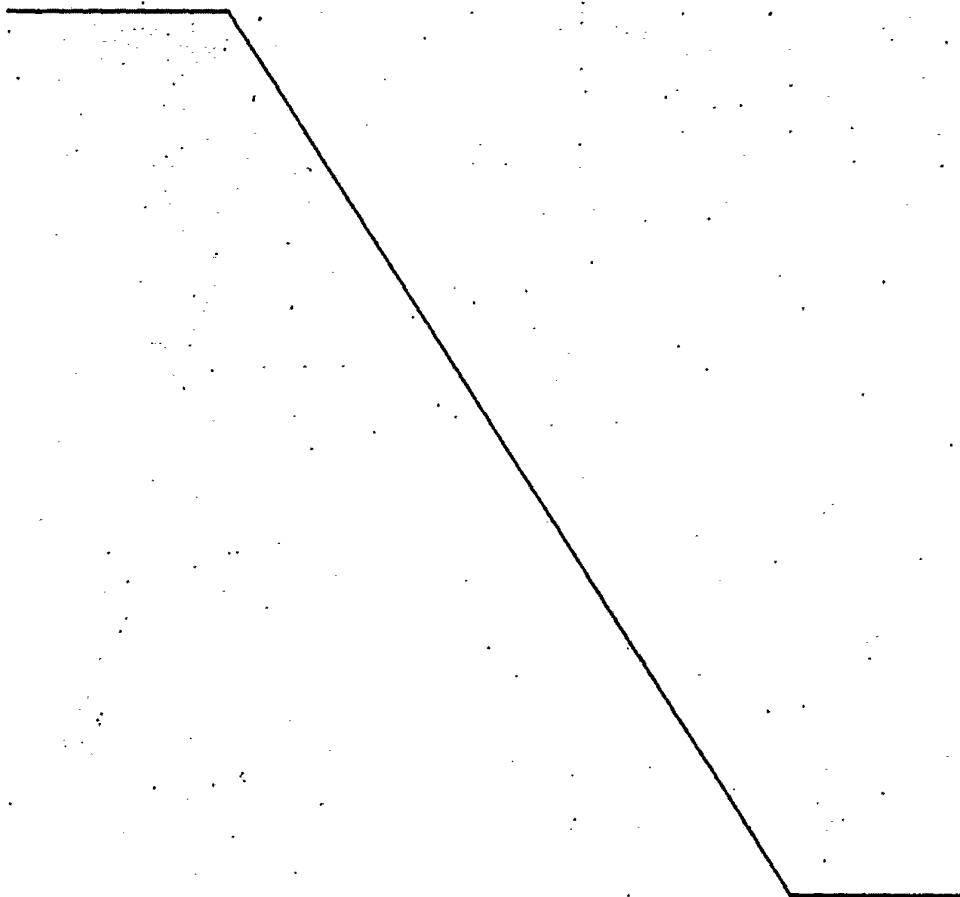
2,0 moles de aldehído crotonico,

2,0 moles de ácido acrílico y

1,2 moles de anhídrido de ácido maleico.

10

Se obtiene una sustancia de inoculación con el mismo buen efecto que en el Ejemplo 1.




REIVINDICACIONES

1a.- Procedimiento para la preparación de una sustancia -
de inoculación para impedir sedimentaciones petrificantes en medios
acuosos, que contiene ácido ciclohexan-1,2,3,4-tetracarboxílico y -
5 otros componentes, caracterizado porque sin aislamiento de los pro-
ductos intermedios individuales se hacen reaccionar 2 moles de una
mezcla de anhídrido de ácido acético y cloruro de estilio en la propor-
ción de 0,2 : 1,8 hasta 1,8 : 0,2 y 0,6 moles hasta 1 mol de aldehí-
do crotonico en presencia de hidroquinona y ácido para-toluensulfó-
10 nico, con agitación y ligero calentamiento, se agregan 0,6 a 1 mol
de ácido acrílico, se calienta a reflujo a temperaturas por encima
de 100°C, se mezcla con 0,6 hasta 1 mol de anhídrido de ácido malei-
co, se calienta nuevamente a temperaturas por encima de 100°C y a -
continuación se oxida con ácido nítrico en presencia de un cataliza-
15 dor.

2a.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, ca-
racterizado porque la sustancia de inoculación se emplea en cantida-
des de 10 a 250 mg por litro de agua.

3a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA SUSTANCIA
20 DE INOCULACION PARA IMPEDIR SEDIMENTACIONES PETRIFICANTES EN MEDIOS
ACUOSOS".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria



Descriptiva, que consta de nueve hojas escritas a máquina por una -
sola cara.

Madrid, 4 NOV. 1977

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELA
PP

