



389844

389844

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>e07</u>
SUBCLASE <u>F</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
JOH. A. BENCKISER GmbH., Chemische Fabrik, de nacionalidad alemana, domicilia da en Ludwigshafen, Jägerstrasse (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS AMINOALCOHILENFOSFONICOS".

-----ooo000ooo-----

Objeto del presente invento es un procedimiento para la preparación de ácidos aminoalcohilenfosfónicos.

5 Los ácidos aminoalcohilenfosfónicos son excelentes agentes formadores de complejos para metales polivalentes, por ejemplo calcio, magnesio, hierro, etc. Son estables frente a la hidrólisis y, por lo tanto, son añadidos sobre todo a agentes de limpieza líquidos. Dado que los ácidos aminoalcohilenfosfónicos actúan ya en cantidades inferiores a las estequiométricas, las llamadas cantidades de inoculación, han alcanzado en  
10 los últimos años una importancia cada vez mayor.

Para la preparación de los compuestos ya es conocida toda una serie de procedimientos. Así, de acuerdo con la DAS

389844



5 alemana 1.214.229 los compuestos son preparados a partir de amina, formaldehido y ácido fosforoso. Sin embargo, en esta reacción resulta siempre una mezcla de diferentes componentes, de modo que en la DAS alemana 1.259.337 se propone utilizar un exceso de ácido fosforoso, para llegar de este modo a productos más puros.

10 En la memoria de patente británica 1.142.294 se describe además un procedimiento, de acuerdo con el cual en lugar de ácido fosforoso se hace reaccionar el tricloruro de fósforo, más barato, con amina y formaldehido para formar ácidos aminoalcohilenofosfónicos.

15 Como desventaja de este procedimiento, se ha mostrado que la reacción transcurre de modo muy tumultuoso. Dado que la solución de reacción se calienta intensamente en este caso, el tricloruro de fósforo sólo puede ser añadido gota a gota con lentitud y bajo buen enfriamiento. A causa del bajo punto de ebullición del tricloruro de fósforo frecuentemente no se puede evitar sin embargo que una parte del tricloruro de fósforo sea separada por destilación o sea arrastrada incluso por los gases de cloruro de hidrógeno que se desprenden en grandes cantidades. Este tricloruro de fósforo falta luego durante la reacción, lo cual tiene como consecuencia una disminución del rendimiento, a menos que se trabaje con un exceso de tricloruro de fósforo, con el fin de reponer las pérdidas.

20  
25 Se ha encontrado ahora que se pueden evitar estas desventajas si en lugar de tricloruro de fósforo se hacen reaccionar glicol-cloro-fosfitos con aldehidos o cetonas y aminas o sales de las aminas o amidas de ácido de ácidos monocarboxílicos.

389844

2



licos o dicarboxílicos inferiores.

En comparación con el procedimiento conocido con tricloruro de fósforo, el procedimiento del invento posee la ventaja de que los glicol-cloro-fosfitos poseen un punto de ebullición esencialmente mayor que el tricloruro de fósforo y, por lo tanto, pueden ser añadidos con mucha mayor rapidez, sin que exista el peligro de que por calentamiento de la solución de reacción aparezcan pérdidas de glicol-cloro-fosfito por separación por destilación. Así, por ejemplo el etilenglicol-cloro-fosfito hierve en vacío a 50 mm de presión a 71°C, mientras que el tricloruro de fósforo ya pasa por destilación a la presión normal casi a la misma temperatura, es decir a 74,5°C. El procedimiento del invento es especialmente ventajoso en la preparación de grandes cantidades de ácidos aminoalcohilfosfónicos, dado que en este caso son decisivos para la rentabilidad del procedimiento factores tales como el enfriamiento y el tiempo de reacción.

En efecto, ya se conocen procedimientos, de acuerdo con los cuales se hacen reaccionar con amina y formaldehído diésteres de ácido fosforoso de alcoholes monovalentes inferiores. Sin embargo, en este caso se obtienen primero los ésteres de los ácidos aminoalcohilfosfónicos que después deben ser saponificados para formar los ácidos. De acuerdo con el invento, se emplean por el contrario ésteres de ácido glicol-cloro-fosforoso, resultando durante la reacción cloruro de hidrógeno, que ejerce una influencia favorable sobre la reacción y también saponifica al mismo tiempo al éster de glicol, de modo

389844



que se llega precisamente a los ácidos aminoalcoholenfosfónicos libres. Además de ello, los ésteres de ácido clorofosforoso de alcoholes polivalentes utilizados de acuerdo con el invento pueden ser preparados también mejor y a estado más puro que los conocidos diésteres de ácido fosforoso de alcoholes monovalentes. Así, en la reacción de 1 mol de tricloruro de fósforo con 2 moles de alcohol monovalentes resultan siempre mezclas de diésteres de ácido fosforoso y halogenuros de éster, que después deben ser purificados, mientras que en la reacción de 1 mol de tricloruro de fósforo con 1 mol de glicol se forma casi cuantitativamente el éster de ácido glicol-cloro-fosforoso. Por lo tanto, es posible hacer reaccionar los ésteres de ácido glicol-cloro-fosforoso brutos sin purificación directamente con amina y formaldehído para formar los ácidos aminoalcoholenfosfónicos, lo cual constituye otra ventaja más del procedimiento de acuerdo con el invento en comparación con los procedimientos conocidos.

En calidad de glicol-cloro-fosfitos se utilizan por ejemplo 1,2-etilenglicol-cloro-fosfito, 1,2-propilenglicol-cloro-fosfito, 1,3-butilenglicol-cloro-fosfito.

Los glicol-cloro-fosfitos pueden ser hechos reaccionar con todas las monoaminas o poliaminas o sus sales así como con aldehídos y cetonas, que ya son conocidos a partir de los procedimientos de preparación de ácidos aminoalcoholenfosfónicos con ácido fosforoso o con tricloruro de fósforo.

Se ha mostrado que se obtienen rendimientos especialmente buenos de ácidos aminoalcoholenfosfónicos también en la

389844



reacción de glicol-cloro-fosfito con amidas de ácido de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos inferiores tales como formamida, oxalamida o urea.

5 La reacción se puede llevar a cabo de diferente manera. En un matraz de reacción se puede neutralizar la amina con ácido clorhídrico diluido, añadir aldehído y glicol-cloro-fosfito, y seguir calentando a continuación durante 1 hasta 2 horas más en baño María hirviendo. También, se puede hacer reaccionar la amina libre por ejemplo con solución de formalina mezclada con glicol-cloro-fosfito.

10 Además, se puede trabajar en otro orden de sucesión, haciendo reaccionar primero el glicol-cloro-fosfito con el aldehído y añadiendo a continuación la amina o una sal de la amina o una amida de ácido.

15 El glicol-cloro-fosfito se obtiene según procedimientos conocidos a partir de glicol y tricloruro de fósforo en presencia de cloruro de metileno en calidad de agente diluyente. Después de separar por destilación el agente diluyente sobre baño María, se destila en vacío el glicol-cloro-fosfito.

20 Sin embargo, se puede trabajar también sin agente diluyente y hacer reaccionar directamente el éster bruto. De este modo, es posible llegar a los ácidos aminoalcoholesfosfónicos en una sola etapa por adición del aldehído o cetona al éster bruto y, por subsiguiente adición, gota a gota del clorhidrato de amina o de la amida de ácido.

25 Evidentemente, se pueden hacer reaccionar también mezclas de diferentes aminas con aldehídos o cetonas y glicol-cloro-fosfitos.

389844



El aislamiento de los productos de reacción puede tener lugar concentrando la solución de reacción y aislando a estado puro el compuesto cristalizado por filtración con succión y lavado ulterior con un poco de agua, alcohol o acetona. Sin embargo, se pueden incorporar también las soluciones de reacción brutas, preferiblemente en el caso de ácidos fosfónicos que cristalizan mal o resultan en forma de aceites, en forma sólida y líquida directamente en agentes de limpieza o emplearlas en sistemas acuosos en cantidades inferiores a la estequiométrica para evitar la petrificación. El glicol presente en la solución de reacción no perturba en estos casos. La presencia de glicol en preparados que impiden la petrificación se ha mostrado más bien como ventaja.

EJEMPLO 1

A la mezcla de 30 g (1/2 mol) de etiléndiamina, 100 g (1 mol) de ácido clorhídrico concentrado y 200 g (2 moles) de solución al 30% de formaldehído, se añaden bajo agitación en baño de agua constante en el espacio de 30 minutos, 252 g (2 moles) de etilénglicol-cloro-fosfito. La temperatura de la solución de reacción sube en este caso hasta 80°C. A continuación se sigue calentando durante 2 horas más en baño María hirviendo y luego se concentra en vacío. Después de lavar con agua y con alcohol se obtiene etiléndiamino-tetra-(ácido metilfosfónico) en forma de sustancia sólida blanca.

Rendimiento: 53% de la teoría.



389844

EJEMPLO 2:

5           Bajo enfriamiento, se prepara una mezcla de 30 g  
(1/2 mol) de etiléndiamina, 100 g (1 mol) de ácido clorhídri  
co concentrado y 200 g (2 moles) de solución al 30% de forma  
lina, y se añaden a ésto gota a gota bajo agitación 280 g (2  
moles) de 1,2-propilénglicol-cloro-fosfito y se sigue agitan  
do durante 2 horas más a 110°C. La solución de reacción puede  
ser añadida sin purificación directamente a agentes de limpie  
za.

10           EJEMPLO 3:

          A 378 g (3 moles) de etilénglicol-cloro-fosfito (bru  
to, no destilado) se añaden bajo agitación 300 g (3 moles) de  
solución al 30% de formalina, en el espacio de 10 minutos en  
baño de agua constante. La temperatura de la solución de reac  
15           ción sube en este caso a 60°C. A continuación, se añaden a es  
to 45 g (1 mol) de formamida y se agita la solución de reac  
ción durante 2 horas más en baño María hirviendo. Al enfriar,  
se separa por cristalización nitrilo-tris-(ácido metilénfos  
fónico). Se filtra con succión y se lava con acetona.

20           Rendimiento: 83% de la teoría.

EJEMPLO 4:

          A 103g (1 mol) de dietiléntriamina se añaden bajo  
agitación 500 g (5 moles) de solución al 30% de formalina y a  
continuación se añaden gota a gota 630 g (5 moles) de etilén  
25           glicol-cloro-fosfito en baño de agua constante. La temperatura  
de la solución de reacción sube en este caso a 85°C. La mezcla

389844



1971

de reacción es calentada durante 1 a 2 horas más en baño María hirviendo. La solución acuosa así obtenida de dietiléntriamino-penta-(ácido metilénfosfónico) puede ser añadida sin purificación directamente a agentes de limpieza.

5 EJEMPLO 5:

A una mezcla de 103 g (1 mol) de dietiléntriamina, 300 g (3 moles) de ácido clorhídrico concentrado y 500 g (5 moles) de solución al 30% de formalina se añaden gota a gota 770 g (5 moles) de 1,3-butilénglicol-cloro-fosfito y se calienta la mezcla de reacción a continuación durante 2 horas más a 100 hasta 110°C. La solución acuosa así obtenida puede ser añadida a continuación sin purificación directamente a agentes de limpieza.

15 EJEMPLO 6:

A una mezcla de 53,5 g (1 mol) de cloruro de amonio y 300 g (3 moles) de solución al 30% de formalina se añaden gota a gota bajo agitación y enfriamiento con baño de agua 378 g (3 moles) de etilénglicol-cloro-fosfito y la mezcla de reacción es agitada en baño María hirviendo durante 1 hasta 20 2 horas más. Al enfriar se separa por cristalización nitrilotris-(ácido metilénfosfónico). Este se filtra con succión y se lava con acetona.

Rendimiento: 71,4% de la teoría.



----- N O T A -----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

- 5           1.- Procedimiento para la preparación de ácidos aminoalcoholenfosfónicos, caracterizado porque se hacen reaccionar glicol-cloro-fosfitos con aldehidos o cetonas y aminas o sales de las aminas o amidas de ácido de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos inferiores.
- 10           2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de glicol-cloro-fosfitos se emplean etilénglicol-cloro-fosfito, 1,2-propilénglicol-cloro-fosfito o 1,3-butilénglicol-cloro-fosfito.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de amidas de ácido se emplean formamida, oxalamida o urea.
- 15           4.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS AMINDALCOHILENFOSFONICOS.
- Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 ABR. 1971

CARLOS FERNÁNDEZ CÁNDIDAS  
P.P.

ME