

A. 73.638
U.S. 288.601 AMS/ICB(AMS)

29 ABR 1964

300211

300211



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 25 de Mayo de 1.964, con el número 300.211

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

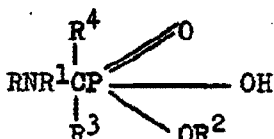
a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN AMINOMETANOPOSFONATO"

Esta invención se refiere a ácidos aminometano fosfónicos y a un método para preparar estos ácidos aminometano fosfónicos. Trata, también, de composiciones lubricantes que comprenden ácidos aminometano fosfónicos.

5

Los ácidos aminometano fosfónicos de la presente invención pueden ser representados por la fórmula



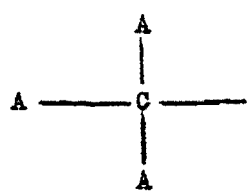
I

10



en la cual R representa un grupo t-alcoholo de 8 a 24 átomos de carbono, R¹ representa hidrógeno, un grupo alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alqueniolo de 8 a 18 átomos de carbono, un grupo bencilo o un grupo bencilo alcohol-substituído, en el cual la parte de alcoholo contiene hasta 18 átomos de carbono, R² representa un grupo alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo cresilo, R³ representa hidrógeno o un grupo alcoholo de 1 a 7 átomos de carbono y R⁴ representa hidrógeno o un grupo alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono.

El símbolo R representa grupos t-alcoholo de 8 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono. El grupo R puede ser representado por la fórmula



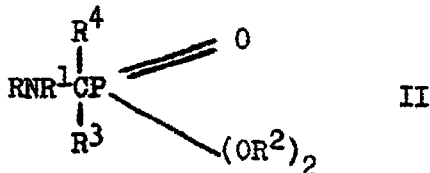
en la cual A representa grupos alcoholo que suman de 11 a 23 átomos de carbono. Es necesario que la configuración espacial arriba indicada sea rígidamente respetada con el fin de conseguir los objetos de la presente invención. Si R no tiene el número de átomos de carbono necesarios ni la estructura trazada arriba, faltan una o más de las propiedades necesarias para el éxito de la presente invención. R puede representar un solo grupo o una mezcla de grupos con el margen de contenido de carbono total indicado. Fuera de la delimitación anterior, la solubilidad en los medios deseados no es satisfactoria o bien son seriamente empeoradas o eliminadas una o más de las actividades enu-

300211

carbono.



Los compuestos de la presente invención pueden ser preparados por reacción del compuesto que tiene la fórmula



10 con cloruro de hidrógeno seco o con bromuro de hidrógeno seco, hasta acidez indicada con papel de pH y, seguidamente, por calentamiento en el margen de 60° a 150°C, preferiblemente de 75 a 120°C, con desprendimiento de cloruro o bromuro de R². Es posible preparar los presentes compuestos por reacción del diéster con ácido clorhídrico o ácido bromhídrico acuosos, en presencia de benceno, tolueno o similares, de tal manera que se forma un azeótropo entre el agua y el disolvente a medida que transcurre la reacción. La mezcla azeotrópica es eliminada como es natural del sistema de reacción y la reacción transcurre como se ha descrito antes.

15 20 Los diesteres pueden hidrolizarse simplemente en presencia de agua formando monoésteres. Esto es satisfactorio en algunos casos, particularmente cuando R² es metilo. Se prefiere el uso del haluro porque la eliminación del subproducto, haluro de R² es usualmente más simple que eliminar agua del producto.

25 30 Con el uso de cloruro de hidrógeno o de bromuro de hidrógeno tanto secos como acuosos, se prefiere utilizar un disolvente, tal como los disolventes hidrocarbonados, por ejemplo, benceno o tolueno, como se ha mencionado antes, o queroseno, gasolina o cualquiera de los aceites o combustibles destilados en los cuales se utilizarán finalmente los productos.

300211



5 Cuando R^1 , R^3 y R^4 son hidrógeno, los compuestos de la presente invención pueden ser preparados, también, por reacción entre un clorhidrato o bromhidrato de azometina y fosfito de dialcoholo. El cloruro de hidrógeno o el bromuro de hidrógeno se introducen en la azometina con
10 convenientemente, para preparar la sal y, seguidamente, se añade el fosfito de dialcoholo y se calienta el sistema de reacción en el margen previamente mencionado. Se cree que la reacción inicial forma el fosfito de la fórmula II, el cual se cree que es convertido seguidamente en el aminometano fosfonato deseado en razón a la presencia de los halógeno hidratos.

15 También es posible y, con frecuencia deseable, cuando R^1 representa hidrógeno y cuando se desea que en el producto R^2 represente bencilo, empezar con el diéster, preferiblemente el éster dimetílico o dietílico, y hacerlo reaccionar con el halogenuro de bencilo o el halogenuro de alcoholbencilo, preferiblemente con el cloruro, seguido por el calentamiento en el margen anteriormente mencio
20 nado para liberar halogenuro de hidrógeno y un alcohol, dependiendo de la realización específica de R^2 que ha sido empleada. Este procedimiento efectúa el reemplazamiento de R^1 como hidrógeno en R^1 como bencilo o alcohol bencilo. Esta es una técnica preferida cuando se desean que R^1 re
25 presente bencilo en el producto final.

30 Los aminometano fosfonatos empleados se preparan haciendo reaccionar, a una temperatura de unos 25 a 100°C, la azometina apropiada con un fosfito de dialcoholo, diarilo o diaralcoholo. La azometina puede ser empleada como tal, o bien puede ser empleada in situ, haciendo reaccionar una t-alcohol amina con aldehido.

Los compuestos de la presente invención son ya-



liosos aditivos anticorrosivos para los combustibles destilados y como aditivos antidesgaste para aceites o grasas lubricantes. Debe considerarse que los aceites y grasas lubricantes significan tipos minerales y sintéticos.

5 Los compuestos de la presente invención comunican a los aceites y grasas lubricantes y a los combustibles destilados las cualidades arriba enumeradas, mediante la adición de aproximadamente 0,001 a 10,0% en peso del compuesto al aceite, grasa o combustible considerados. El margen preferido es de aproximadamente 0,005 a 2,0% en peso. Para las formulaciones lubricantes se utilizan los compuestos de la presente invención en las cantidades de 0,1 a 10,0%, preferiblemente de 0,2 a 2,0% en peso. En los combustibles, el margen es de 0,001 a 0,1%, preferiblemente de 10 0,005 a 0,05% en peso. Los compuestos de la presente invención con sus estructuras rígidamente restringidas, poseen una combinación de propiedades deseadas de solubilidad en los aceites, grasas y combustibles considerados, sorprendentemente ventajosa, una insolubilidad substancial en agua y un alto grado de eficacia como aditivos anticorrosivos y de antidesgaste. Como entenderán claramente los técnicos en la materia, los combustibles destilados considerados son aquellos que hierven de 25 a 400°C, los cuales incluyen gasolinas, junto con combustibles 25 Diesel y para reactores y con aceites para hornos. Los compuestos presentes son particularmente útiles en los combustibles que hierven hasta unos 315,5°C, es decir, las gasolinas normales y los combustibles para reactores.

30 Los compuestos de esta invención fueron sometidos a un ensayo de anticorrosión, ASTM D-665, Procedimien

300211



to A para agua destilada, modificado para utilizar isooctano, a 25°C durante un período de 24 horas. Los compuestos de la presente invención fueron particularmente eficaces para eliminar esencialmente el óxido o la corrosión con porcentajes de 0,01 a 0,02%. A este respecto, son particularmente notables los compuestos de la presente invención en los cuales R es una mezcla de grupos t-alcoholo que tienen un promedio de 13 átomos de carbono y en los que R² es metilo o fenilo. Sin estos aditivos, se obtiene como resultado una intensa corrosión dentro del período del ensayo.

Los compuestos de la invención fueron sometidos a un ensayo de anticorrosión, ASTM D-665, procedimiento B para agua de mar sintética, modificado para utilizar isooctano a 25°C, durante un período de 16 horas. Los compuestos de la presente invención fueron particularmente eficaces para eliminar la corrosión con porcentajes de 0,01 a 0,02%. A este respecto, es particularmente notable el compuesto de la presente invención en el cual R es una mezcla de grupos t-alcoholo que tienen un promedio de 13 átomos de carbono y en los que R² representa metilo. Sin un aditivo se obtiene como resultado una intensa corrosión dentro del período del ensayo.

Los presentes compuestos son herbicidas útiles, en particular en lugares acuáticos, contra la lenteja acuática en concentraciones tan bajas como de una parte por millón. A este respecto son especialmente activos el ácido O-metil N-t-octilaminometanofosfónico y el ácido O-metil-N-t-tridecilaminometanofosfónico.

Los compuestos de esta invención, así como el

300211



método de fabricarlos, puede ser entendido de una manera más completa a partir de los siguientes ejemplos que se ofrecen a título de ilustración y no a título de limitación. Las partes en peso son utilizadas en toda la descripción.

Ejemplo 1

Una solución de O,O-dimetil-N-t-octilaminometanofosfonato (12,6 partes, 0,05 m) en 25 ml de éter, es tratada con cloruro de hidrógeno seco hasta acidez indicada por medio de papel de pH mientras se mantiene la temperatura a unos 35°C. Se elimina el disolvente, dejando un residuo sólido y blanco de la sal clorhidrato. Esta es calentada disponiendo los medios para condensar el cloruro de metilo desprendido en un colector de hielo seco. Al cabo de 1 1/2 horas la reacción es completa. La cantidad teórica (2,5 partes) de cloruro de metilo ha sido recogida y el sólido restante en el matraz proporciona un ensayo negativo del ión cloruro. El residuo sólido es lavado con acetona y secado. El producto tiene un punto de fusión de 216 a 218°C, contiene un 5,80% de nitrógeno (teórico 5,90%) y un 13,30% de fósforo (teórico 13,06%) y se identifica como ácido O-metil-N-t-octilaminometanofosfónico.

Ejemplo 2

Se añade, gota a gota, dimetilfosfito (110 partes, 1,0 m) a t-tridecil azometina (206 partes, 1,0 m). Seguidamente, se calienta la mezcla a 60-70°C durante 2 horas. Se añade tolueno (200 ml) y cloruro de hidrógeno



seco (36,5 partes, 1,0 m) introducido a una temperatura de unos 35°C. La solución en tolueno es puesta a reflujo disponiendo los medios para recoger el cloruro de metilo desprendido. El calentamiento es interrumpido cuando se han recogido 50 partes de destilado. Se elimina el disolvente del producto calentándolo hasta 80-90°C/20 mm. El producto muy viscoso es quebradizo cuando se enfría y pesa 301 partes. Contiene, todavía, 1,8% de cloruro o un 15% aproximadamente del total que es introducido como cloruro de hidrógeno. El producto se identifica como ácido O-metil-N-t-tridecilaminometanofosfónico.

Ejemplo 3

Se introduce cloruro de hidrógeno anhidro (18,8 partes, 0,5 m) en una solución de O,O-dimetil-N-t-tridecilaminobutanofosfonato (179,5 partes, 0,5 m) en tolueno (100 partes). Seguidamente, se calienta la mezcla a reflujo disponiendo los medios para recoger el cloruro de metilo desprendido. Al cabo de unas 5 horas cesa el desprendimiento de cloruro de metilo y se elimina el disolvente por separación bajo vacío de aspiración hasta 80°C a una presión absoluta de 20 mm. El residuo pesa 173 partes (teórico 175 partes).

El producto contiene un 4,04% del nitrógeno (4,00% en teoría) y 8,80% de fósforo (8,86% en teoría). Se identifica como ácido O-metil-N-t-tridecilaminobutanofosfónico.

Ejemplo 4

Se introduce en un autoclave una mezcla de O,O-

300211



-dimetil-N-t-tridecilaminometanofosfonato (332 partes, 1,0 m) y agua (27 partes, 1,5 m). Se cierra herméticamente el autoclave y se agita y calienta la mezcla a 130°C - 140°C, durante 5 horas. La presión autógena es de unos 3,5 kg/cm² manométricos. Se deja enfriar la mezcla y se aplica gradualmente un vacío para eliminar el metanol obtenido como subproducto, y el exceso de agua. El rendimiento de producto es esencialmente cuantitativo.

El producto contiene 4,60% de nitrógeno (4,55% en teoría) y 9,50% de fósforo (10,07% en teoría). Se identifica como ácido O-metil-N-t-tridecilaminometanofosfónico.

Ejemplo 5

Una solución de O,O-dimetil-N-t-octilaminometanofosfonato (25,1 partes, 0,1 m), ácido clorhídrico concentrado (9,9 partes de solución acuosa al 37%, 0,1 m) y benceno (100 ml) se calienta lentamente a temperatura de reflujo. A una temperatura de 50 a 60°C empieza el desprendimiento de cloruro de metilo. Este continúa durante el período de reflujo. El agua es eliminada por destilación azeotrópica y se recoge en un tubo de Dean-Stark. Una vez seca la mezcla se elimina el benceno bajo vacío de aspiración. El residuo pesa 22 partes (teoría 23,7 partes).

El producto contiene 5,7% de nitrógeno (teórico 5,9%) y 12,4% de fósforo (teórico 13,1%) y tiene un equivalente de neutralización de 241 (teórico 237).

El producto se identifica como ácido O-metil-N-t-octilaminometanofosfónico.

300211



Ejemplo 6

Una mezcla de O,O-dimetil-N-t-octilaminometano-
fosfonato (25,1 partes, 0,1 m) y agua (9 partes, 0,5 m)
se calienta en un autoclave a 130-140°C, durante 4 horas.
5 La presión autógena no excede de unos 4,9 kg/cm² manomé-
tricos. La masa de reacción semisólida es trasladada a un
matraz y se seca bajo vacío. El peso del residuo sólido y
blanco es 22,8 partes (96% de la teoría). El equivalente
de neutralización de este material crudo es de 243 por va-
10 loración con etóxido sódico en etanol (teórico 237). El
producto se identifica como ácido O-metil-N-t-octilamino-
metanofosfónico.

Ejemplo 7

15 Se introduce cloruro de hidrógeno gaseoso
(28,2 partes, 0,75 m) en una solución de O,O-dimetil-N-t-
octadecilaminometanofosfonato (345 partes, 0,75 m) en to-
lueno (200 partes). La mezcla se calienta lentamente a re-
flujo hasta que cesa el desprendimiento de cloruro de me-
tilo. La mezcla de reacción es calentada seguidamente ba-
20 jo vacío de aspiración hasta 80°C a una presión absoluta
de 20 mm para eliminar el disolvente. El residuo pesa 323
partes (338 en teoría). El producto contiene 3,4% de ni-
trógeno (3,1% en teoría) y 6,7% de fósforo (6,9% en teoría).
25 El producto se identifica como ácido O-metil-N-t-octadeci-
laminometanofosfónico.

Ejemplo 8

30 Se introduce cloruro de hidrógeno gaseoso (9,0
partes, 0,25 m) en una solución de O,O-dietil-N-t-octadeci-

300211



laminometanofosfonato (86 partes, 0,25 m) en 100 partes
de benceno. Al cabo de un período de reflujo de 4 horas
la pérdida de peso total debida al desprendimiento de clo
5 ruro de hidrógeno es de 8 partes. El disolvente es elimi
nado bajo un vacío de aspiración y el residuo se calienta
hasta 85°C a una presión absoluta de 25 mm. El peso final
del residuo es de 80 partes. El producto contiene 4,3% de
nitrógeno (4,4% en teoría) y 9,8% de fósforo (9,8% en teo
ría) y tiene un equivalente de neutralización de 324 (316
10 en teoría). El producto se identifica como ácido O-etil-N-
t-dodecilaminometanofosfónico.

Ejemplo 9

Una mezcla de O,O-dimetil-N-t-tridecilaminomet
15 nofosfonato (31,4 partes, 0,1 m) y dodeciltolueno clorome
tilado (26,6 partes, 0,1 equivalentes de cloro) es calen
tada lentamente hasta unos 170°C. A esta temperatura apro
ximadamente empieza el desprendimiento de cloruro de meti
lo y la temperatura continúa aumentando hasta unos 190°C.
20 Se continúa el calentamiento a unos 170°C durante 3 horas
o hasta que ha cesado prácticamente el desprendimiento de
cloruro de metilo. La reacción transcurre hasta completar
se en un 86% basado en la cantidad de cloruro de metilo
desprendido y de cloro sin reaccionar. El producto es
25 identificado como ácido O-metil-N-t-tridecil-N-metildode-
cilbencilaminometanofosfónico.

Ejemplo 10

Una mezcla de O,O-dimetil-N,N-dihexadecilamino-
30 metanofosfonato (57 partes) y agua (1,8 partes) es calen-

300211



tada en un autoclave a 130-140°C durante 6 horas. El metanol y cualquier agua remanente son eliminados a 60°C a 20 mm de mercurio. El producto contiene 5,5% de fósforo (en teoría 5,65%) y 2,6% de nitrógeno (en teoría 2,56%). El producto se identifica como ácido O-metil-N,N-dihexadecilaminometanofosfónico.

Ejemplo 11

Una solución de O,O-dimetil-N-t-tridecil-N-bencilaminometanofosfonato (40 partes, 0,1 m) en benceno (100 partes) es tratada con un peso equivalente de cloruro de hidrógeno gaseoso. La mezcla es puesta a reflujo a continuación durante 6 horas y media, para descomponer el clorhidrato y expulsar el cloruro de metilo. El residuo que queda después de la eliminación del disolvente es de 40 partes. El producto contiene un 7,5% de fósforo (en teoría 7,96%) y un 3,5% de nitrógeno (en teoría 3,59%) y tiene un equivalente de neutralización de 386 (en teoría 389). El producto se identifica como ácido O-metil-N-t-tridecil-N-bencilaminometanofosfónico.

De la misma manera se prepara el producto de esta invención cuando R es t-octilo, R¹ es dodecenilo, R² es metilo, R³ es hidrógeno y R⁴ es hidrógeno.

Ejemplo 12

Se prepara mediante el procedimiento de hidrólisis descrito en el Ejemplo 9 el producto identificado como ácido O-metil-N-t-dodecil-2-amino-2-propanofosfónico. Se parte de 22,5 partes (0,1 m) de éster, y se obtienen 20,1 partes de ácido monobásico.

300211



Ejemplo 13

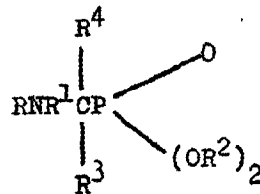
Una mezcla de O,O-dimetil-N-t-butilamino-2-etil hexanofosfonato (29,6 partes, 0,1 m) y agua (2,5 partes) es calentada a 85°C durante 14 horas. El exceso de agua y de metanol se eliminan bajo vacío. El producto contiene 5,1% de nitrógeno (4,98% en teoría) y 10,7% de fósforo (11,0% en teoría) y tiene un equivalente de neutralización de 282 (282 en teoría).

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 18 de Junio de 1.963, bajo el número 288.601, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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 siguientes:

1.- Un método para la preparación de un aminometanofosfonato caracterizado porque comprende hacer reaccionar un fosfito de la fórmula



3 0 2 1 1



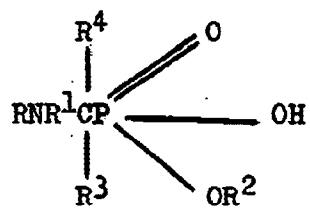
en la cual R es un grupo t-alcohilo de 8 a 24 átomos de carbono,

R¹ es hidrógeno, alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono, alquenilo de 8 a 18 átomos de carbono, bencilo o bencilo sustituido por alcohilo, en el cual la parte de alcohilo tiene un total de hasta 18 átomos de carbono,

R² es alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo y cresilo,

R³ es hidrógeno o alcohilo de 1 a 7 átomos de carbono, y

R⁴ es hidrógeno o alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono, en un medio acuoso o con un halogenuro de la fórmula R⁵X, en la cual X es cloro o bromo y R⁵ es H, bencilo o alcohilbencilo, en el cual la parte de alcohilo tiene hasta 18 átomos de carbono, en el margen de 60 a 150°C, para formar un aminometanofosfonato de la fórmula



2.- Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado porque el halogenuro es HCl o HBr y se añade a una solución del fosfito hasta acidez, y, seguidamente, se calienta la mezcla de reacción.

3.- Un método de acuerdo con el punto 1, en el cual la reacción se lleva a efecto en presencia de HCl o HBr acuosos y un disolvente orgánico, llevándose a efecto una destilación azeotrópica para eliminar el agua.

4.- Un método de acuerdo con el punto 1, carac-

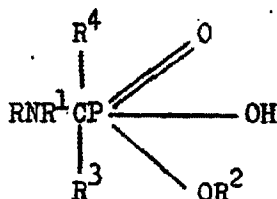
3 102 11



terizado porque R^1 es H y porque el halogenuro es un halogenuro de bencilo o de alcoholbencilo.

5.- Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado porque en el fosfito R^1 , R^3 y R^4 son hidrógeno, formándose el fosfito por reacción de un clorhidrato o bromhidrato de azometina con un éster fosfito de fórmula HPO_3R_2 , en la cual R_2 es como se ha definido en el punto 1.

6.- Un método para la preparación de una composición hidrocarbonada que comprende combinar una base de hidrocarburo y de 0,001% a 10% en peso de un aditivo para proporcionar propiedades anticorrosivas y/o de antidesgaste, caracterizado porque el aditivo es un aminometanofosfonato caracterizado por la fórmula general:



en la cual R es un grupo t-alcoholo de 8 a 24 átomos de carbono, R^1 es hidrógeno, alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, alquenilo de 8 a 18 átomos de carbono, bencilo o bencilo substituído por alcoholo, en el cual la parte de alcoholo tiene un total de hasta 18 átomos de carbono,

R^2 es alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo y cresilo,

R^3 es hidrógeno o alcoholo de 1 a 7 átomos de carbono, y

R^4 es hidrógeno o alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono.

300211



7.- Un método de acuerdo con el punto 6, caracterizado porque el hidrocarburo es una base para lubricante y porque el aminometanofosfonato está presente en proporción de 0,1% a 10%, preferiblemente de 0,2 a 2,0% en peso.

8.- Un método de acuerdo con el punto 6, caracterizado porque el hidrocarburo es un combustible y porque el aminometanofosfonato está presente en proporción de 0,001 a 10%, preferiblemente de 0,005 a 0,05% en peso.

9.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 6 a 8, caracterizado porque el aminometanofosfonato es ácido O-metil-N-t-octilaminometanofosfónico, ácido O-metil-N-t-tridecilaminometanofosfónico, ácido O-metil-N-t-octadecilaminometanofosfónico, ácido O-etil-N-t-dodecilaminometanofosfónico o ácido O-metil-N-t-tridecil-N-bencilaminometanofosfónico.

10.- Un método para la preparación de un aminometanofosfonato.

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

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

Madrid,
 P. A. *[Handwritten Signature]*
 29 AGO. 1904
 300211