



(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **146740 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **4534/75**

(22) Indleveringsdag: **08 okt 1975**

(24) Løbedag: **12 apr 1973**

(41) Alm. tilgængelig: **08 okt 1975**

(44) Fremlagt: **19 dec 1983**

(86) International ansøgning nr.: --

(62) Stamansøgning nr.: **2014/73**

(30) Prioritet: **13 apr 1972 DE 2217692**

(51) Int.Cl.³: **C 02 F 5/14**

C 11 D 3/36

C 23 F 11/16

(71) Ansøger: ***HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; D-4000 Duesseldorf 1, DE.**

(72) Opfinder: **Arnold *Heins; DE, Helmut *Blum; DE, Karl-Helinz *Worms; DE.**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co**

(54) **Anvendelse af phosphonoalkanpolycarboxylsyrer og deres salte som vandblødgøringsmidler, korrosionsinhiberingsmidler og antikedelstensmidler**

DK 146740 B

0

Forbindelser med forskellig struktur kan anvendes til undgåelse af en udfældelse af polyvalente metalioner. Eksempler på kendte kompleksdannere omfatter aminoeddikesyrer eller deres alkalimetalsalte, af hvilke nitriloeddikesyre og alkylendiamintetraeddikesyre er særlig egnede, fordi de binder saltene, der er ansvarlig for hårdheden i vandet, og også tungmetalioner virkelig effektivt. Desværre lider disse stoffer af den ulempe, at de skal være til stede i støkiometriske mængder for at bevirke en kompleksdannelse. Polyphosphater anvendes også til sådanne formål, idet de har den fordel, at de også er effektive i substøkiometriske mængder.

Uheldigvis er polyphosphater ikke modstandsdygtige over for hydrolyse under visse betingelser. Det er også uønskeligt i visse tilfælde at anvende store mængder i vaskemidler og rensmidler.

Af denne årsag er nogle polyphosphonsyrer, f.eks. hydroxyethandiphosphonsyre og aminotrimethylenphosphonsyre, også blevet anvendt som kompleksdannere, fordi sådanne forbindelser også kan anvendes i substøkiometriske mængder og er modstandsdygtige overfor hydrolyse. I disse forbindelser er imidlertid phosphorindholdet forholdsvis højt.

Det har nu vist sig, at hidtil ukendte organiske forbindelser med den almene formel I vist i det følgende har en glimrende kompleksdannende virkning og især er egnede, fordi de kan anvendes i substøkiometriske mængder, de er modstandsdygtige overfor hydrolyse, og fordi de har et forholdsvis lavt phosphorindhold. På grund af den gode kompleksdannende virkning kan de omhandlede forbindelser særlig anvendes som vandblødgøringsmidler, korrosionsinhiberingsmidler og antikedelstensmidler.

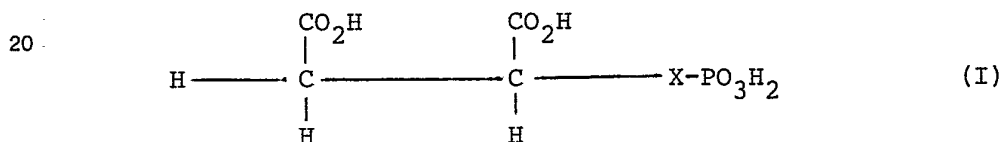
I tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.015.068 er beskrevet phosphonocarboxylsyrer, der er anvendelige som kompleksdannere for polyvalente metalioner, og det fremgår heraf, at α -methylphosphonoravsyre udviser en bedre "afhærdningsfaktor" end kendte sekvestreringsmidler.

0

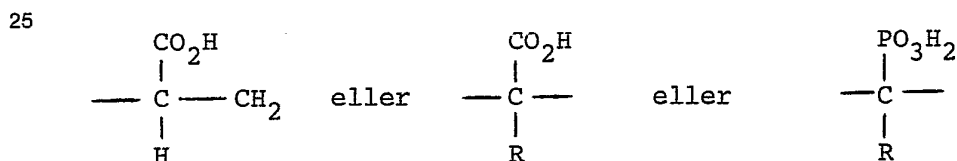
Bestemmelsen af afhærdningsfaktoren ifølge den der beskrevne metode giver imidlertid relativt unøjagtige værdier på grund af den deri samtidig med den egentlige kompleksdannelse-
 evne indgående, såkaldte "threshold-effekt", ved hvilken al-
 5 mindeligvis forstås en hindring eller forhaling af udfældningen af tungtopløselige calciumsalte ved substøkiometriske mængder kompleksdannere.

En mere nøjagtig bestemmelse af forbindelsernes calcium-kompleksdannelsesevne kan opnås ved at anvende den såkaldte
 10 "modificerede Hampshire test", ved hvilken frisk fældet calciumcarbonat bringes til opløsning ved tilsætning af kompleksdanneropløsningen, således at threshold-effekten elimineres. Bestemmelsen af sekvestreringsevnen ifølge denne metode har vist, at de her omhandlede forbindelser med formlen (I) udviser en bedre sekvestreringsevne end den kendte α -methylphosphonoravsyre.
 15

Den foreliggende opfindelse angår følgelig anvendelsen af forbindelser svarende til den almene formel



i hvilken X betyder grupperne



30 hvor R betyder hydrogen eller methyl, eller deres vandopløselige salte, som vandblødgøringsmidler, korrosionsinhiberingsmidler og antikedelstensmidler.

Som vandopløselige salte kan anvendes f.eks. kalium-, natrium- eller ammoniumsalte eller salte med organiske baser, især alkanolaminer, f.eks. monoethanolamin, diethanolamin
 35 eller triethanolamin. Fremstillingen kan udføres ved fuldstæn-

0

dig eller delvis neutralisering af syrerne med uorganiske eller organiske baser, f.eks. natriumhydroxid, kaliumhydroxid, ammoniumhydroxid eller alkanolaminer, og også med alkalimetallcarbonater.

5

De følgende forbindelser svarer til den ovenfor angivne formel I: 1-phosphonopropan-1,2,3-tricarboxylsyre, 1-phosphonobutan-2,3,4-tricarboxylsyre, 1,1-diphosphonopropan-2,3-dicarboxylsyre, 2-phosphonobutan-2,3,4-tricarboxylsyre og 2,2-diphosphonobutan-3,4-dicarboxylsyre.

10

1-phosphonopropan-1,2,3-tricarboxylsyre kan fremstilles ved omsætning af maleinsyreester med phosphonoeddikesyreester i nærværelse af et alkoholat og påfølgende hydrolysering af den fremstillede ester. 1-phosphonobutan-2,3,4-tricarboxylsyren kan fremstilles ved omsætning af dimethylphosphit med 1-buten-

15

2,3,4-tricarboxylsyreester i nærværelse af et natriumalkoholat og påfølgende hydrolyse af den dannede ester til dannelse af den ønskede syre.

20

Omsætningen af methyldiphosphonsyrealkylesteren med en maleinsyrealkylester i nærværelse af natriumalkoholat giver en ester, der kan omdannes ved syrehydrolyse til 1,1-diphosphonopropan-2,3-dicarboxylsyre.

25

2-Phosphonobutan-2,3,4-tricarboxylsyre kan fremstilles ved omsætning af α -diethyl-phosphonopropionsyremethylester med maleinsyrediethylester i nærværelse af et alkoholat og påfølgende hydrolyse af den dannede ester.

30

2,2-Diphosphonobutan-3,4-dicarboxylsyre kan fremstilles ved omsætning af maleinsyreester med ethan-1,1-diphosphonsyreester i nærværelse af natriumalkoholat og påfølgende syrehydrolyse af det dannede produkt.

35

De ovenfor beskrevne phosphonsyrer kan omdannes til de tilsvarende salte på kendt måde ved neutralisation med alkalimetallhydroxider, ammoniumhydroxid eller mono-, di- eller triethanolamin.

De ovennævnte forbindelser, omfattende deres alkalimetall-, ammonium- eller alkanolaminsalte, er effektive kompleksdannere for jordalkalimetallioner, især calciumioner, og er følgelig

0

særlig anvendelig til blødgøring af vand. De behøver ikke at anvendes i støkiometriske mængder, og faktisk kan udfældelsen af calcit forsinkes betydeligt ved anvendelsen af kun substøkiometriske mængder.

5

De er ligeledes også eminent egnede til anvendelse som korrosionsinhibitorer og antikedelstensmidler for kølevand især i kombination med i og for sig kendte additiver, f.eks. divalent zink og/eller cadmiumsalte, orthophosphat, chromater og hydrazinhydrater.

10

Den pågældende støkiometriske mængde svarende til den anvendte forbindelse kan let bestemmes ved et simpelt forsøg. Sædvanligvis anvendes kompleksdannerne i mængder på fra 1 mol pr. 2000 mol metalion op til seks gange den støkiometriske mængde.

15

På grund af de ovenfor beskrevne egenskaber kan de hidtil ukendte kompleksdannere også anvendes til rensning af stive materialer især metal eller glas. De kan især anvendes som et additiv til flaskevaskemidler.

20

Den kompleksdannende kapacitet kan også anvendes med fordel i systemer, i hvilke kobberioner har en uønsket indvirkning.

25

Endelig kan forbindelserne også anvendes som komponenter med kompleksdannende egenskaber i vaskemidler og rensemidler og kan anvendes i kombination med kendte anionaktive, kationaktive eller ikke-ionogene befugtningsmidler. De kan desuden anvendes i kombination med kaustisk soda, alkalimetallcarbonater og silicater, phosphater eller borater.

30

Opfindelsen skal illustreres ved hjælp af følgende eksempler.

Eksempel 1

35

0,5 mol methyldiphosphorsyretetraethylester opvarmes i 6 timer til 110°C med 0,5 mol maleinsyrediethylester i nærværelse af 25 ml mættet natriummethylatopløsning. Natriumalkoholatet neutraliseres derpå med eddikesyre, og reaktionsblandingen destilleres hurtigt i vakuum for at undgå sønderdeling.

0

Det rå destillat gendestilleres, og hovedfraktionen opsamles i området fra 190 til 213°C ved et tryk på 0,05 mm Hg. Udbyttet er ca. 50%.

Den dannede ester har følgende analysedata (i vægtprocent)

5

	P	C	H
fundet:	13,37	44,56	7,37
beregnet:	13,48	44,34	7,39

10

Esteren hydrolyseres ved kogning med koncentreret salt-syre. 1,1-diphosphonopropan-2,3-dicarboxylsyre krystalliseres ud efter rensning med aktivt kul og koncentreret af hydrolyseproduktet. Udbyttet er ca. 100% baseret på esterens. Syren opsamles i form af monohydratet og har følgende analytiske data (i vægtprocent):

15

	P	C	H
fundet:	19,89	19,74	3,85
beregnet:	20,00	19,37	3,87

20

Molekylvægten bestemmes ved potentiometrisk titrering og er som følger:

fundet:	308
beregnet:	310

25

Monohydratet har et smeltepunkt på 149 til 150°C. De tilsvarende salte kan fremstilles ud fra syren ved neutralisation med uorganiske baser.

Eksempel 2

30

1-Buten-2,3,4-tricarboxylsyretrimethylester omsættes ved 100-110°C med en ækvimolær mængde dimethylphosphit i nærværelse af mættet natriumethylatopløsning. Neutralisation af ethylatet med iseddike efterfølges af en destillation ved højvakuum. Hovedfraktionen destilleres ved 180-190°C ved et tryk på 0,075-0,10 mm Hg. Udbyttet af esterens andrager 80%.

35

0

Den dannede ester har følgende analysedata (i vægtprocent):

	P	C	H
fundet:	9,04	42,08	6,17
beregnet:	9,12	42,36	6,17

5

Den således fremstillede ester hydrolyseres ved kogning med moderat koncentreret saltsyre. Efter afdampning af vandet fås 1-phosphonobutan-2,3,4-tricarboxylsyre på krystallinsk form. Udbyttet er 100% baseret på esteren.

10

Analysedatane er som følger (i vægtprocent):

	P	C	H
fundet:	11,18	30,40	3,81
beregnet:	11,48	31,10	4,07

15

Smeltepunktet andrager 154-155°C. Molekylvægten bestemmes ved potentiometrisk titrering og er som følger:

fundet:	275
beregnet:	270

20 Eksempel 3

0,5 mol α -diethylphosphonopropionsyremethylester opvarmes i 5-6 timer til 110°C med 0,5 mol maleinsyrediethylester og 15 ml mættet natriumethylatopløsning. Der fås ca. 78% af den rå ester efter neutralisation med iseddike og en hurtig destillering. En gendestillering giver et udbytte på 69% af den rene ester ved 164-170°C/0,05 mm Hg.

25

Den dannede ester har følgende analysedata (i vægtprocent):

	P	C	H
fundet:	7,94	48,69	7,48
beregnet:	7,83	48,49	7,32

30

Pentanatriumsaltet af 2-phosphonobutan-2,3,4-tricarboxylsyre fremstilles ved hydrolyse af esteren med saltsyre og neutralisation med natriumhydroxid. Saltet opsamles i form af en olie og omdannes til fast form ved behandling med methanol.

35

0

Molekylvægten bestemmes ved hjælp af en phosphoranalyse og er som følger:

fundet:	464
beregnet:	462

5

Eksempel 4

0,224 mol ethan-1,1-diphosphonsyretetraisopropylester opvarmes til ca. 105-110°C med en ækvimolær mængde maleinsyrediethylester i nærværelse af 15 ml mættet natriumethylatopløsning. Reaktionsproduktet hydrolyseres ved kogning med koncentreret saltsyre. Efter syrehydrolyse af esteren fraskilles dannet natriumchlorid, og de resterende natriumioner fjernes ved ionbytning. Den rå 2,2-diphosphonobutan-3,4-dicarboxylsyre fås i form af en halvfast pasta ved koncentreret opløsningen.

15

Eksempel 5

0,5 mol maleinsyredibutylester omsættes ved ca. 100°C med 0,5 mol phosphonoeddikesyrettriethylester i nærværelse af 20 ml mættet natriumethylatopløsning. Natriumalkoholatet neutraliseres med eddikesyre, og reaktionsblandingen destilleres i vakuum (195-205°C og tryk 0,3 mm Hg).

20

Den således dannede ester hydrolyseres ved kogning med saltsyre. 1-Phosphonopropan-1,2,3-tricarboxylsyren, der fås ved koncentreret, omdannes til pentanatriumsaltet med natriumhydroxid ved en pH-værdi indstillet til 12. Saltet fås på krystallinsk form ved tilsætning af methanol. Atomforholdet P : C : Na var 1 : 6,3 : 4,9 (beregnet 1 : 6 : 5).

25

Eksempel 6

Den kompleksdannende evne af de nedenfor angivne forbindelser med hensyn til calcium bestemmes ved den såkaldte Hampshire test. Ved denne metode opløses 1 g af stoffet i 100 ml vand, den dannede opløsning indstilles til en pH-værdi på 12 med 2 N natriumhydroxid, og der tilsættes 10 ml af en 2% sodaopløsning. Calciumchloridopløsningen tilsættes derpå dråbevis, indtil der er dannet en permanent uklarhed, idet pH-

35

0

-værdien holdes konstant.

(mg Ca CO₃/1 g stof)

beløber sig til:

5

600	for 1-phosphonopropan-1,2,3-tricarboxylsyre
870	for 1,1-diphosphonopropan-2,3-dicarboxylsyre
260	for 1-phosphonobutan-2,3,4-tricarboxylsyre
1100	for 2-phosphonobutan-2,3,4-tricarboxylsyre
1400	for 2,2-diphosphonobutan-3,4-dicarboxylsyre

10

Eksempel 7

Den kompleksdannende evne med hensyn til jern i en soda-
-alkalisk opløsning af 1-phosphonopropan-1,2,3-tricarboxylsyre
og 1,1-diphosphonopropan-2,3-dicarboxylsyre vises i følgende
tabeller. Det følgende forsøgsarrangement anvendes: i hvert
forsøg sættes 15 ml af en opløsning indeholdende 5 mmol soda
til 10 ml af en 0,01 molær FeCl₃-opløsning. Forøgede mængder af
kompleksdannerne angivet i tabellerne I og II sættes til disse
opløsninger, efterfulgt af opvarmning til kogepunktet.

15

20

Tabel I

Kompleksdanner	mmol	Udfældning
1-phosphonopropan-	0,3	+
-1,2,3-tricarboxylsyre	0,4	-
	0,5	-
	0,6	-

25

30

0

Tabel II

Kompleksdanner	mmol	Udfældning
5 1,1-diphosphonopropan-	0,02	+
-2,3-dicarboxylsyre	0,04	-
	0,06	-
	0,1	-

- = ingen udfældning

10 + = udfældning på hydroxidform.

Eksempel 8

Den kompleksdannende evne med hensyn til kobber i en sodaalkalisk opløsning af 1-phosphonopropan-1,2,3-tricarboxyl-

15 syre og 1,1-diphosphonopropan-2,3-dicarboxylsyre vises i følgende tabeller. Følgende forsøgsarrangement anvendes: i hvert forsøg sættes 15 ml af en opløsning indeholdende 15 mmol soda til 10 ml af en 0,01 molær CuCl_2 -opløsning. Forøgede mængder af kompleksdannerne angivet i tabellerne III og IV sættes til

20 disse opløsninger efterfulgt af opvarmning til kogepunktet.

Tabel III

Kompleksdanner	mmol	Udfældning
25 1-phosphonopropan-	0,15	+
-1,2,3-tricarboxylsyre	0,20	-
	0,30	-

0

Tabel IV

	Kompleksdanner	mmol	Udfældning
5	1,1-diphosphonopropan-	0,04	+
	-2,3-dicarboxylsyre	0,06	-
		0,1	-

- = ingen udfældning

10 + = udfældning på hydroxidform

Eksempel 9

I tabel V vises den kompleksdannende evne af 1-phosphono-
butan-2,3,4-tricarboxylsyre med hensyn til jern og kobber i en
15 sodaalkalisk opløsning. 15 ml af en opløsning indeholdende
5 mmol soda sættes til 10 ml af en 0,01 molær FeCl_3 - og CuCl_2 -
opløsning til bestemmelse. Kompleksdanneren sættes til disse
opløsninger i forøgede mængder som vist i tabel V.

20

Tabel V

	Koncentration i mmol	Fe^{+++}	Cu^{++}
	0,2	+	+
25	0,3	-	+
	0,4	-	-
	0,5	-	-

30 + = udfældning på hydroxidform

- = ingen udfældning

0

Eksempel 10

De organiske forbindelser nævnt i eksempel 1 i form af deres alkalimetalsalte sættes i mængder på 2 til 50 mg/l til vandprøver af forskellig hårdhed opvarmet til forøget temperatur. På denne måde undgås kedelsten i apparatet, især i opvarmningsapparater, i vid udstrækning på grund af, at bundfaldene er næsten fuldstændig amorfe og derfor ikke fører til kedelstendannelse. Anvendelsen af større mængder giver virkelig en forøget generel nedgang i udfældningerne.

10

Eksempel 11

Et produkt med følgende sammensætning anvendes i en koncentration på 1 til 2% som flaskevaskemiddel, der modvirker afglasning selv i tilfælde af forlænget anvendelse i varmt vandszonen:

15

78% kaustisk soda

4,5% natriumsilicat ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,35$)

1,75% antiskummiddel

5% 1,1-diphosphonopropan-2,3-dicarboxylsyre i form af

20

dens natriumsalt

Rest natriumsulfat

Eksempel 12

Ølflasker, sodavandsflasker og mineralvandsflasker vaskes i en konventionel flaskevaskemaskine med et fast vaske-middel med følgende sammensætning:

25

60% kaustisk alkali

20% trinatriumphosphat, vandfri

5% natriumsilicat ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,35$)

30

2,5% af et ikke-ionogent antiskummiddel

1,25% 1-phosphonopropan-1,2,3-tricarboxylsyre i form af dens natriumsalt

1,25% amino-tri-(methylenphosphonsyre) i form af dens natriumsalt

35

10% natriumsulfat.

0

Vaskemidlet anvendes i en koncentration på 1,5% i vaskeopløsninge, der er blevet opvarmet til ca. 75°C. Efter forlænget anvendelse var der ikke noget tegn på nogen dannelse af overtræk eller kedelsten i vaskemaskinen.

5

Eksempel 13

Et rensemiddel med følgende sammensætning anvendes i en koncentration på 0,5% til rensning af metalkomponenter:

- 44,0% trinatriummonophosphat
- 10 50% natriummetasilicat
- 1,5% af et ikke-ionogent befugtningsmiddel
- 4,5% 1,1-diphosphonopropan-2,3-dicarboxylsyre i form af dens kaliumsalt

Eksempel 14

Et rensemiddel sammensat som følger anvendes som tekstilvaskemiddel:

- 42% tetranatriumdiphosphat
- 5% natriumsilicat
- 20 15% perborat
- 8% dodecylbenzensulfonat
- 4% af en natriumsæbe (kokosnødfedtsyre)
- 5% 1-phosphonobutan-2,3,4-tricarboxylsyre i form af dens natriumsalt
- 25 Rest natriumsulfat og vand

Vaskemidlet anvendes i en koncentration på 5 g pr. liter. Der var ikke noget tegn på afsætninger i vaskemaskinen selv efter forlænget anvendelse.

Eksempel 15

- 30 Ølflasker vaskes i en konventionel flaskevaskemaskine med to vaskeafdelinger. En vaskeopløsning, der indeholder 1% natriumhydroxid, og til hvilken der er sat en aktiv koncentration med følgende sammensætning i en koncentration på 0,2%,
- 35 anvendes i begge vaskeafdelinger:

0

30% phosphorsyre

6% 1,1-diphosphonopropan-2,3-dicarboxylsyre

6% amino-tri-(methylenphosphonsyre)

20% af et ikke-ionogent befugtningsmiddel (reaktionspro-
dukt af polyglycerol med 7 mol propylenoxid)

5

Rest vand

Vaskeopløsningerne anvendes ved en temperatur på ca. 60°C
og kompletteres efter behov ved tilsætning af natriumhydroxid
og det aktive koncentrat. Der var intet tegn på nogen kedel-
stensdannelse i varmtvandszonen selv efter forlænget anven-
delse.

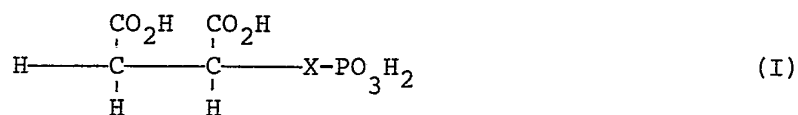
10

0

P a t e n t k r a v .

Anvendelse af phosphonoalkanpolycarboxylsyrer med formelen

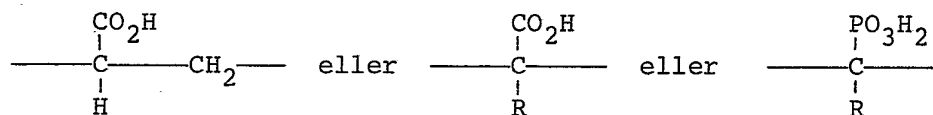
5



10

i hvilken X betyder grupperne:

15



hvor R betyder hydrogen eller methyl, eller deres vandopløselige salte, som vandblødgøringsmidler, korrosionsinhiberingsmidler og antikedelstensmidler.

20

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 2015068.