

SPAN 4028



385 659

e 07

F

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO AMINOMETANDI-
FOSFÓNICO O DE SUS SALES", a favor de la firma alemana HENKEL
& CIE. GmbH., residente en 4000 DUSSELDORF (Alemania)
Henkelstrasse 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un nuevo procedimiento para la preparación del ácido aminometandifosfónico o de sus sales.

5. Se conoce la preparación de ácidos l-amino-
-alcan-1,1-difosfónicos por reacción de alquilnitrilo con PBr_3 o PCl_3 , aunque sólo se logran rendimientos satisfactorios con el PBr_3 . Se conoce asimismo la preparación de éster tetraetílico de ácido N,N-dimetil-
-l-aminometan-1,1-difosfónico por reacción de diacetil
10. de dimetilformamida con fosfito de dietilo. Este procedimiento es complicado, tanto más cuanto que los ésteres deben convertirse todavía en los ácidos libres.

385 659



Ahora se ha descubierto que es posible preparar con facilidad ácido aminometandifosfónico o sales de éste si se utiliza el procedimiento que se describe a continuación.

5. El nuevo procedimiento se caracteriza por hacerse reaccionar trihaluros de fósforo (de preferencia, PCl_3) con formamida, hidrolizarse luego el producto de la reacción y, eventualmente, convertirse el ácido en las sales.

10. La reacción del trihaluro de fósforo (en particular, tricloruro de fósforo) y la formamida puede efectuarse en presencia o ausencia de disolventes orgánicos (como, en particular, hidrocarburos clorados o éteres). La reacción se desarrolla más convenientemente a temperaturas de 0 a 75°C, y preferentemente de 45 a 65°C.

15. Las relaciones cuantitativas molares de trihaluro de fósforo a formamida pueden oscilar dentro de límites relativamente amplios, de 4:1 a 1:4 aproximadamente. Para mayor conveniencia se actúa en un intervalo de 1:1 a 4:1.

20. La hidrólisis puede efectuarse por adición de álcalis (como KOH, NaOH, sosa y potasa en solución acuosa) a la mezcla reaccional. Se obtienen entonces de inmediato las respectivas sales del ácido aminometandifosfónico. Pero también se puede efectuar hidrólisis ácida, tratando la mezcla reaccional de

30-5-73

385659



reacción ácida con una cantidad correspondiente de agua. Si se quiere, pueden agregarse todavía ácidos, como el ácido clorhídrico o el ácido acético. Este proceder entra particularmente en cuenta por motivos

5. de rendimiento cuando la relación molar de trihaluro de fósforo o formamida en la mezcla reaccional se halla entre 2:1 y 4:1.

El ácido aminometandifosfónico y sus sales pueden, después de la adición del agente hidrolizante,

10. separarse de la mezcla reaccional por concentración de la solución y enfriamiento, o por precipitación con disolventes orgánicos apropiados que sean miscibles con el agua. En calidad de disolventes orgánicos pueden emplearse en particular la acetona, los alcoholes alifáticos inferiores o las mezclas de acetona y acetato de etilo.

15. Con frecuencia es posible, sin embargo, utilizar directamente como producto técnico el hidrolizado que se presenta. En tales casos resulta ventajoso efectuar la hidrólisis con agua al mismo tiempo que se hace pasar vapor de agua, con lo cual se expulsan los componentes volátiles, como HCl o HBr.

20. Una modalidad particular de realización del procedimiento consiste en efectuar la reacción de los trihaluros de fósforo con la formamida con adición simultánea de ácido fosforoso. Para ello se ha revelado
- 25.



conveniente una relación molar de los trihaluros de fósforo al ácido fosforoso de 1:1 aproximadamente. Actuando de este modo se ha podido aumentar el rendimiento en ácido aminometandifosfónico.

5. En lugar de ácido fosforoso y PCl_3 pueden emplearse también PCl_3 y agua, cuando las cantidades están calculadas de modo que exista formalmente una mezcla de 1:1. Si se quiere, puede tratarse también la formamida con la cantidad correspondiente de agua y añadirse después la mezcla al trihaluro de fósforo.
10. Mientras, como en el caso de una hidrólisis alcalina, no se obtengan ya directamente las sales respectivas, el ácido aminometandifosfónico resultante puede ser convertido en las sales que se deseen en cada caso por adición de cantidades equivalentes de bases respectivas.
15. En detalle, puede desarrollarse aquí una neutralización gradual o completa de los grupos de ácido fosfónico. Particular interés tienen en este caso las sales solubles en agua, como las sales alcalinas o amónicas.
20. Estas pueden prepararse por reacción de los ácidos fosfónicos con KOH , NaOH , K_2CO_3 , Na_2CO_3 o amoníaco. Se obtienen así, según las cantidades que se empleen cada vez, los respectivos difosfonatos mono-, di-, tri- o tetra-alcalinos. El ácido aminometandifosfónico forma además
25. sales con bases orgánicas. Bases orgánicas apropiadas



son las mono-, di- o tri-alcanolaminas, en particular las de cadenas de carbono de 1 a 4 átomos de carbono de longitud, lo mismo que la piridina y la guanidina. La reacción se efectúa siempre por métodos ya conocidos.

5. Procediendo de la manera que se ha descrito es posible preparar con sencillez ácido aminometandifosfónico o sales de éste. Dichos compuestos tienen buenas propiedades complejantes y pueden emplearse por lo tanto en muchos sectores de la técnica, particularmente en el desendurecimiento del agua y como estructuradores para los detergentes.

10. También pueden ser ventajosas las mezclas con otros formadores de complejo, como el ácido aminotriacético, los ácidos poliaminocarboxílicos y los fosfatos condensados, para lo cual dichas materias pueden emplearse separadamente o en mezcla.
- 15.

EJEMPLO 1

20. Se añaden despacio a 45 g de formamida 137 g de PCl_3 y se calienta la mezcla reaccional a unos 60°C por un hora. Se origina así una masa sólida. Se disuelve ésta en lejía sódica 2-n y se hidroliza. Se pasa la solución por un cambiador de iones ácido, se la concentra y se precipita con acetona el ácido aminometanfifosfónico. El rendimiento es del 28%, referido a la formamida. Se obtiene prác-

385659



ticamente el mismo resultado si, en lugar de PCl_3 , se emplea una cantidad equivalente de PBr_3 .

EJEMPLO 2

- Se añaden despacio a 45 g de formamida 41,2 g de PCl_3 y se calienta la mezcla reaccional a 60°C por una hora. Se origina así una masa firme. Se disuelve ésta en lejía sódica 2-n y se hidroliza. Se pasa la solución por un cambiador de iones ácido, se la concentra y se precipita con acetona el ácido aminometandifosfónico. El rendimiento es del 30%, referido al PCl_3 .
- 5.
- 10.

EJEMPLO 3

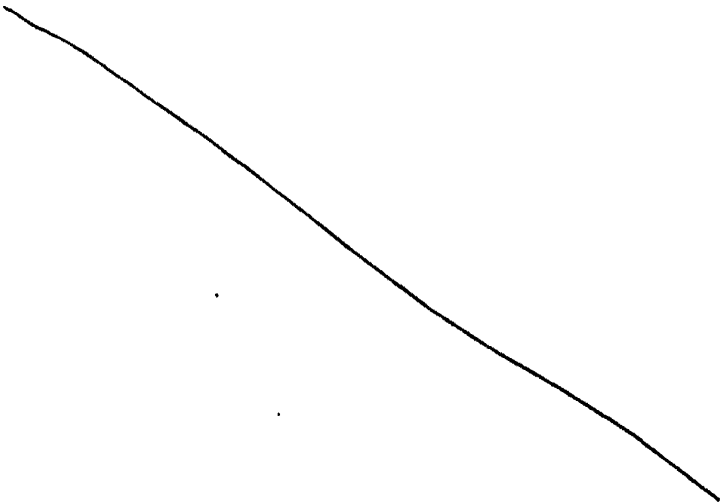
- Se añaden despacio 41 g de PCl_3 a una mezcla de 45 g de formamida y 28 g de H_3PO_3 y se calienta la mezcla reaccional a unos 60°C por una hora. Se origina así una masa firme. Se disuelve ésta en lejía sódica 2-n y se hidroliza. Se pasa la solución por un cambiador de iones ácido, se la concentra y se precipita con acetona el ácido aminometandifosfónico. El rendimiento es del 68 % respecto al PCl_3 .
- 15.



EJEMPLO 4

- Se añaden despacio a 411 g de PCl_3 45 g de formamida y se calienta la mezcla reaccional a 60°C por una hora. La masa firme que así se origina se disuelve en agua y se hidroliza. Se pasa la solución por un cambiador de iones ácido, se la concentra y se precipita con acetona el ácido aminometandisulfónico. El rendimiento es del 5% respecto a la formamida.
- 5.

EJEMPLO 5

- A una mezcla de 411 g de PCl_3 y 82 g de H_3PO_3 se añaden despacio 45 g de formamida y se calienta la mezcla reaccional a 60°C por una hora. La masa firme que así se origina se disuelve en agua y se hidroliza. Se pasa la solución por un cambiador de iones ácido, se la concentra y se precipita con acetona el ácido aminometandifosfónico. El rendimiento es del 27% respecto a la formamida.
- 10.
- 15.
- 



385659

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 19 58 124.9 del 19.11.69.

5. 1. Procedimiento para la preparación de ácido aminometandifosfónico o de sus sales, caracterizado por hacerse reaccionar trihaluros de fósforo con formamida, hidrolizarse luego el producto de la reacción y, eventualmente, convertirse el ácido en las sales.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hidrolizarse el producto de la reacción en presencia de alcali.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar los haluros de fósforo con la formamida en relación molar de 2 : 1 a 4 : 1 y efectuarse luego la hidrólisis ácida del producto de la reacción.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por efectuarse con adición de ácido fosforoso la reacción de los trihaluros de fósforo con la formamida.

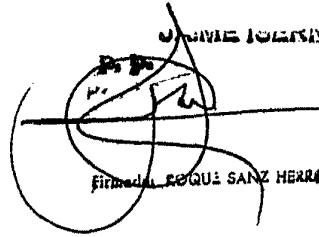
A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the bottom left portion of the page.

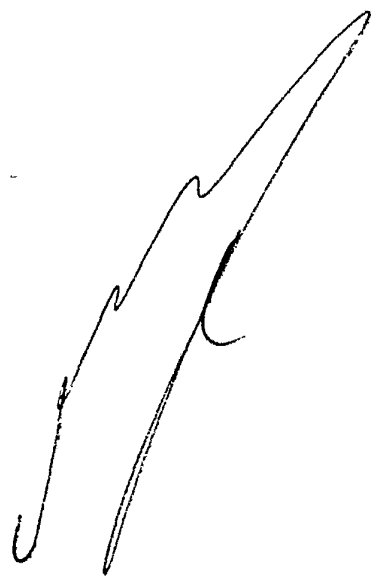


Procedimiento para la preparación de ácido amino-
metandifosfónico.

Según se describe y reivindica en la presente memo-
ria descriptiva que consta de 9 hojas foliadas y escritas a
5. máquina por una sola cara.

Madrid, a 18 Noviembre 1970

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a horizontal line, is written over the typed name.
JUAN DE TORRES
Firmado: ROQUE SANZ HERRERO

A large, stylized handwritten mark or signature in black ink, consisting of a long, sweeping curve that ends in a hook-like shape.