

- 5 OCT. 1978

(10) ES	(11) NUMERO 458.752	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 13.5.77	



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 26 21 606.8	(32) FECHA 14.5.76	(33) PAIS República Federal Alemana
---	-----------------------	--

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F / C23F, C02B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDOS PROPAN-1,3-DI-FOSFONICOS (-FOSFINICOS).
--

(71) SOLICITANTE (ES) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES) Hans-Dieter Block, Herbert Kalfass, Roland Kleinstück.
--

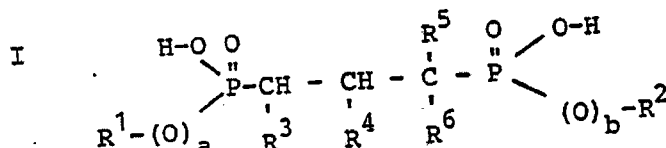
(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

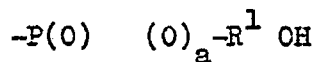
La presente invención se refiere a un procedimiento para acondicionar sistemas acuosos, especialmente de aguas de uso y lodos acuosos mediante el empleo de ácido propano-1,3-difosfónicos 1-sustituídos y ácidos fosfínicos según se definen más adelante, así como sus sales.

En los sistemas acuosos actúan los ácidos propan-1,3-difosfónicos y -fosfínicos 1-sustituídos como inhibidores de la corrosión, inhibidores de la concreción, retardadores de la precipitación, agentes desfloculantes, dispersantes y fluidificantes.

Los ácidos propan-1,3-difosfónicos y -fosfínicos 1-sustituídos a emplear según la presente invención corresponden a la fórmula general

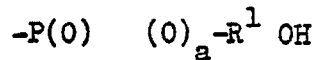


donde R^1 y R^2 , independientes entre sí, significan cuando a ó b es 1, hidrógeno, o cuando a ó b es 0 significan un radical alquilo en caso dado sustituido con 1 a 8 átomos de carbono o un resto fenilo, en caso dado sustituido, R^3 significa hidrógeno, un radical alquilo en caso dado sustituido con 1 a 4 átomos de carbono, un radical fenilo, en caso dado sustituido, un átomo de halógeno del grupo compuesto de flúor, cloro o bromo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi conteniendo 1 - 8 átomos de carbono, un grupo carboxilo o un grupo de fórmula



R^4 significa hidrógeno, un resto alquilo con 1 - 4 átomos de carbono, un radical alqueno con hasta 3 átomos de carbono,

un radical fenilo en caso dado sustituido, un grupo carboxilo, un átomo de flúor o cloro, o un grupo de fórmula



5 o R^3 y R^4 , juntos, forman un puente de anillo con 3 a 5 grupos metileno, R^5 significa hidrógeno, un radical alquilo en caso dado sustituido con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo carboximetilo o carboxietilo, en caso dado sustituido por un grupo metilo, un grupo succinilo o un grupo con la estructura

10 $CHR^4-CHR^3-P(O) (O)_a -R^1 OH$, o la estructura : $CH_2-P(O) (O)_a -R^1 OH$, R^6 significa un radical fenilo, en caso dado sustituido, un grupo carboxilo o un grupo de la estructura: $-P(O) (O)_b -R^2 OH$, y a y b, independientes entre sí, significan los números 0 ó 1.

R^4 y R^3 significan preferentemente hidrógeno.

15 Por lo tanto, el sustituyente R^6 en la posición 1 caracterizando los ácidos propano-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos empleados según la presente invención es siempre un así llamado sustituyente atraedor de electrones activador. Las sales de los ácidos arriba descritos se forman por susti-

20 tución parcial o total de los átomos de hidrógeno ácidos en cada caso por un equivalente de un catión mono- o polivalente, tal como, por ejemplo, metal, preferentemente metal alcalino, amonio, fosfonio, guanidinio, hidrazinio o hidroxilamonio.

25 El procedimiento para la obtención de los ácidos propano-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos sustituidos arriba descritos, empleados según la presente invención, y sus sales, se basa en la hidrólisis, en caso dado ácida o alcalinamente catalizada de sus derivados orgánicos, preferentemente de sus ésteres, de sus amidas, de sus nitrilos de ácido car-

boxílico o de sus anhídridos, en caso dado seguido de una neutralización parcial o total con bases, por ejemplo, hidróxidos de metal, óxidos de metal, carbonatos de metal, sales metálicas de ácidos débiles con valores pK_a superiores a 2, con aminas, hidrazinas, hidróxidos amónicos cuaternarios u otras bases nitrogenadas mono- o polivalentes, alifáticas o aromáticas, de cadena abierta o cíclica, saturadas o insaturadas, en caso dado sustituidas, o sus sales con ácidos débiles.

A continuación se indican ejemplos de ácidos propan-1,3-difosfónicos sustituidos y ácidos fosfínicos empleados según la presente invención:

- ácido 1-carboxi-propan-1,3-difosfónico
- ácido 1-carboxi-2-metil-propan-1,3-difosfónico
- ácido 1-carboxipropan-1,1,3-trifosfónico
- 15 ácido 1-carboxi-1-fosfonopropil-3-metilfosfínico
- ácido 1-carboxi-1-fosfonopropil-3-fenilfosfínico
- ácido 1-carboxibutan-1,3-difosfónico
- ácido 1-carboxi-2,2-dimetilpropan-1,3-difosfónico
- ácido 1-carboxi-1-metilfosfinopropan-3-fosfónico
- 20 ácido 1-carboxi-2-metil-buran-1,3-difosfónico
- ácido 1-carboxi-3-fenilpropan-1,3-difosfónico
- ácido 1-carboxi-3-cloropropan-1,3-difosfónico
- ácido 1-carboxi-3-bromopropan-1,3-difosfónico
- ácido 1-carboxi-3-metoxipropan-1,3-difosfónico
- 25 ácido 1-carboxi-3-hidroxipropan-1,3-difosfónico
- ácido 1,3-dicarboxipropan-1,3-difosfónico
- ácido 1,2-dicarboxipropan-1,3-difosfónico
- ácido 1-fenilpropan-1,3-difosfónico
- ácido 1-fenilbutan-1,3-difosfónico
- 30 ácido propan-1,1,3-trifosfónico

- ácido butan-1,1,3-trifosfónico
ácido 2-metilpropan-1,1,3-trifosfónico
ácido 3-cloropropan-1,1,3-trifosfónico
ácido 1-(β -fosfonoetil)-propan-1,1,3-trifosfónico
5 ácido 1-(β -carboxietil)-propan-1,1,3-trifosfónico
ácido 1-(β -carboxipropil)-propan-1,1,3-trifosfónico
ácido 1-(β -carboxietil)-propan-1,1,3,3-tetrafosfónico
ácido 1-(β -fosfonoetil)-1-carboxipropan-1,3-difosfónico
ácido 1-(β -carboxietil)-1-carboxipropan-1,3-difosfónico
10 ácido 1-(β -carboxipropil)-1-carboxipropan-1,3-difosfónico
ácido 1-(β -carboxipropil)-1-carboxipropan-1,3-difosfónico
ácido 1-carboximetil-1-carboxipropan-1,3-difosfónico
ácido 1-carboximetil-1-carboxipropan-1,3,3-trifosfónico
ácido 1-carboximetil-1-carboxi-1-fosfonopropan-3-metilfosfí-
15 nico
ácido 1-carboximetil-1-carboxi-1-fosfonopropan-3-fenil-fosfí-
nico
ácido 1-carboximetil-1-carboxibutan-1,3-difosfónico
ácido 1-carboximetil-1-carboxi-2-metilpropan-1,3-difosfónico
20 ácido 1-carboximetilpropan-1,1,3-trifosfónico
ácido 1-carboximetil-1-carboxi-2,2-dimetilpropan-1,3-difosfó-
nico
ácido 1-carboximetil-1-carboxi-3-fosfono-1-metilfosfínico
ácido 1-carboximetil-1-carboxi-2-metilbutan-1,3-difosfónico
25 ácido 1-carboximetil-1-carboxi-3-fenilpropan-1,3-difosfónico
ácido 1-carboximetil-1-carboxi-3-cloropropan-1,3-difosfónico
ácido 1-carboximetil-1-carboxi-3-bromopropan-1,3-difosfónico
ácido 1-carboximetil-1-carboxi-3-metoxipropan-1,3-difosfónico
ácido 1-carboximetil-1-carboxi-3-hidroxipropan-1,3-difosfónico
30 ácido 1-carboximetil-1,3-dicarboxipropan-1,3-difosfónico
ácido 1-carboximetil-1,2-dicarboxipropan-1,3-difosfónico.

Ulteriores ejemplos de los ácidos propan-1,3-difosfónicos 1-sustituídos empleados según la presente invención, se pueden derivar de los derivados orgánicos asociados referidos a continuación, más especialmente de los ésteres, cuya hidrólisis resulte en la formación de ácidos propano-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos 1-sustituídos.

Ejemplos de derivados orgánicos, cuya hidrólisis conduzca a los ácidos propan-1,3-difosfónicos 1-sustituídos a emplear según la presente invención, son los ésteres de alquilo de los ácidos mencionados, especialmente sus ésteres de metilo, que, a su vez, se pueden obtener por adición de ésteres o amidas de ácido fosfónico y fosfínico C-H-ácidos a ésteres y amidas del ácido vinilfosfónico y vinilfosfínico sustituídos o insustituídos. Todos los ácidos propan-1,3-difosfónicos 1-sustituídos empleados según la presente invención se obtienen por combinación de los derivados de ácido vinilfosfónico y vinilfosfínico con los derivados de ácido fosfónico y fosfínico C-H-ácidos por adición. La reacción de adición se puede iniciar y completar por lo general mediante la adición de alcali.

De este principio de síntesis se desprende que el sustituyente activador y acidificador introducido en el producto de reacción con el derivado de ácido fosfónico o fosfínico C-H-ácido da el sustituyente característico R⁶ en los ácidos propan-1,3-fosfónicos 1-sustituídos, bien como tal o después de hidrólisis. Derivados de ácido vinilfosfónico y ácido vinilfosfínico sustituídos o insustituídos adecuados para la adición de derivados de ácido fosfónico y ácido fosfínico C-H-ácidos se conocen en gran número o se pueden obtener según procedimientos conocidos.

Procedimientos, por los cuales se obtienen en gran

número de casos se basan en los siguientes métodos (a) hasta (i):

- 5 a) la eliminación de hidrógeno halogenado de los correspondientes compuestos de 2-halógeno-alkilfosfonilo (véase, por ejemplo, patente rusa nº 395.533; S. Inokowa, T. Gomyo, H. Yoshida, T. Ogato, Synthesis 1973, 364; Y. Okamoto, T. Kawai, H. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Japan 47, 2903 (1974); M.I. Kabachnik et al., Petroleum Chem. 3, 416 (1963); N.P. Nesterova, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1974, pp. 2295-2300),
- 10 b) la reacción de cloruros de ácido vinil-(tio)-fosfónico y de ácido vinil-(tio)-fosfínico con alcoholes u óxidos de alquileo o aminas, o también la esterificación de los ácidos libres con óxidos de alquileo, con alcoholes de punto de ebullición alto, con ésteres de ácido ortocarbónico o ésteres de ácido ortocarboxílico o con trialquilfosfitos (por ejemplo, publicación alemana DAS 1.300.296),
- 15 c) la eliminación de agua de los compuestos de α -hidroxialquilfosfonilo (publicación alemana DAS 1.159.443; S. Inokawa et al., Synthesis 1973, páginas 364-365),
- 20 d) la reacción de adición de dialquilfosfitos y alquilfosfitos a alquinas (Patente US nº 3.673.285; A.N. Pudovik et al, Zh.Obshch. Khim. 31, 2656-2661 (1961); patente US 3.093.672),
- 25 e) la reacción de compuestos α -oxofosfónicos con cetenos o cloruros acílicos o la eliminación de alcohol de sus cetales (véase publicación alemana DOS 2.222.489; R. L. Mc Connell, H.W. Coover, J. Org. Chem. 23, 830 (1958),
- 30 f) la reacción de trialquilfosfitos o dialquil-alkilfosfitos con haluros de vinilo (A.N. Pudovik, Zh. Obshch. Khim. 43, 1647-1648, (1973); P. Tavs, H. Weitkamp, Tetrahedron 26,

5529-5534 (1970); M.L. Honig, D.J. Martin, Phosphorus 4, 63-64 (1974),

5 g) la transposición catalizada por bases de compuestos de alilfosfonilo y 2,3-epoxipropilfosfonilo (A. P. Rakov et al, Zh. Obshch. Khim. 45, 241 y siguientes (1975); D.J. Collins et al. Aust. J. Chem. 27, 2365 y siguientes, (1974),

h) la reacción de adición de compuestos C-H-ácidos a fosfonatos alquínicos (A.N. Pudovik et al., Zh. Obshch.Khim. 36, 69-73, (1966),

10 i) la disociación térmica de ésteres de compuestos de 2-hidroalquilfosfonilo (véase L. Maier, Phosphorus 3, 19 - 25 (1973); Y. Okamoto et al., Bull, chem. Soc. Japan 47; 2903 - 2904 (1974).

15 Los compuestos de vinilfosfonilo obtenidos por los procedimientos arriba mencionados y procedimientos similares son adecuados para la reacción con derivados de ácido fosfónico y ácidos fosfínicos C-H-ácidos para formar derivados orgánicos de los ácidos propan-1,3-difosfónico y ácidos fosfínicos 1-sustituídos, empleados según la presente invención.

20 Como ejemplos de tales compuestos de vinilfosfonilo sean mencionados los siguientes:

éster de dimetilo de ácido vinilfosfónico

éster de dietilo de ácido vinilfosfónico

éster de di-n-propilo de ácido vinilfosfónico

25 éster de dicitclohexilo de ácido vinilfosfónico

éster de di-2-etilhexilo de ácido vinilfosfónico

éster de bis-2-cloroetilo de ácido vinilfosfónico

éster de bis-2-hidroxi etilo de ácido vinilfosfónico

30 éster de bis-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo de ácido vinilfosfónico

- éster de glicol de ácido vinilfosfónico
- éster de 1,2-propilenglicol de ácido vinilfosfónico
- éster de 1,3-propilenglicol de ácido vinilfosfónico
- éster de 1,4-butandiol de ácido vinilfosfónico
- 5 éster de dimetilo de ácido viniltiofosfónico
- éster de dietilo de ácido viniltiofosfónico
- éster de dibutilo de ácido viniltiofosfónico
- éster de etilo de ácido vinilmetilfosfínico
- éster de metilo de ácido vinilmetilfosfínico
- 10 éster de etilo de ácido vinilfenilfosfínico
- éster de i-propilo de ácido vinilfenilfosfínico
- éster de dimetilo de ácido isopropileno fosfónico
- éster de dietilo de ácido isopropileno fosfónico
- éster de di-n-butilo de ácido isopropileno fosfónico
- 15 éster de dietilo de ácido propileno-1-fosfónico
- éster de dimetilo de ácido propileno-1-fosfónico
- éster de glicol de ácido propileno-1-fosfónico
- éster de dietilo de ácido butenil-1-fosfónico
- éster de dietilo de ácido 2,2-dimetilvinilfosfónico
- 20 éster de dietilo de ácido 2,2-dimetilviniltiofosfónico
- éster de dietilo de ácido 1,2-dimetilvinilfosfónico
- éster de dimetilo de ácido 1-etilvinilfosfónico
- éster de dimetilo de ácido heptenil-1-fosfónico
- éster de dietilo de ácido heptenil-1-tiofosfónico
- 25 éster de etilo de ácido heptenil-etil-tiofosfínico
- éster de dietilo de ácido 1-fenilvinilfosfónico
- éster de dietilo de ácido 2-fenilvinilfosfónico
- éster de dimetilo de ácido 2-fenilvinilfosfónico
- éster de dietilo de ácido ciclopenteno fosfónico
- 30 éster de dietilo de ácido ciclohexeno fosfónico
- éster de dimetilo de ácido 1-clorovinilfosfónico

- éster de dietilo de ácido 1-clorovinilfosfónico
éster de dietilo de ácido 1-bromovinilfosfónico
éster de dimetilo de ácido 1-metoxivinilfosfónico
éster de dietilo de ácido 1-etoxivinilfosfónico
5 éster de dietilo de 1-acetoxi-vinil-fosfónico
éster de dietilo de 1-acianovinilfosfónico
éster de dietilo de ácido 1-ciano-2-fenil-vinil-fosfónico
éster de dietilo de ácido 1-ciano-2-i-propil-vinil-fosfónico
éster de dietilo de ácido 2-cianovinil-fosfónico
10 éster de metilò de ácido 1-cloroviniletilfosfínico
éster de etilo de ácido 1-bromovinil-etil-fosfínico
éster de dietilo de ácido 2-carbometoxivinilfosfónico
éster de tetrametilo de ácido etilen-1,1-difosfónico
éster de tetraetilo de ácido etilen-1,1-difosfónico
15 éster de tetrametilo de ácido etilen-1,2-difosfónico
éster de tetraetilo de ácido etilen-1,2-difosfónico
éster de tetrametilo de ácido 1,2-dimetiletilen-1,2-difosfóni-
co
éster de tetrametilo de ácido 2,3-butadien-difosfónico
20 éster de tetraetilo de ácido 2,3-butadien-difosfónico
éster de tetraetilo de ácido 1,1,4,4-tetrametil-2,3-butadien-
difosfónico
éster de dietilo de ácido 1,3-butadienfosfónico
éster de etilo de ácido divinilfosfínico
25 éster de dietilo de ácido isopren-1-fosfónico
éster de ácido etilenglicol-bis-(vinilfenilfosfínico)
condensados de éster de bis-2-cloroetilo de ácido vinilfosfó-
nico y fosfonatos alquílicos, por ejemplo, éster de dimetilo
de ácido metanfosfónico.

30 Los C-H-ácidos, esto es, los derivados de ácido
fosfónico y ácido fosfínico activados, que son adecuados para

la adición con los derivados del ácido vinilfosfónico y vinilfosfínico arriba mencionado y, de esta manera, forman los productos de partida para los ácidos propano-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos 1-sustituídos empleados según la presente
5 invención son asimismo conocidos o se pueden obtener según métodos conocidos.

Se pueden obtener, por ejemplo, mediante los siguientes métodos conocidos:

10 a. Mediante la así llamada reacción de Michaelis-Arbusov, es decir, por reacción de ésteres de alquilo de ácido halógeno-carboxílico, especialmente ésteres de alquilo de ácido halógeno-acético (amidas de ácido halogenoacético), halógenoacetoni-
15 de ácido fosforoso, ésteres de dialquilo de ácido fosfónico, o ésteres de alquilo de ácido fosfínico bajo disociación de los correspondientes haluros de alquilo (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen XII, 1, páginas 150 - 151, 252 - 256, 440, 444-445, 490 - 495).

20 b. Mediante la así llamada reacción de Michaelis-Becker, es decir, por reacción de ésteres de alquilo de ácido halogeno-carboxílico, especialmente ésteres de alquilo de ácido halogenoacético (amidas de ácido halogenoacético), acetonitrilos
25 de halógeno, haluros de bencilo, halógenometilcetonas y compuestos de halógenometilfosfonilo con sales metálicas de los fosfitos dialquílicos, de las fosfonitas alquílicas o de los óxidos fosfínicos secundarios, especialmente con sus sales de metal alcalino y sus compuestos de Grignard, bajo disociación
30 de los correspondientes haluros de metal (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen XII, 1, páginas 152 -

153, 254 - 257, 280, 446 - 453, 570).

c. Por alquilación de derivados de ácido fosfónico y ácido fosfínico activados, C-H-ácidos, tal y como se obtienen según los métodos descritos bajo a) y b), que en el átomo de carbono, que se encuentra entre el grupo fosfonilo y el otro grupo activador, lleva dos átomos de hidrógeno, con compuestos de alquil-halógeno, por ejemplo, haluros de alquilo o ésteres y sales de ácido halogenocarboxílico, o con sistemas insaturados activados, por ejemplo, derivados de ácido acrílico o derivados de ácido fumárico o ácido maléico (véase publicación alemana DOS 2.333.151) o derivados de estireno, en presencia de cantidades catalíticas o aproximadamente estoquiométricas de alcali, o después de una previa metalización o por acilación de los mismos con cloruros de ácido carboxílico en presencia de alcali o por halogenación, haciéndose reaccionar los compuestos de fosfonilo activados C-H-ácidos con cantidades como máximo molares de agentes de alquilación, acilación o halogenación (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen XII, 1, páginas 502, 512 - 517, 522).

20 Como ejemplos sean mencionados:

éster de metilo de ácido dimetil-fosfonoacético
éster de metilo de ácido dietil-fosfonoacético
éster de etilo de ácido dietil-fosfonoacético
éster de etilo de ácido di-i-butil-fosfonoacético
25 éster de etilo de ácido etil-etoxi-fosfonilacético
éster de etilo de ácido metil-metoxi-fosfonilacético
éster de dietilo de ácido 1-carbometoxi-etan-1-fosfónico
éster de dimetilo de ácido cianometan-fosfónico
éster de dietilo de ácido cianometan-fosfónico
30 éster de etilo de ácido cianometil-metil-fosfínico

- éster de dimetilo de ácido fenilmetan-fosfónico
éster de dietilo de ácido fenil-metan-fosfónico
éster de tetrametilo de ácido metan-difosfónico
éster de tetraetilo de ácido metan-difosfónico
5 éster de tetraetilo de ácido 2-carbometoxietan-1,1-difosfónico
éster de dimetilo de ácido 2-oxo-3-fenilpropan-fosfónico
éster de dimetilo de ácido 2-oxo-2-feniletan-fosfónico
éster de dimetilo de ácido 2-oxo-3-(p-metoxifenil)-propan-
fosfónico
10 éster de dietilo de ácido 2-oxopropan-fosfónico
éster de dimetilo de ácido 2-oxopropan-fosfónico
éster de dietilo de ácido 2-oxoheptan-fosfónico
éster de tetrametilo de ácido 2-fosfonosuccínico
sal monosódica del éster de metilo de ácido
15 2-fosfónosuccínico.
éster de tetrametilo de ácido 1-fosfonopropan-1,3-dicarboxíli-
co
éster de tetraetilo de ácido 1-fosfonopropan-1,3-dicarboxíli-
co
20 éster de pentametilo de ácido 1-fosfonopropan-1,2,3-tricarbo-
xílico
éster de hexametilo de ácido 1,1-difosfonopropan-2,3-dicarbo-
xílico.

Los derivados de vinilfosfonilo, es decir, los éste-
25 res de ácido vinilfosfónico, los ésteres de ácido vinilfosfí-
nico o las amidas correspondientes se reaccionan con compues-
tos de fosfonilo activados C-H-ácidos, es decir, los ésteres
y amidas de ácido fosfónico y fosfínico, preferentemente en
proporciones sustancialmente estoquiométricas, es decir, en
30 una proporción molar de aproximadamente 1 : 1 ó, si el compues-
to de fosfonilo C-H-ácido a reaccionar contiene más de un áto-
mo de hidrógeno ácido, si se desea, hasta en una proporción

molar entre compuesto de vinilfosfonilo y compuesto fosfonilo C-H-ácido de aproximadamente 2 : 1.

Si uno de los componentes se emplea en exceso, se puede recuperar, por ejemplo, por destilación o extracción.

5 Los derivados orgánicos de los ácidos propan-1,3-difosfónico y ácidos fosfínicos 1-sustituídos de fórmula (I) se obtienen asimismo haciendo reaccionar aquellos derivados orgánicos de los ácidos propano-1,3-difosfónico 1-sustituídos de fórmula (I), donde R⁵ significa hidrógeno, con derivados
10 de ácidos carboxílicos α, β -insaturados, por ejemplo, ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, o con derivados, preferentemente ésteres, de ácido maléico y ácido fumárico o con derivados de estireno o con compuestos de vinilfosfonilo de la clase arriba descrita, catalizándose las reac-
15 ciones generalmente por alcali u otras bases suficientemente fuertes.

Los derivados orgánicos de los ácidos propan-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos 1-sustituídos de fórmula (I) se forman asimismo de los derivados arriba mencionados de los
20 ácidos propan-1,3-difosfónicos 1-sustituídos de fórmula (I), donde R⁵ significa hidrógeno, por alquilación, por ejemplo, después de una metalización precedente o en presencia de alcali, con compuestos de halógeno alquílico o con ésteres de ácido halogenocarboxílico o hasta por su acilación con cloruros de ácido carboxílico en presencia de alcali o por halogenación.
25

En los casos donde el compuesto de fosfonilo activado contiene un grupo metileno activo también es posible mezclar el compuesto de vinilfosfonilo en particular a reaccionar con el otro compuesto insaturado ya mencionado capaz de
30

adición, por ejemplo, ácido acrílico, ácido maléico, ácido metacrílico, ácido crotonico o derivados de estireno, o con otras sustancias de la clase de los compuestos de vinilfosfonilo y emplear las mezclas resultantes para la reacción de adición en lugar de los compuestos de vinilfosfonilo puro. En general, este proceso sólo da mezclas de sustancias, en las que los derivados de los ácidos propan-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos 1-sustituídos, forman, sin embargo, siempre una parte esencial.

Como catalizadores de reacción para la reacción de los compuestos de vinilfosfonilo con los compuestos de fosfonilo activados sirven bases fuertes. Son adecuados los alcoholatos metálicos, especialmente los alcoholatos de sodio, hidruros de metal, preferentemente hidruros de metal alcalino, así como las amidas de metal alcalino y los compuestos organometálicos, especialmente del litio, sodio y magnesio, además los hidróxidos amónicos cuaternarios, por ejemplo, en forma de intercambiadores de iones básicos, así como también alcalis acuoso o alcohólicos concentrados.

Las reacciones de derivados orgánicos de ácidos propan-1,3-difosfónicos y fosfínicos 1-sustituídos con $R^5 = \text{hidrógeno}$, descritas en el párrafo anterior, precisan asimismo de una catálisis alcalina, y para lo cual son asimismo adecuadas las bases fuertes arriba mencionadas.

Los catalizadores alcalinos se agregan en una cantidad de 0,1 hasta 100 moles-% y, preferentemente, 1 - 30 moles-%, referido al compuesto de vinilfosfonilo a reaccionar.

Las reacciones de adición de los derivados de ácido fosfónico y fosfínico C-H-ácidos con los compuestos de vinilfosfonilo, se pueden realizar tanto bajo ausencia, como tam-

bién en presencia de un diluyente indiferente bajo las condiciones de reacción. Diluyentes adecuados son cualquier disolvente, en el que los reactantes a emplear y el catalizador sean como mínimo parcialmente solubles, que no reaccionen con las bases fuertes empleadas como catalizadores a productos catalíticamente ineficaces, por ejemplo, en reacciones de ácido-base o en reacciones de redox, y que, además, no reaccionen en presencia de los catalizadores mencionados consigo mismo o con los productos de partida y con los productos de reacción, los derivados orgánicos de los ácidos propan-1,3-difosfónicos I-sustituídos de la presente invención a productos secundarios indeseados. Disolventes adecuados son, entre otros, hidrocarburos aromáticos, éteres y alcoholes. Al emplear alcoholes como disolventes para los reactantes y/o para el catalizador es importante asegurar que el radical alcoxi del alcohol empleado se pueda intercambiar por el alcoxi o grupos amido del compuesto vinilfosfonilo empleado y los derivados de ácido fosfónico o ácido fosfínico C-H-ácidos. Si tal intercambio es indeseable y molesto, en casos individuales, sólo se deben emplear alcoholes correspondientes a los grupos alcoxi ya presentes en los productos de partida, o la cantidad del alcohol añadido se debe mantener lo más reducida posible.

Las temperaturas de reacción en las etapas de procedimiento arriba descritas de las adiciones y de la alquilación ascienden entre aproximadamente 0°C y unos 150°C, preferentemente entre unos 10°C y 60°C.

La adición del compuesto de vinilfosfonilo al compuesto fosfonilo C-H-ácido no está ligado a una presión determinada y se puede efectuar tanto bajo presión subatmosférica, como también a presión superior a la atmosférica, preferente-

mente se trabaja, sin embargo, a presión atmosférica.

Los reactantes se pueden combinar bien a) introduciendo el compuesto de vinilfosfonilo y el compuesto de fosfonilo C-H-ácido activado conjuntamente y agregando después el catalizador, o b) introduciendo inicialmente el compuesto de fosfonilo activado con o sin el catalizador y agregando después el compuesto de vinilfosfonilo con o sin el catalizador, o c) agregando simultáneamente el compuesto de vinilfosfonilo y el compuesto de fosfonilo activado al catalizador. Si, por el contrario, se introduce inicialmente el compuesto de vinilfosfonilo, se hallará una cantidad no inconsiderable de polímeros del compuesto de vinilfosfonilo al agregar el catalizador alcalino. Por lo tanto, este procedimiento es menos adecuado para la producción de derivados orgánicos puros de los ácidos propan-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos 1-sustituídos.

Como ya se ha mencionado, en los casos donde el compuesto de fosfonilo activado contiene un grupo metileno activo, es asimismo posible mezclar el compuesto de vinilfosfonilo a reaccionar en cada caso con los otros compuestos insaturados arriba mencionados capaces de adición, por ejemplo, derivados de ácido acrílico u otros compuestos de vinilfosfonilo, y emplear las mezclas resultantes para la reacción de adición en lugar de los compuestos de vinilfosfonilo puros.

Los productos formados por la adición de los compuestos de fosfonilo C-H-ácidos con el compuesto de vinilfosfonilo se forman con pureza suficiente, por lo que no es necesario una separación de la mezcla de reacción mediante destilación completa. Por lo general, se presentan los productos mencionados en pureza suficientemente alta después de re-

tirar los constituyentes volátiles por destilación en vacío.

La hidrólisis parcial o completa de los derivados orgánicos de los ácidos propan-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos 1-sustituídos así obtenidos, se puede efectuar tanto en medio anhidro, por ejemplo, por reacción con cloruro de hidrógeno seco a temperaturas desde unos 130 hasta unos 180°C, así como también en solución acuosa en presencia o bajo ausencia de catalizadores ácidos o alcalinos. Los catalizadores ácidos, por ejemplo, los ácidos minerales o los intercambiadores de iones ácidos se pueden emplear en cantidades subestoiométricas o supraestoiométricas. En los casos donde se empleen haluros de hidrógeno, una parte más o menos grande de los radicales alquilo separados se obtienen en forma de haluros de alquilo y no de alcohol. Por lo tanto, el ácido activo como catalizador se consume. En ausencia de catalizadores se necesitan para la hidrólisis temperaturas relativamente altas, preferentemente alrededor de 120°C. Mediante separación por destilación del agua y del haluro de hidrógeno añadido, en caso dado, y por separación por filtración del catalizador sólido, los productos hidrolizados parcial o totalmente, esto es, los ácidos propan-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos 1-sustituídos de fórmula general (I), se obtienen en la forma requerida y sustancialmente libres de agua.

Los catalizadores de hidrólisis alcalina, preferentemente los hidróxidos de metal alcalino se emplean preferentemente en cantidades sustancialmente estoiométricas. En este caso los productos de hidrólisis son las correspondientes sales metálicas de los ácidos liberados durante la hidrólisis.

La hidrólisis da como resultado la transformación parcial o completa de los grupos presentes en los productos de reacción de los compuestos de vinilfosfonilo y compuestos de

fosfonilo C-H-ácidos. Adicionalmente a la transformación comprendida bajo la definición de "hidrólisis" en su sentido más estrecho del ácido carboxílico, ésteres y amidas del ácido fosfónico y ácido fosfínico a ácidos carboxílicos, ácidos fosfónicos y ácidos fosfínicos también se presenta la transformación de los grupos nitrilo a grupos carboxilo, de grupos tiofosfonilo a grupos fosfonilo y de grupos aciloxi a grupos hidroxilo.

A no ser que la transformación a sales se haya realizado ya durante la hidrólisis alcalina de los derivados orgánicos asociados, los ácidos propan-1,3-disulfónicos y ácidos fosfínicos 1-sustituídos, se transforman en sus sales por adición de bases en cantidades subestoyométricas o estoyométricas o supra-estoyométricas. De esta manera es posible neutralizar parcial o totalmente los distintos grupos ácidos por etapas o bien hasta emplear un exceso de base.

Los ácidos propan-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos se pueden reaccionar para formar sus sales tanto en combinación con la base misma, con su solución, suspensión o emulsión, preferentemente en agua o en un disolvente miscible con agua o una sustancia auxiliar a agregar a la mezcla y también con mezclas de distintas bases, y asimismo en etapas sucesivas con bases distintas.

Ejemplos de bases adecuadas para la neutralización parcial o completa o para la alquilación por encima de la neutralización son los hidróxidos de metal (entre otros, hidróxido de sodio, de potasio, de calcio, de zinc y de aluminio), los óxidos de metal (entre otros óxidos de calcio, de magnesio y de zinc), carbonatos de metal (entre otros carbonato de litio, de sodio, de potasio, de calcio, de magnesio, de zinc,

de manganeso y de hierro (II)), sales metálicas de ácidos débiles teniendo valores pks superiores a 2 (sales metálicas, preferentemente sales de metal alcalino, entre otros de ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, fenoles, difenoles, polifenoles, ácido bórico, ácido carbónico, ácido nitroso, ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido polifosfórico, ácido metafosfórico, ácido silícico y ácido sulfuroso), aminas (entre otras amoníaco, hidroxilamina, monoalquilaminas, dialquilaminas, trialquilaminas, arilaminas, alquilendiaminas, polialquilendipoliaminas, arilendiaminas, alquilarilaminas, hidroxialquilaminas, derivados de ácido aminocarboxílico y aminofenoles), hidrazinas, (hidrato de hidrazina, cetazina, tal como isopropilidencetazina o isobutilidencetazina, hidrazobenceno y pirazolidinas), hidróxidos amónicos monómeros y polímeros cuaternarios, y otras bases monovalentes o polivalentes, alifáticas o aromáticas, de cadena abierta o cíclicas, saturadas o insaturadas, en caso dado sustituidas, conteniendo nitrógeno (entre otras derivados del pirrol, pirrolidina, pirazol, pirazolidona, pirazolina, imidazol, imidazolina, imidazolidina, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, piperazina, 1,2,4-triazina, tetrazoles, indol, quinolina, isoquinolina, carbazol, acridina, fenantridina, imidazol, benzimidazol, quinolina, quinazolina, quinoxalina, fenacina, fenazona, fenantriolina, purina, oxazol, isoxazol, isotiazol, tiadiazol, benzoxazol, fenoxazina, morfolina, 1,4-tiazina, fenotiazina, triazina y melamina) y sus sales con ácidos débiles (entre otros carbonato amónico, carbaminato amónico y carbonato de guanidinium).

Los ácidos propan-1,3-difosfónicos y fosfínicos 1-sustituidos obtenidos en la forma arriba descrita y sus sales

son eminentemente adecuados para acondicionar soluciones y sus-
pensiones acuosas, especialmente aguas industriales y lodos
acuosos. Sorprendentemente son muy superiores como inhibidores
de la corrosión, que el ácido propan-1,3-difosfónico previa-
5 mente reconocido como altamente activo para evitar la corro-
sión del hierro (L. Horner, D. Schodel, Werkstoffe y Korrosion,
25, 711 -720 (1974) y así como también otros ácidos alcandi-
fosfónicos (patente US 3.297.578), así como los ácidos propan-
1,3-difosfónicos 2-sustituídos conocidos (patente US 3.743.688).
10 Su capacidad ligadora de cal es asimismo considerablemente ma-
yor que la de los ácidos 1,3-dicarboxipropan-1-fosfínicos
conocidos. Finalmente, se diferencian de los ácidos oligocar-
boxifosfónicos por una mayor estabilidad térmica. Adicional-
mente a su efecto inhibidor de la corrosión en los metales y
15 aleaciones de metales, por ejemplo, cobre, aluminio y aleacio-
nes de cobre, pero especialmente hierro y aleaciones, que con-
tienen hierro en sistemas acuosos, los ácidos propan-1,3-di-
fosfónicos y ácidos fosfínicos 1-sustituídos y sus sales, son
capaces, hasta en cantidades sub-estoyométricas, de retar-
20 dar o evitar totalmente la formación de depósitos, crecimien-
tos de cristales y el crecimiento de precipitaciones indesea-
bles y, por lo tanto, de las incrustaciones en general, y asi-
mismo para dispersar depósitos y otros sólidos y fluidificar
lodos, y otras masas cerámicas. Asimismo son adecuados, por
25 ejemplo, como aditivos a agentes de lavado y de limpieza.

Por lo tanto, la presente invención se refiere esen-
cialmente al empleo de los ácidos propan-1,3-difosfónicos y
ácidos fosfínicos 1-sustituídos y sus sales como inhibidores
de la corrosión, secuestrantes, dispersantes, inhibidores
30 de las incrustaciones, retardadores de la precipitación, des-
floculantes en soluciones y suspensiones acuosas, y como flui-

dificantes para lodos, primariamente para aquéllos de origen mineral, en medio acuoso y también como auxiliares en suspensiones de pigmentos.

5 Adicionalmente a la mayor actividad de los ácidos propan-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos 1-sustituídos según la presente invención en comparación con los ácidos fosfónicos ya propuestos para el acondicionamiento de aguas industriales, la alta estabilidad hidrolítica, también a temperatura elevada y la menor cantidad de fósforo descargada en cualquier agua residual que se acumula, resulta una ulterior ventaja de los ácidos propan-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos 1-sustituídos según la presente invención sobre los polifosfatos, que actualmente son los que más frecuentemente se usan para esta finalidad.

15 Ejemplos de sustancias, que se pueden influenciar en su comportamiento precipitativo en solución acuosa por los ácidos propan-1,3-difosfónicos 1-sustituídos según la invención son los carbonatos o los metales alcalinotérreos, magnesio, calcio, estroncio y bario, sulfatos de los metales alcalinotérreos, óxidos de magnesio y también las sales sustancialmente insolubles y óxidos o hidratos de óxido de otros iones de metal, presentes en los sistemas acuosos en cuestión de hierro, aluminio, cromo, estaño, cobre, níquel, cobalto, zinc, vanadio, etc.

25 El efecto inhibitor de la corrosión se puede aprovechar en una pluralidad de sistemas acuosos usuales, por ejemplo, para disipar o suministrar calor, o en los cuales agua de alta pureza se obtiene de agua salina, que, en caso dado, puede contener constituyentes orgánicos. Ejemplos de tales sistemas son las instalaciones enfriadas por agua con enfriamiento

30

to por agua fresca, con enfriamiento efluyente, con enfriamiento abierto o cerrado y torres de enfriamiento secas, que se operan con aguas superficiales impurificadas de mares, lagos, y ríos, o aguas de pozos. Las instalaciones para la producción de agua sustancialmente libre de sal pueden utilizar agua de mar conteniendo sal, agua salinosa o agua de río como materiales de partida y pueden funcionar, por ejemplo, de acuerdo con los principios de evaporación, electrodiálisis u osmosis inversa.

Los ácidos propan-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos 1-sustituídos según la presente invención son eficaces como inhibidores de la corrosión a temperaturas desde unos -50°C en agua de alto contenido salino hasta a temperaturas de unos 250°C en sistemas acuosos que están bajo presión.

Si bien la necesidad de evitar incrustaciones se presenta predominantemente en medios neutros hasta alcalinos, el margen de actividad de los ácidos propan-1,3-difosfónicos y fosfínicos 1-sustituídos según la presente invención y sus sales se extiende, además, por lo que se pueden emplear tanto en medio acuoso ácido, como también alcalino, sin embargo, preferentemente en valores pH desde aproximadamente 7 hasta aproximadamente 10.

Para desarrollar el efecto favorable de los compuestos de la presente invención se recomienda agregar desde unas 0,05 hasta 5000 ppm al medio acuoso a tratar, ascendiendo las concentraciones preferentes para evitar las incrustaciones desde unas 0,05 hasta 20 ppm, para evitar la corrosión desde aproximadamente 5 hasta 500 ppm y para la fluidificación de lodos desde unos 500 hasta 5000 ppm, dependiendo del efecto principal deseado y de la aplicación principal en cuestión.

Para mantener la concentración particular de sustancia activa necesaria, los ácidos propan-1,3-difosfónicos y ácidos fosfínicos 1-sustituídos o sus sales o soluciones de las mismas se pueden agregar al medio a tratar bien en porciones o en forma
5 continúa.

El empleo de los ácidos propan-1,3-difosfónicos 1-sustituídos como inhibidores de la corrosión, inhibidores de precipitación, secuestrantes, fluidificantes y dispersantes se puede efectuar también en combinación con otros agentes como
10 cidos, que sean adecuados para la aplicación en particular, tal como, por ejemplo, ácidos aminopolifosfónicos (entre otros ácido 1-aminoetano-1,1-difosfónico, ácido aminoacético-N,N-bis-metilenfosfónico, ácido nitrilo-tris-metilenfosfónico, ácido etilendiamin-tetrametilenfosfónico, ácido hexametilendiamin-tetraquis-metilenfosfónico, ácido tetrametilen-triamin-pentaquis-metilenfosfónico, ácido dimetilamino-metan-difosfónico, ácido N-metil-pirrolidón-5,5-difosfónico y otros ácidos aminofosfónicos cíclicos), ácidos carboxifosfónicos (entre
15 otros, ácido fosfonosuccínico, ácido 1-metil-1-fosfonosuccínico, ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico, ácido 1,3,5-tricarboxipentan-3-fosfónico, ácido 1-fosfonopropan-1,2,3-tricarboxílico, ácido 1-fosfonobutan-2,3,4-tricarboxílico, ácido 1,1-difosfonopropan-2,3-dicarboxílico, ácido 3-fosfonobutan-1,2,3-tricarboxílico, ácido 3,3-difosfonobutan-1,2-dicarboxílico, y otros tal y como se mencionan en la publicación alemana DOS 2.360. 797 o DOS 2.333.151), ácidos polifosfónicos (ácidos alcan-1,1-difosfónicos, ácido etan-1,2-difosfónico, ácido propan-1,3-difosfónico, ácido butan-1,4-difosfónico, ácido polivinilfosfónico, etc.), ácidos policarboxílicos (ácido poliacrílico, ácido polimaléico, ácido poliitacóico y polímeros
20 de los mismos, ácido hidroxidiacético, ácido poli- α -hidroxi-

acrílico y poliacrilaminas), ácido carbonildifosfónico, ácidos cicloalcanfosfónicos (ácido diclorometan-difosfónico, ácido 1-cloro-1-fenilmetandifosfónico, etc.), ácidos hidroxialquilfosfónicos (ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácido 1,2-dihidroxi-etan-1,1-difosfónico, ácido 2-amino-1-hidroxietan-1,1-difosfónico y otros ácidos fosfónicos, por ejemplo, del tipo descrito en la patente US 3.714.066), polioles (glicerol, trimetilolpropano, manitol, polietilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, carbohidratos, copolímeros de alcohol de polivinilo y alcohol de vinilo), polifosfatos, ortofosfatos, difosfatos, iones de zinc, iones de hierro (II), iones de manganeso (II), cromatos, silicatos, iones de sulfito, azoles orgánicos (benzotriazoles, mercaptobenzotiazoles y otros, que ya han sido mencionados en referencia con las bases que contienen nitrógeno adecuadas para la neutralización), sulfonatos (ligninsulfonato, taninsulfonatos, compuestos aromáticos sulfonados y ésteres de ácido sulfúrico) y también con los aditivos normalmente empleados para la aplicación particular en cuestión, tales como agentes humectantes, emulsificantes, inhibidores de la espuma, estabilizadores de la espuma, agentes blanqueadores, biocidas, builders, tines y formadores de complejo, etc.

La invención se ilustra por los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

100 g de éster de tetrametildietilo de ácido 1,3-difosfonbutan-3,4-dicarboxílico se mezclan con 10 g de agua y la mezcla resultante se calienta a 130°C. A esta temperatura se agrega agua, gota a gota, en la misma proporción en la que se separa por destilación junto con metanol y etanol. Después de 16 horas a 130°C sólo se separa agua pura por destilación

y la hidrólisis ha terminado. La eliminación del agua restante por destilación en vacío deja el ácido 1,3-difosfonobutan-3,4-dicarboxílico en forma de una masa vidriosa incolora, que se disuelve en agua para su mejor manipulación.

5 La titración con lejía sódica da para los grupos ácidos ($pK_3 < 3$) el peso equivalente 150 (teóricamente 153). La cantidad de los ácidos medio fuertes es dos veces más grande que la de los ácidos fuertes. El efecto secuestrador sobre el carbonato de calcio se expresa por el factor de desendurecimiento. El factor de desendurecimiento es el número de cc de
10 una solución de cloruro de calcio al 0,0155 %, que se consume por 100 cc de una solución al 1 % conteniendo soda de la sustancia activa, en este caso ácido 1,3-difosfonobutan-3,4-dicarboxílico mantenido a un pH de 13 antes de presentarse un
15 enturbiamiento.

El ácido 1,3-difosfonobutan-3,4-dicarboxílico tiene un factor de desendurecimiento de 240.

Según el así llamado "ensayo de Hampshire" se obtiene un valor de 420 mg de CaO/g para la capacidad secuestradora con respecto al calcio.
20

Ejemplo 2

105 g del éster de tetrametildietilo de ácido 1,3-difosfonobutan-3,4-dicarboxílico se mezclan con 160 g de ácido clorhídrico al 36 % y la mezcla resultante se mantiene a 105°C durante 30 horas. Durante este período el agua que se separa por destilación junto con cloruro metílico, metanol y etanol se sustituye. El agua y el ácido clorhídrico se separan por destilación a 100°C/2 Torr y el residuo se seca en vacío durante 2 días sobre pellets de NaOH. Según el espectro RMN en solución acuosa diluida han quedado sin hidrolizar 4 moles-%
25
30

de grupos de éster de metilo de ácido fosfónico o bien de éster de etilo de ácido fosfónico. El contenido en cloruro asciende a menos de un 0,5 %.

Ejemplo 3

5 97 g de éster de pentaetilo de ácido 1,3-difosfopropan-1-carboxílico se mezclan con 250 cc de ácido clorhídrico al 36 % y se mantiene durante 2 horas a 110 - 115°C. Después de 8 horas a esta temperatura se agregan en las siguientes 12 horas 10 cc/h de agua. A continuación se extraen el agua y el ácido clorhídrico en vacío hasta 120°C/2 Torr y el residuo 10 sólido se mantiene durante 2 días en vacío sobre pellets de KOH para retirar el cloruro de hidrógeno adherente. Rendimiento: 63 g.

15 Por espectroscopia RMN no se puede detectar más grupos etoxi. Bajo consideración exclusiva de los grupos fuertemente ácidos se obtiene en la titración alcalimétrica el peso equivalente de 120 (teóricamente 124).

20 El factor desendurecedor determinado en la forma expuesta en el ejemplo 1 asciende a 101. Según el "ensayo de Hampshire" se aprecia una capacidad secuestradora con respecto al calcio de 190 mg CaO/g.

Ejemplo 4

Estabilidad térmica del ácido 1-carboxi-propan-1,3-difosfónico:

25 Solución A: 1 g de ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico/kg, pH 10,0

Solución B: 1 g de ácido 1-carboxi-propan-difosfónico/kg, pH ajustado a 10,0 mediante adición de hidróxido sódico.

5 CANTIDADES DE 80 cc de estas soluciones se introducen en autoclaves de tubos de ensayo y se almacenan en un armario secador durante 24 horas a 200°C y 240°C. La descomposición de los ácidos fosfónicos se siguió por determinación del contenido en o-fosfato.

Temperatura	200°C		240°C
Solución de partida	A	B	B
ppm de PO ₄ -orto después de 24 horas	332	147	218
10 descomposición en % después de 24 horas	87,5	24,9	36,9

Ejemplo 5

15 Efecto dispersante del ácido 1-carboxi-propan-1,3-difosfónico sobre óxido de hierro.

15 5 cc de solución de FeCl₃ (5 g de FeCl₃/100 cc) y 10 cc de solución de Na₂CO₃ (10 g de Na₂CO₃/100 cc) se agregan sucesivamente bajo adición a 1000 cc de agua totalmente desalada en una copa de vidrio conteniendo la sustancia de ensayo en particular. Las mezclas se pasan inmediatamente a un recipiente de sedimentación de Imhoff y a intervalos diferentes 20 se determina la altura del precipitado de Fe(OH)₃ que se forma.

Los resultados se indican en la tabla a continuación:

Ejemplo 6

Efecto de Threshold del ácido 1-carboxipropan-1,3-difosfónico sobre la estabilización de fosfato de calcio.

5 cc de solución de CaCl_2 (1 cc = 10 mg de CaO) y
5 5 cc de solución al 10 % de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ se agrega sucesivamente bajo agitación a 1000 cc de agua totalmente desalada en una copa de vidrio de 2 litros de capacidad conteniendo la sustancia de ensayo en particular. Las mezclas se trasladan inmediatamente a un recipiente de sedimentación de Imhoff y
10 a distintos intervalos se determina la altura en cc de los depósitos de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ formados. Los resultados se indican en la tabla a continuación:

		Minutos							
		10	20	30	40	50	60	70	80
Sin aditivo		25	37	36	35	34	34	34	33
A	1 ppm	0	27	32	31	30	30	29	29
	5 ppm	0	0	0	0	0	0	0,2	0,2
	10 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0
	30 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0
D	1 ppm	12	48	46	44	42	40	39	39
	5 ppm	5	37	38	38	37	36	35	35
	10 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0
	30 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0
E	1 ppm	0	13	25	30	30	30	30	29
	5 ppm	0	18	27	30	30	30	30	30
	10 ppm	0	25	30	33	32	32	32	30
	30 ppm	0	46	44	40	40	40	38	38

A y D como en el ejemplo 5

E = ácido propan-1,3-difosfónico

90	100	110	120	150	180	Horas		24
						5	6	
32	32	31	31	29	29	27	25	17
29	27	27	27	25	25	25	22	13
0,2	1	3	5	13	22	22	19	15
0	0	0	0	0	0	0	7	16
0	0	0	0	0	0	0	0	0
38	38	37	35	33	33	26	23	13
34	34	33	33	33	33	30	28	15
0	0	0	0	0	0	0	12	9
0	0	0	0	0	0	0	0	0
28	28	28	28	28	27	24	22	13
30	30	30	30	28	28	25	23	13
30	30	30	30	29	28	25	23	13
38	38	37	36	34	32	27	23	13

		Minutos						
		10	20	30	40	50	60	70
Sin aditivo		1	10	60	60	58	56	55
A	1 ppm	0	0	0	0	0	0	0
	5 ppm	0	0	0	0	0	0	0
	10 ppm	0	0	0	0	0	0	0
	30 ppm	0	0	0	0	0	0	0
C	5 ppm	1	17	50	52	50	50	50
	10 ppm	0	0	2	20	55	54	54
	30 ppm	0	0	0	0	0	0	0
D	5 ppm	0	0	8	80	68	62	60
	10 ppm	0	0	0	0,2	0,8	3	35
	30 ppm	0	0	0	0	0	0	0

Las cifras indican la cantidad de depósito de hidróxido de hierro en cc.

A = ácido 1-carboxipropan-1,3-difosfónico

C = ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico (comparación)

D = ácido poliacrílico (Polystabil S 170^(R), un producto de Stockhausen) (comparación).

Ejemplo 7

Efecto de Threshold del ácido 1-carboxi-propan-1,3-difosfónico en la estabilización de carbonato de calcio:

5 A soluciones de CaCl_2 con 5° de dureza alemana o bien 30° de dureza alemana, así como concentraciones inhibitoras de 1, 10 y 25 ppm, se le agregan bajo agitación las cantidades estoquiométricas de sosa necesarias para la formación de CaCO_3 . Después de un tiempo de reposo de 24 horas en matraces de Erlenmeyer de 500 cc de capacidad se determina la dureza 10 que queda en la solución después de filtrar a través de filtros de membrana con Titriplex B.

La tabla a continuación indica el calcio que quedó en la solución como porcentaje de la concentración inicial

15 Solución de partida	5° de dureza alemana			30° de dureza alemana					
	20°C			70°C					
20 Inhibidor concentración ppm	1	10	25	1	10	25	1	10	25
% de Ca en la solución									
A	100	100	97	40	82	72	2	25	20
D	100	100	100	20	86	100	2	15	29

(A y D como en el ejemplo 5)

Ejemplo 8

Influenciación de la formación de incrustaciones a 70°C.

Un calentador por inmersión decapado con HCl se suspende en una copa de vidrio de litros de capacidad llena con agua de la red de Leverkusen y el agua se calienta durante 12 horas a 70°C. Después de interrumpir el ensayo se volvió a decapar con HCl y en la solución de decapado se determinó el calcio como medida para la formación de incrustaciones.

Datos analíticos del agua de la red:

10	dureza total	15°d
	dureza de carbonato	10°d
	cloruro	190 mg/kg
	sulfato (SO ₄)	100 mg/kg
	total de iones	770 mg/kg

15	Producto empleado	ppm	mg de Ca/calentador por inmersión	Observaciones
	100 %			
20	Agua de la red, sin aditivo		43,2	enturbiamiento después de 12 horas
25	C	0,5	2,13	ligero enturbiamiento después de 12 horas
		2,5	0,66	solución clara después de 12 horas
30	A	0,5	9,4	algún enturbiamiento después de 12 horas
		2,5	1,24	algún enturbiamiento después de 12 horas

A y C como en el ejemplo 5.

Ejemplo 9

Influenciación de la formación de incrustaciones a 70°C en agua de mar.

5 Un calentador por inmersión decapado con HCl se suspendió en una copa de vidrio de 5 litros de capacidad llena con agua de mar artificial según DIN 50900 y el agua se calentó a continuación durante 12 horas a 70°C. Una vez terminado el ensayo se volvió a decapar con HCl y en la solución de decapado se determinó el calcio como medida para la formación de incrustaciones.

Producto empleado 100 %	ppm	mg de Ca/ca- lentador por inmersión	Observaciones	
15 Agua sa- lada ar- tificial sin adi- tivo		100	Después de 12 h fuerte enturbiamiento, precipitación de copos bastos	
20 A	0,5	8,3	poco enturbiamiento	
	2,5	7,4	muy enturbiado	
	C	0,5	14,9	ligero enturbiamiento después de 12 h
25		2,5	9,6	ligero enturbiamiento después de 12 h
	D	5	98	Enturbiamiento coloidal
		25	13,4	enturbiamiento coloidal

A, C, D como en el ejemplo 5

Ejemplo 10

Inhibición de la corrosión en acero al carbono St 35.

5 En cada caso 4 anillos de tubo de acero decapados con HCl de acero St 35 se sujetaron en un agitador de material sintético y se movieron en agua de la red de Leverkusen a temperatura ambiente con una velocidad de 0,6 m/s. La concentración de la sustancia activa ascendió a 50, 100 y 300 ppm respectivamente.

Datos analíticos del agua:

10	Dureza total	15°d
	Dureza de carbonato	10°d
	cloruro	190 mg/kg
	sulfato (SO ₄):	100 mg/kg
	Total de iones	770 mg/kg

15 Después de 4 días de duración del ensayo, se volvieron a decapar los anillos de tubo y se determinó la pérdida en peso. Durante el ensayo, el valor pH se ajustó en aproximadamente 7 con H₂SO₄.

Producto empleado ppm	Valor de corrosión g/m ² .d	
Sin aditivo	21,06	
5 A	50	0,59
	100	0,57
	300	1,82
C	50	2,26
	100	1,60
	300	5,84
10 F	50	2,37
	100	1,94
	300	6,24

A y C como en el ejemplo 5

F = ácido policarboxílico (Belgard EV^(R)), un producto de Ciba-Geigy).

15 Ejemplo 11

Inhibición de la corrosión en acero al carbono St 35.

20 4 anillos de tubo de acero decapados con HCl de acero St 35 se sujetaron en un agitador de material sintético y se movieron en agua de la red de Leverkusen a temperatura ambiente con una velocidad de 0,6 m/s. La concentración de la sustancia activa ascendió, en cada caso, a 10, 25 y 50 ppm respectivamente.

Datos analíticos del agua:

25 Dureza total	15 ^o d
Dureza de carbonato	10 ^o d
cloruro	190 mg/kg
sulfato (SO ₄)	100 mg/kg
Total de iones	770 mg/kg

Después de 4 días de ensayo los anillos de tubo se volvieron a decapar y se determinó la pérdida en peso. Durante el ensayo el valor pH se ajustó a aproximadamente 7 con H_2SO_4 .

5 Significado de los símbolos de los inhibidores:

A, C como en el ejemplo 5

B = ácido 1,2-dicarboxibutan-2,4-difosfónico

G = ácido 1-fosfonopropan-3,3-dicarboxílico

H = ácido 2-metilpropan-1,3-difosfónico

10 J = ácido etan-1,2-difosfónico

K = ácido 3,3-dicarboxipentan-1,5-difosfónico

Resultados:

Inhibidor	Concentración ppm	Grado de corrosión $g/cm^2 \cdot d \hat{=} mm$ por año
15 Sin aditivo		21,06 $\hat{=} 1,04$
A	10	9,45 $\hat{=} 0,47$
	25	1,34 $\hat{=} 0,07$
	50	0,59 $\hat{=} 0,03$
20 B	10	2,80 $\hat{=} 0,14$
	25	1,12 $\hat{=} 0,06$
	50	0,98 $\hat{=} 0,05$
C	10	13,06 $\hat{=} 0,64$
	25	1,89 $\hat{=} 0,09$
	50	2,26 $\hat{=} 0,11$
25 G	10	16,59 $\hat{=} 0,82$
	25	12,64 $\hat{=} 0,62$
	50	6,77 $\hat{=} 0,33$

Inhibidor	Concentración ppm	Grado de corrosión g/cm ² .d = mm por año	
5 H	10	11,19	± 0,55
	25	1,38	± 0,07
	50	1,56	± 0,08
J	10	13,98	± 0,69
	25	1,48	± 0,07
	50	1,27	± 0,06
10 K	10	15,27	± 0,75
	25	11,95	± 0,59
	50	3,16	± 0,16

Ejemplo 12

Inhibición de la corrosión de acero al carbono St 35.

Realización del ensayo como en el ejemplo 11.

15 (Significado de A, C como en el ejemplo 11).

Producto empleado (ppm)			Grado de corrosión g/m ² .d ± mm por año	
C	A	L		
	Sin aditivo		21,06	± 1,04
20	10		13,06	± 0,64
	25		1,89	± 0,09
	50		2,26	± 0,11
	10	1	12,62	± 0,62
	10		9,45	± 0,47
25	25		1,34	± 0,07
	50		0,59	± 0,03

Producto empleado (ppm)			Grado de corrosión g/m ² .d $\hat{=}$ mm por año	
C	A	L		
	5		10,12	$\hat{=}$ 0,50
5	5	1	3,09	$\hat{=}$ 0,15
	10		1,48	$\hat{=}$ 0,07
	10	1	1,40	$\hat{=}$ 0,07
	2	1	4,17	$\hat{=}$ 0,21
	5		2,08	$\hat{=}$ 0,10
10	25		0,99	$\hat{=}$ 0,05
	5	2	1,04	$\hat{=}$ 0,05

L = 2-(Σ -aminopentil)-benzimidazol.

Ejemplo 13

15 Inhibición de la corrosión de acero al carbono St 35 en combinaciones de ácido 1-carboxipropan-1,3-difosfónico y ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico.

Realización del ensayo como en el ejemplo 11
(significado de A, C y L como en los ejemplos 11 y 12).

Inhibidor	Concentración (ppm)	Grado de corrosión g/m ² .d $\hat{=}$ mm por año	
Sin aditivo		21,06	$\hat{=}$ 1,04
C	10	13,06	$\hat{=}$ 0,64
5 A	10	9,45	$\hat{=}$ 0,47
C	5	10,12	$\hat{=}$ 0,50
A	5		
C	10	1,48	$\hat{=}$ 0,07
A	10		
10 C	10	2,08	$\hat{=}$ 0,10
A	5		
C	5		
A	5	3,08	$\hat{=}$ 0,15
L	1		
15 C	10		
A	10	1,40	$\hat{=}$ 0,07
L	1		

Ejemplo 14

20 Inhibición de la corrosión de acero al carbono St 35 por la combinación de ácido 1,2-dicarboxibutan-2,4-difosfónico y ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico.

Realización del ensayo como en el ejemplo 11

(Significado de B, C y L como en los ejemplos 11 y 12).

Inhibidor	Concentración (ppm)	Grado de corrosión g/m ² .d $\hat{=}$ mm por año	
Sin aditivo		21,06	$\hat{=}$ 1,04
5 C	10	13,06	$\hat{=}$ 0,64
B	10	2,80	$\hat{=}$ 0,14
C	5	4,14	$\hat{=}$ 0,20
B	5		
10 C	10	2,40	$\hat{=}$ 0,12
B	10		
C	10	2,85	$\hat{=}$ 0,14
B	5		
C	5		
B	5	4,17	$\hat{=}$ 0,21
15 L	1		
C	10		
B	10	2,34	$\hat{=}$ 0,12
	1		

Ejemplo 15

20 Sinergismo en la inhibición de la corrosión de acero al carbono St 35.

Realización del ensayo como en el ejemplo 11

(Significados de B, C, L como en los ejemplo 11 y 12)

Inhibidor	Concentración (ppm)	Grado de corrosión $\text{g/m}^2 \cdot \text{d} = \text{mm por año}$	
Sin aditivo		21,06	= 1,04
Mezcla H	20	2,55	= 0,13

5 La mezcla tiene la siguiente composición:

- 20 % de C
- 10 % de B
- 10 % de ácido fosfórico
- 5 % de zinc (como óxido de zinc)
- 10 5 % de L
- 50 % de agua.

Ejemplo 16

Inhibición de la corrosión de CuNi 10 Fe y CuNi 30 Fe en agua de mar.

15 2 muestras, cada una de material CuNi 10 Fe y CuNi 30 Fe se hirvieron durante 24 horas en agua de mar artificial según DIN 50900, conteniendo aditivos de 5 y 25 ppm de A, C y F (significados como en el ejemplo 10). En cada caso, las soluciones se cambiaron después de 6 días.

20 El pH de todas las soluciones se determinó antes y después de cada período de ensayo.

En estos ensayos las muestras se limpiaron sólo en un grado tal, que los revestimientos de óxidos formados (capas pasivas) se mantuviesen sobre las muestras.

25 Mediante esta medida se incluye en la comprobación la agresividad de los aditivos sobre las superficies ya solicitadas. Al final de los ensayos se obtuvieron a través de todos los períodos velocidades de corrosión lineales (mm/año)

que se muestran en la tabla a continuación:

Solución	CuNi 10 Fe	CuNi 30 Fe
Agua de mar	0,002 mm/año	0
+ 5 ppm C	0,006	0,002
5 + 5 ppm A	0,003	< 0,001
+ 5 ppm F	0,009	0,005
+ 25 ppm C	0,005	0,002
+ 25 ppm A	0,007	0,003
+ 25 ppm F	0,012	0,008

10 La tabla a continuación muestra los cambios en peso (en g) de las muestras durante períodos de 4 ensayos:

Solución					
<u>Material CuNi 10 Fe</u>					
15	Agua de mar	-0,0005	-0,004	-0,0001	-0,0001
	+ 5 ppm C	-0,0019	+0,0018	-0,0029	-0,0012
	+ 5 ppm A	-0,0026	+0,0024	-0,0015	-0,0003
	+ 5 ppm F	-0,0033	+0,0002	-0,0021	-0,0006
	+ 25 ppm C	-0,0026	+0,0010	-0,0014	-0,0003
	+ 25 ppm A	-0,0030	+0,0002	-0,0010	-0,0003
20	+25 ppm F	0,0042	-0,0020	-0,0009	-0,0003
<u>Material CuNi 30 Fe</u>					
	agua de mar	0,0004	0,0006	0,0007	0,0008
	+ 5 ppm C	0,0012	+0,0009	0,0006	0,0004
	+ 5 ppm A	0,0018	+0,0027	0,0007	0,0006
25	+ 5 ppm F	0,0022	+0,0005	0,0009	0,0008
	+ 25 ppm C	0,0018	+0,0014	0,0005	0,0003
	+ 25 ppm A	0,0024	+0,0016	0,0006	0,0005
	+ 25 ppm F	0,0044	+0,0005	0,0002	0,0008

Los resultados de los ensayos permiten apreciar que,

a pesar de que la adición de A, C y F, aumenta la pérdida en peso, referido a la superficie en relación con el agua de mar sin adición alguna, las proporciones de erosión son, sin embargo, tan pequeñas, que se pueden considerar aceptables.

5 El ácido l-carboxipropano-1,3-dicarboxílico se caracteriza por la rápida formación de una capa protectora y mínima corrosión. Esta corrosión mínima en relación con los materiales arriba mencionados, es de considerable ventaja para el uso de este ácido como agente secuestrador y dispersante en las instalaciones accionadas con agua de mar.

10

Ejemplo 17

Los fluidificantes a-c se agregan a una mezcla de arcilla azul (Kaerlicher Blauton-blue clay) que es una arcilla particularmente difícil de fluidificar, y 400 g de agua.

15

a) Solución acuosa al 25 % de ácido amino-tris-metilenfosfónico, sal de Na_5 y $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, proporción en peso 1:7 (según la publicación alemana DAS 1,542.202)

20

b) Solución acuosa al 25 % de ácido l-hidroximetan-1,1-difosfónico, sal de Na_4 , y $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, proporción en peso 1:7 (según la publicación alemana DAS 1 154 028)

25

c) Solución acuosa al 25 % de ácido 1,3-difosfonbutan-3,4-dicarboxílico, sal de Na_6 y $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, proporción en peso 1:7 (según la presente invención).

El efecto fluidificador se determinó en un discosímetro de Lehmann, diámetro del orificio 3,2 mm. mediante medición del tiempo de salida de 100 cc. de dispersión después de haber reposado durante 0,5, 10 y 20 minutos. Se comprobaron las mezclas que no formaron ninguna piel perturbadora

en la superficie de la dispersión durante el período de medición de 20 minutos. La adición máxima fué de 15 cc de fluidificante.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

	Fluidificador	cc	Tiempo de reposo (minutos)	Tiempo de salida (segundos)
5	a)	11	0	15
			5	25
			10	34
			20	73
10		13	0	14
			5	23
			10	31
			20	60
15		15	0	14
			5	22
			10	28
			20	41
20	b)	15	0	14
			5	22
			10	36
			20	68
25	c)	8	0	15
			5	24
			10	31
			20	60

Fluidificador	cc	Tiempo de reposo (minutos)	Tiempo de salida (segundos)
	10	0	14
		5	21
		10	28
		20	40

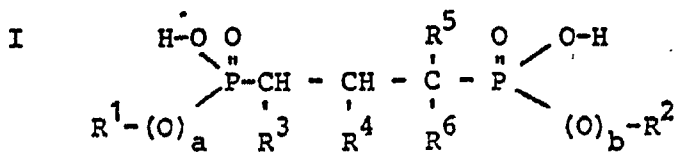
5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

10

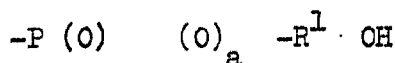
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de ácidos propan-1,3-di-fósforicos (-fosfinicos), de fórmula general:

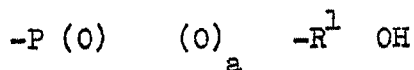


5 donde R¹ y R², independientes entre sí, significan cuando a ó b es 1, hidrógeno, o cuando a ó b es 0 significan un radical alquilo en caso dado sustituido con 1 a 8 átomos de carbono o un resto fenilo, en caso dado sustituido, R³ significa hidrógeno, un radical alquilo en caso dado sustituido con 1 a 4 átomos de

10 carbono, un radical fenilo, en caso dado sustituido, un átomo de halógeno del grupo compuesto de fluor, cloro o bromo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi conteniendo 1 - 8 átomos de carbono, un grupo carboxílico o un grupo de fórmula:



15 R⁴ significa hidrógeno, un resto alquilo con 1 - 4 átomos de carbono, un radical alqueno con hasta 3 átomos de carbono, un radical fenilo en caso dado sustituido, un grupo carboxilo, un átomo de fluor o cloro, o un grupo de fórmula:



20 ó R³ y R⁴, juntos, forman un puente de anillo con 3 a 5 grupos metileno, R⁵ significa hidrógeno, un radical alquilo en caso dado sustituido con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo carboximetilo o carboxietilo, en caso dado sustituido por un grupo metilo,

un grupo succinilo o un grupo con la estructura:

$\text{CHR}^4 - \text{CHR}^3 - \text{P}(\text{O}) (\text{O})_a - \text{R}^1 \text{OH}$, o la estructura:

$\text{CH}_2 - \text{P}(\text{O}) (\text{O})_a - \text{R}^1 \text{OH}$, R^6 significa un radical fenilo, en

caso dado sustituido, un grupo carboxilo o un grupo de la estruc-

5 tura: $-\text{P}(\text{O}) (\text{O})_b - \text{R}^2 \text{OH}$, y a y b, independientes entre sí, sig-

nifican los números 0 ó 1, caracterizado porque compuestos vi-

nilfosfónicos se hacen reaccionar en presencia de catalizado-

res alcalinos con compuestos fosfonilicos activados y porque

los alquil esterres obtenidos de esta forma de los ácidos propan-

10 1,3-di-fosfonicos (-fosfinicos) se transforman por hidrólisis en

los ácidos propan-1,3-di-fosfónicos (-fosfinicos) libres.

2.- Procedimiento para la obtención de ácidos propan

-1,3-di-fosfónicos (-fosfinicos), tal y como queda sustancial-

mente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 48 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 MAYO 1978
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. DE GÓMEZ GARCÍA Y PONS
P. F. Firmado: Juan M. [Signature]

C