

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	21	22	NUMERO 458952	10	A1
FECHA DE PRESENTACION							

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	701.785		1.7.76		EE.UU.
	711.010		2.8.76		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
----	---------------------	----	-----------------------------	----	-----------------------------------

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA PRODUCIR ACIDOS CARBOXILICOS ALIFATICOS SUSTITUI DOS CON EL GRUPO FOSFINICO"	

71	SOLICITANTE (S)	(Nº 93578 Case 3017)
NALCO CHEMICAL COMPANY		

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
2901 Butterfield Road, Oak Brook, Illinois, Estados Unidos de América	

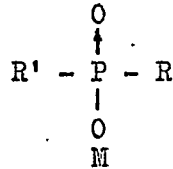
72	INVENTOR (ES)
Joseph Matt y Manuel Slovinsky	

73	TITULAR (ES)
----	--------------

74	REPRESENTANTE	(P.- 65.721)
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 Esta invención se refiere a ácidos carboxílicos
alifáticos sustituidos con un grupo fosfínico, de la fórmula:
la:

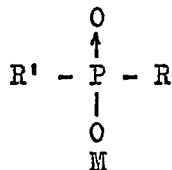
5 Formula I



10 donde R es un grupo de ácido carboxílico alifático saturado
o su grupo sal de no más que 18 átomos de carbono en longitud
de cadena, habiéndose derivado dicho grupo de ácido carboxílico
alifático o sal de un ácido carboxílico alifático olefínico
soluble en agua o sal del mismo, estando unido el grupo ácido
carboxílico alifático al átomo de fósforo en un
15 átomo de carbono que era originalmente un átomo de carbono
olefínico. R' es H ó R. M es H, amonio, metal o amino. R y
R' son preferiblemente grupos de ácido dicarboxílico alifático
saturado o sales de los mismos.

20 La presente invención proporciona un método de
producción de ácidos carboxílicos alifáticos sustituidos
con un grupo fosfínico, de la fórmula:

25 Formula I

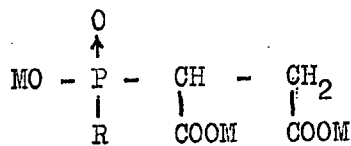


30 donde R es un grupo de ácido carboxílico alifático saturado
o su sal de no más que 18 átomos de carbono en longitud de
cadena, habiéndose derivado dicho grupo de ácido carboxílico
alifático de un ácido carboxílico alifático olefínico so-

1 luble en agua o sal del mismo, estando unido el grupo de
 ácido carboxílico alifático al átomo de fósforo en un áto-
 mo de carbono que era originalmente un átomo de carbono olefi-
 nico; R' es H ó R, y M es H, amonio, metal o amino; que com-
 5 prende hacer reaccionar de 1 a 3 moles de un ácido carboxíli-
 co alifático olefínico soluble en agua o su sal que contiene
 no más de 18 átomos de carbono con ácido hipofosforoso o sus
 sales solubles en agua en un medio acuoso en presencia de un
 catalizador de radical libre sustancialmente soluble en agua.

10 La presente invención proporciona también un mé-
 todo de producción de ácidos carboxílicos alifáticos susti-
 tuidos con un grupo fosfínico, de la fórmula:

Formula II

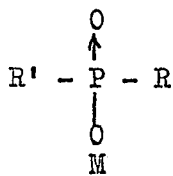


15 donde R es H ó $\begin{array}{l} -\text{CH}-\text{COOM} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{COOM} \end{array}$ y M es H, metal alcalino, amonio o

20 amino, que comprende hacer reaccionar de 1 a 3 moles de áci-
 do maleico o sus sales solubles en agua con ácido hipofosfo-
 roso o sus sales solubles en agua en un medio acuoso en pre-
 sencia de un catalizador de radical libre de tipo persulfato
 soluble en agua a una temperatura de aproximadamente 60°C
 durante 4 a 8 horas.

25 La presente invención proporciona adicionalmente
 ácidos carboxílicos alifáticos sustituidos con un grupo fos-
 fínico, de la fórmula:

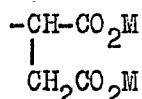
Formula I



donde R es un ácido carboxílico alifático saturado o su grupo sal de no más que 18 átomos de carbono en longitud de cadena, habiéndose derivado dicho grupo de ácido carboxílico alifático de un ácido carboxílico alifático olefínico soluble en agua o sal del mismo, estando unido el grupo de ácido carboxílico alifático al átomo de fósforo en un átomo de carbono que era originalmente un átomo de carbono olefínico; R' es H ó R, y M es H, amonio, metal alcalino o amino.

La presente invención además proporciona también un método de tratamiento de aguas que contienen dureza para prevenir la formación de incrustaciones, que comprende añadir a las mismas al menos unas pocas partes por millón de un ácido succínico sustituido.

En composiciones preferidas de la invención, R es:



En la preparación de compuestos correspondientes a la Fórmula II, se utiliza ácido maleico o sus sales solubles en agua como el ácido carboxílico alifático monoolefínico de partida, y el catalizador de radical libre es un persulfato soluble en agua.

Las condiciones de reacción de la invención son suaves, y los tiempos de reacción no son excesivos.

Las composiciones que se muestran en la Fórmula II cuando se preparan por las técnicas de la presente inven-

1 ción son útiles inhibidores de la formación de incrustacio-
nes y formadores de quelatos. Dichas composiciones son úti-
les para tratar una diversidad de aguas industriales en las
que las incrustaciones y la dureza constituyen un problema.
5 Los análogos superiores son útiles como inhibidores de co-
rrusión para aceites lubricantes.

La composición de la Fórmula II es capaz de ope-
rar sobre aguas que contienen dureza en tal proporción que
una cantidad tan pequeña como unas pocas partes por millón
10 evitará eficazmente la precipitación del calcio o modifica-
rá la naturaleza de los precipitados que contienen calcio
de tal modo que aquéllos se hacen sustancialmente no adhe-
rentes a las superficies metálicas del tipo encontrado en
torres de refrigeración, calderas, cambiadores de calor, y
15 similares. Si bien las composiciones de la invención ope-
ran a una dosificación baja, aquéllas son también capaces
de actuar para combinarse estequiométricamente con los iones
formadores de la dureza del agua para hacer que éstas se
vuelvan no formadoras de incrustaciones.

20 Puede utilizarse una gran diversidad de ácidos co-
mo materiales de partida. Un material preferido es el ácido
maleico que, como en el caso de los otros ácidos, puede em-
plearse como el ácido libre o en la forma de sal soluble en
agua, p.ej. de metal alcalino, sal amónica, o sal de amina
25 terciaria. Además del ácido maleico, pueden utilizarse áci-
dos tales como los ácidos acrílico, metacrílico, citracóni-
co, fumárico, oleico, linoleico, linolénico o oleico polime-
rizado con álcalis, y otros ácidos olefínicos. Los resulta-
dos mejores se obtienen cuando los ácidos de partida son áci-
30 dos dicarboxílicos monoolefínicos y contienen menos de 6 áto

1 mos de carbono. Los ácidos superiores tales como el oleico
tienen que convertirse al menos parcialmente en una forma so-
luble en agua tal como sus sales de metal alcalino o jabones
antes de ser utilizados en la reacción. Los ácidos de mayor
5 peso molecular pueden utilizarse en la forma de emulsiones
acuosas.

Los Hipofosfitos

Pueden utilizarse bien sea ácido hipofosforoso, hi-
pofosfitos de metal alcalino u otros hipofosfitos solubles
10 con tal que los mismos sean solubles en agua. Con mucho, el
material más preferido es el hipofosfito de sodio, que es
el más reactivo y que al mismo tiempo, sin embargo, es re-
lativamente poco costoso y es fácilmente asequible comercial-
mente.

Los Catalizadores de Radical Libre

Los catalizadores más preferidos son los persulfato-
tos solubles en agua, particularmente el persulfato de amo-
nio. Es posible utilizar otros catalizadores de radical li-
bre tales como los bien conocidos peróxidos e hidroperóxidos
20 inorgánicos. Son útiles también los denominados catalizado-
res Vazo, así como ciertos bisulfitos y análogos. En todo
caso, es necesario que el catalizador sea algo soluble en
agua. El catalizador particular utilizado debe seleccionarse
de tal modo que el mismo minimice la polimerización del
25 ácido carboxílico monoolefínico utilizado. En el caso de es-
pecies químicas más reactivas tales como ácido acrílico, de-
be tenerse cuidado, debido a que durante el curso de la reac-
ción se forma una cierta cantidad de poli(ácido acrílico)
que tiene que separarse del medio de reacción. En el caso
30 del ácido oleico, el cual se polimeriza sólo con dificultad,

1 la selección del catalizador es menos crítica.

Las Condiciones de Reacción

5 El ácido carboxílico monoolefínico se combina con el ácido hipofosforoso o sus sales para proporcionar una proporción molar comprendida entre 1 y 3:1. Cuando los ácidos dicarboxílicos alifáticos sustituidos con un grupo fosfínico disustituido son el producto deseado, entonces la relación está comprendida dentro del intervalo de 2 a 3:1. En la mayoría de los casos, se obtienen resultados excelentes cuando la relación está comprendida en el intervalo de 2 a 2,4:1. Si bien pueden utilizarse excesos, se obtiene poca ventaja de ello.

10 La cantidad de sustancias reaccionantes disuelta en el agua puede variar. En la práctica comercial, se pueden emplear soluciones que tengan concentraciones que van desde 20% hasta la solubilidad de saturación o más de las sustancias reaccionantes, aunque soluciones que tienen concentraciones comprendidas dentro del intervalo de 5-10% pueden emplearse y permiten todavía que se obtengan productos satisfactorios.

15 La cantidad del catalizador está comprendida entre tan poco como 0,01% y tanto como 10% basado en el peso de las sustancias reaccionantes.

20 Preferiblemente, la cantidad de catalizador está comprendida entre 2,5 y 8% en peso, basado en las sustancias reaccionantes.

25 La reacción puede conducirse dentro de un amplio intervalo de temperaturas, utilizando bien sea técnicas de presión o de vacío. En el caso de los productos de reacción del anhídrido maleico, temperaturas que van desde 50 a 70°C

30

1 reacción para ensayar las muestras y los datos de clasificación por valoración del valor M se presentan en la Tabla I.

5 Se hicieron preparaciones iniciales del aducto 2:1 de ácido maleico con hipofosfito de sodio, utilizando seis adiciones de catalizador sólido, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, en el transcurso de cuatro horas. Se prepararon asimismo dos operaciones de un galón (3,785 litros), utilizando este procedimiento. Se encontró que la adición continua de una solución acuosa al 30% aproximadamente de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ a la mezcla de reacción
10 en el transcurso de cuatro horas daba productos de igual actividad que los obtenidos con adición de catalizador sólido. Todas las preparaciones subsiguientes se realizaron empleando catalizador en solución.

15 Se llevó a cabo un estudio de las variables que podrían afectar la actividad del producto, como se muestra por la valoración del valor M. Las reacciones iniciales se llevaron a cabo a 60°C. A temperaturas inferiores a 60°C, las sustancias reaccionantes no se disuelven por completo y podría resultar una mezcla de reacción heterogénea. A temperaturas superiores a 60°C, resultan productos de menor actividad. La concentración de sustancias reaccionantes utilizada
20 en la preparación inicial de aducto 2:1 dió una solución al 43-44% de producto (suponiendo reacción completa). A la temperatura de reacción de 60°C, un ligero aumento en la concentración de las sustancias reaccionantes (10%) dió como
25 resultado una disolución incompleta de las sustancias reaccionantes. Debido a esto, no se realizó cambio alguno en la concentración de sustancias reaccionantes en las últimas preparaciones.

30 La variable que tenía el mayor efecto sobre la ac-

1 tividad era la cantidad de catalizador utilizada en la reac-
 ción. Las primeras preparaciones se realizaron empleando 5%
 de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ basado en las sustancias reaccionantes. Cuando
 se utilizó la mitad de esta cantidad de catalizador, se acu-
 5 só una pérdida notable de actividad, como se muestra en la
 tabla siguiente. Al aumentar la proporción de catalizador a
 7,5% se obtuvo un producto de mayor actividad que el obteni-
 do con 5% de catalizador.

TABLA I

10	<u>Preparaciones</u>	<u>% de Catalizador</u>	<u>M para 6,7 ppm</u> <u>Actividad</u>
	1	5	370
	2	2,5	320
	3	7,5	378
15	4	5	378
	5	2,5	350
	6	7,5	386

Se examinó el tiempo de reacción total en lo refe-
 rente a su efecto sobre la actividad. En las primeras prepa-
 20 raciones, el tiempo de reacción total fue de seis horas, con
 cuatro horas para la adición del catalizador y dos horas de
 calentamiento posterior. Cuando el calentamiento se llevó a
 cabo durante cuatro horas después de la adición de 5% de ca-
 talizador, la actividad pareció mejorar, aunque la cantidad
 25 de cambio fue sólo ligeramente mayor que el error experimen-
 tal en la valoración (en la Tabla II siguiente). Después de
 la adición posterior de catalizador (2,5% en moles, para lle-
 gar así al 7,5% total) al cabo de seis horas de reacción y
 el calentamiento posterior durante dos horas más, se produ-
 30 jo un aumento claro en la actividad (valores de la Tabla II).

1

TABLA II

	<u>Preparaciones</u>	<u>Tiempo de reac- ción en horas</u>	<u>M para 6,7 ppm Activo</u>
	7		
5	(5% de catalizador)	6	374
	7A	7	382
	7B	8	390
	8		
	(5% + 2,5%)		
10	(Adición incremental de catalizador)	6	375
	9	7	>400
	9A	8	>400

15

En este experimento, los efectos combinados del catalizador adicional y el tiempo de reacción adicional dieron un aumento de actividad. Cuando se aumentó el nivel de catalizador a 7,5% añadido continuamente, seguido por 2-5% más después de seis horas y un calentamiento adicional de dos horas, la actividad no mejoró significativamente con el catalizador adicional y el tiempo de calentamiento adicional (M = 308, 5 horas; M = 312, 8 horas).

20

25

El tiempo de adición del catalizador pareció tener poco efecto sobre la actividad del producto resultante, como se muestra en la tabla que sigue. No obstante, dado que la reacción es moderadamente exotérmica, una adición demasiado rápida del catalizador puede hacer que resulte difícil controlar la temperatura de reacción a 60°C en un reactor de escala industrial. Una vez en escala de laboratorio, las temperaturas pudieron controlarse fácilmente con un enfriamiento suave, incluso cuando el catalizador se añadió todo de

30

1 una vez. Se seleccionó un tiempo de adición del catalizador de cuatro horas como tiempo conveniente para uso en reacciones en mayor escala, aunque probablemente podrían utilizarse tiempos mayores aún, si fuera necesario.

5

TABLA III

<u>Preparaciones</u>	<u>Tiempo de adición del catalizador, en horas</u>	<u>Valor M 2,2 ppm, 6 horas de reacción</u>
10	1	300
11	2	296
10	3	296
13	4	300
14	0	390 (6,7 ppm) \approx 290

La mayoría de las preparaciones de aducto 2:1 se hicieron utilizando 5 a 10% de exceso de ácido maleico para conseguir que la reacción fuese completa; las relaciones molares reales fueron 2,1:1 ó 2,2:1. Se observó el efecto del exceso de ácido maleico en una serie de experimentos en los que se utilizaron las condiciones de reacción básicas, esto es, se añadió 7,5% de catalizador en el transcurso de 4 horas a 60°C y se calentó luego de 3 a 4 horas más. (Véase tabla siguiente). Se observó un ligero incremento de actividad a medida que se aumentó el exceso de ácido maleico desde 2% a 5% y a 10% de exceso, aunque la cantidad de incremento fue sólo ligeramente mayor que el error experimental de la valoración del valor M. Sobre la base de estos experimentos, un 5% de exceso de ácido maleico daría la misma actividad que 10% de exceso y sería ligeramente menos costoso. En estos experimentos, la prolongación del tiempo de calentamiento desde dos horas a tres o cuatro horas después de la adición del catalizador daba solamente una ligera mejora aparente en el va-

15

20

25

30

1 lor M, la cual estaba todavía dentro del error experimental de la valoración.

TABLA IV

5	<u>Preparación</u>	<u>Preparación molar ácido maleico/ NaH₂PO₂H₂O</u>	<u>Valor M 2,2 ppm Activo</u>	<u>Tiempo de reacción en horas</u>
	15	2,05:1	299	6
	15A		295	8
	16	2,1:1	300	6
	16A		303	8
10	17	2,1:1	304	6
	17A		312	7
	18	2,2:1	312	6
	18A		312	7

15 Todos los experimentos de optimización se hicieron en aire. Aunque el hipofosfito de sodio puede oxidarse fácilmente a fosfito monosódico, el cual no se adiciona bien a los enlaces dobles, la realización de la reacción en atmósfera de nitrógeno no tuvo efecto significativo alguno sobre el valor M del producto.

TABLA V

20	<u>Preparación</u>	<u>Valor M 2,2 ppm Activo</u>	<u>Tiempo de Reacción, horas</u>
	19	300	6
	20	303	8
	21	303	6
25	22	308	8

30 Se añadió 5% de catalizador, seguido por 2,5% de adición posterior de catalizador al cabo de seis horas, y calentamiento durante dos horas más. La actividad de la Preparación 23 de la Tabla VI, como se muestra por las valora-

1 ciones del valor M, coincidía con la de la Preparación 9 de la Tabla II.

TABLA VI

Preparación	PPM Activo	Valor M	Tiempo de Reacción, horas
5 9	6,7	375	6
	6,7	>400	7
	6,7	>400	8
23	6,7	>400	6
	2,2	300	6
10	6,7	>400	8
	2,2	315	8

15 Para la preparación adicional en instalación piloto del aducto 2:1, se recomienda un procedimiento ligeramente revisado basado en el trabajo de desarrollo del método que se llevó a cabo. Las condiciones óptimas hasta la fecha para la preparación del ácido fosfínico-bis-succínico-monosódico, son:

20 relación molar ácido maleico- $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$... 2,1:1;
 temperatura de reacción 60°C;
 catalizador ... 7,5% de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (basado en el % en peso de ácido maleico y $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$);
 tiempo de adición del catalizador 4 horas;
 calentamiento ... 2-3 horas a 60°C, después de la
 25 adición del catalizador;
 solución del producto al 42-44%;
 realización de la reacción en atmósfera de N_2 .

Caracterización

30 La caracterización del aducto 2:1, ácido fosfínico-bis-succínico-monosódico, basada en un análisis elemental

1 sobre una muestra que se había precipitado en acetona y extraído con acetona (Preparación 1, Tabla I) exhibió una estrecha correlación con los valores calculados para un monohidrato como se muestra en la tabla siguiente:

5 % de C calculado (monohidrato) = 28,4; % de P. calculado = 9,17%

" encontrado 27,8; % de P encontrado 9,15%

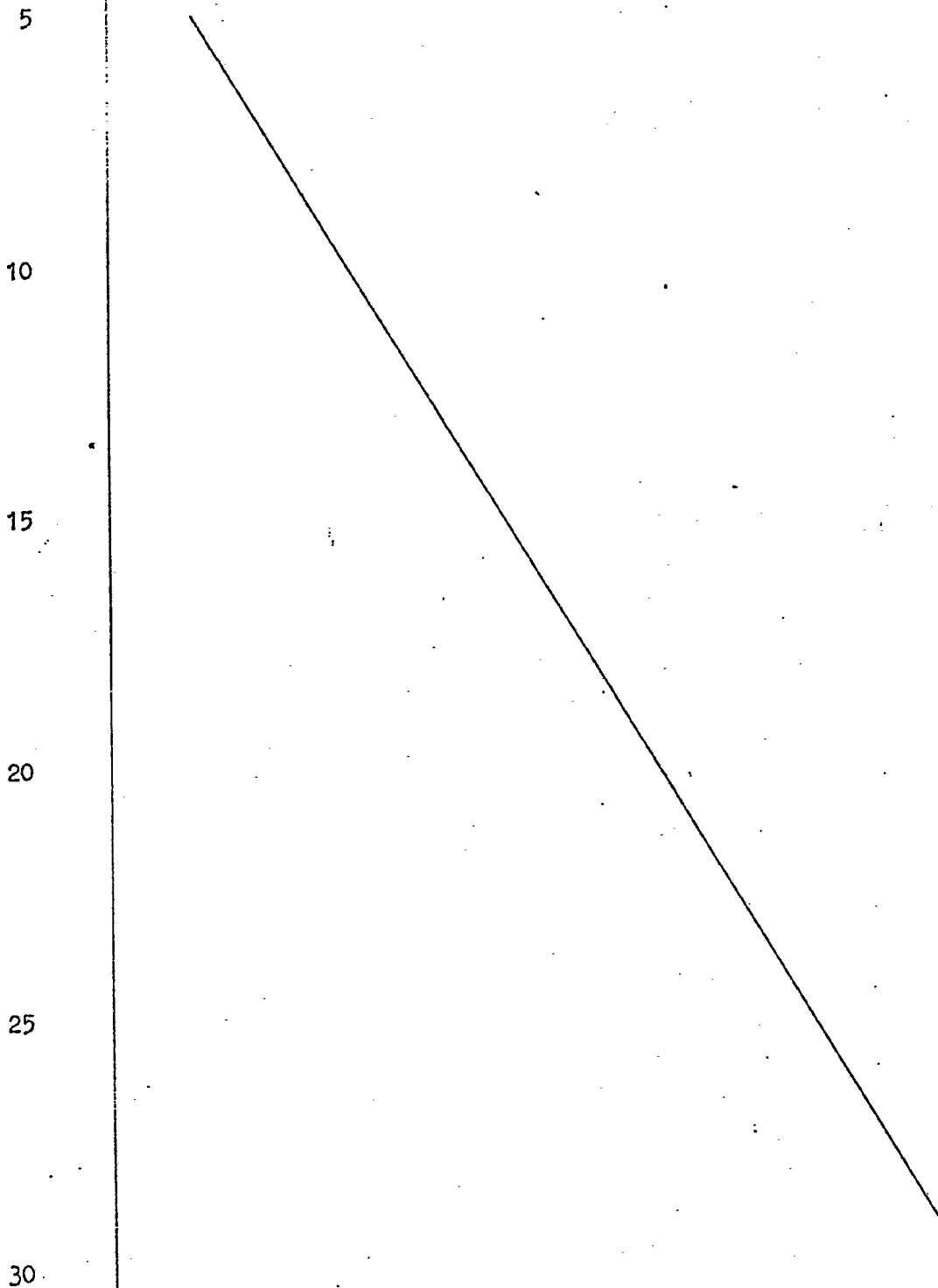
10 El examen de esta misma muestra por resonancia magnética nuclear mostró la presencia de una pequeña cantidad de ácido maleico y acusó todavía la presencia de algo de enlace P-H en la muestra; probablemente, el enlace P-H presente en la muestra es debido a una cantidad menor de aducto 1:1 que no ha reaccionado con el segundo mol de ácido maleico, lo cual no es sorprendente. El cromatograma en fase gaseosa del producto no extraído acusó un componente principal que tiene un punto de inflexión de peso molecular más bajo en el lado del pico principal. No obstante, cuando se mejoraron las condiciones de reacción, resultaron cromatogramas en los que se redujo el tamaño del punto de inflexión en el pico principal.

2. Preparación del Fosfínico Bis Succinato de Sodio

25 Se disolvió ácido maleico (25,5 g, 0,22 moles) en 30 g de H₂O, y se añadió hipofosfito de sodio monohidratado (11,3 g, 0,11 moles). A 60°C, la solución se trató durante 4 horas con pequeñas porciones de persulfato de amonio (1,9 g en total). Se continuó el calentamiento durante 2 horas más. La solución contenía fosfínico succinato monosódico. El examen infrarrojo y por resonancia magnética nuclear mostró la desaparición del enlace doble maleico, lo que indicaba la formación completa del aducto.

30

Utilizando las técnicas preparativas arriba descritas, se prepararon varios otros succinatos sustituidos. Los resultados de estas preparaciones se indican en la Tabla VII.



30
25
20
15
10
5
1

TABLA VII

Número	Maleato	Hipofosfito	Proporción	Tiempo, horas	Temp., °C	% en moles de catalizador (sobre activos)	Otras condiciones	Quelación de Ca mg CaCO ₃ /g
1	H ₂	Na	2,2/1	6	60	2,5		338
2	H ₂	Na	2,2/1	6	60	2,5		188
3	H ₂	Na	2,2/1	6	60	2,5	10% menos H ₂ N ₂	300
4	Na ₂	Na	2,0/1	6	60	2,5		260
5	H ₂	H	2,0/1	6	60	2,5	N ₂	
6	H ₂	H	1,2/1	6	60	2,5		--

1 En la última columna de la Tabla VII se observa
que los valores de quelación del calcio se dan para los di-
versos materiales que se prepararon. Este valor de quelación
total se determina por valoración con una solución de cloru-
5 ro de calcio en presencia de oxalato a un pH de 10,5 o lige-
ramente mayor. El agente de quelación complejará el calcio
hasta que esté presente un exceso de calcio. Un precipitado
blanco de oxalato de calcio indica que se ha alcanzado el
punto final de la valoración. La Tabla VII ilustra los re-
10 sultados obtenidos utilizando el método siguiente.

I. Reactivos

- 15 A. Oxalato de amonio, solución saturada: Se disuel-
ven 60 gramos de oxalato de amonio de calidad
de reactivo ACS (exento de calcio) en un litro
de agua caliente y se deja enfriar a la tempe-
ratura ambiente.
- 20 B. Cloruro de calcio, solución patrón: Se disuel-
ven 50,05 gramos de carbonato de calcio prima-
rio en 300 ml de agua destilada añadiendo len-
tamente 86 ml de ácido clorhídrico para disol-
ver completamente el carbonato. Se calienta a
ebullición y se enfría luego a la temperatura
ambiente. Se neutraliza el exceso de ácido con
25 hidróxido de amonio hasta ligera alcalinidad al
tornasol y se diluye la solución hasta exacta-
mente un litro en un matraz aforado. Se dilu-
yen 100 ml de esta solución primaria a un li-
tro y se utiliza como la solución de valoración.
- 30 C. Hidróxido de amonio, reactivo concentrado.
D. Acido clorhídrico, reactivo concentrado.

1 II. Procedimiento

5 A. Se pesan 10,00 gramos de una solución al 15%
 en tolueno de un copolímero de anhídrido malei-
 co-acetato de vinilo (1:1) y se diluye a 500 ml
 en un matraz aforado utilizando agua destilada.

 B. Se pipetea 25 ml de esta solución en un matraz
 Erlenmeyer limpio de 250 ml.

 C. Se añaden 60 ml de agua destilada.

10 D. Se añade 1 ml de una solución saturada de oxa-
 lato de amonio.

 E. Se valora la muestra hasta la primera turbidez
 permanente con la solución diluida de cloruro
 de calcio. Se comprueba el pH del sistema y, si
15 es menor de 10,5, se ajusta con hidróxido de
 amonio. Se completa la valoración si se ha di-
 suelto el precipitado. Debe tenerse cuidado pa-
 ra evitar una valoración sobrepasada, ya que el
 punto final no es muy acusado.

20 III. Cálculo

$$\frac{(\text{ml solución de CaCl}_2) \times 5}{0,5} = \text{mg CaCO}_3/\text{gramo de agente de quelación} = \text{valor de quelación.}$$

25 Para demostrar la exactitud de los métodos de en-
 sayo descritos arriba, se determinó el valor de quelación de
 las sustancias siguientes, bien conocidas como formadoras
 de quelatos: ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA) y áci-
 do nitriloacético (NTA). En el caso del EDTA, el valor expe-
 rimental era 255, siendo el valor calculado 255. En el caso
30 del NTA, el valor experimental era 350, mientras que el va-
 lor calculado era 360.

1

Resulta evidente, por lo tanto, que los ácidos bis succínicos sustituidos de la invención son agentes formadores de quelatos.

5

La Composición 1, de la Tabla VII, se preparó como una solución acuosa diluida y se dividió en varias porciones alícuotas. Se añadieron a las soluciones cantidades variables de álcalis patrones incluyendo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, trietanolamina, etilendiamina y dietilamina. Las cantidades de estos álcalis se calcularon de tal modo que se convirtiese el hidrógeno activo de la porción de ácido succínico de la molécula en sus sales correspondientes.

10

15

REIVINDICACIONES

20

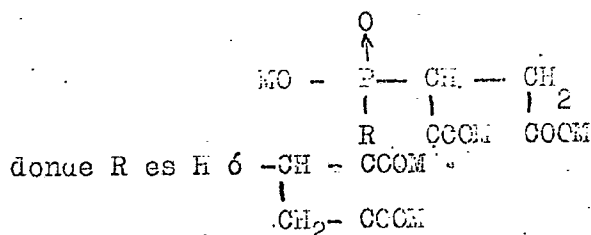
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

1ª.- Un método para producir ácidos carboxílicos alifáticos sustituidos con el grupo fosfínico, de la fórmula:

Fórmula II

30



17087

**POOR
QUALITY**

1 y K es H, metal alcalino, amonio o amino, que comprenda
cer reaccionar de 1 a 3 moles de ácido maleico o sus sales
solubles en agua con ácido hipofosforoso o sus sales solu-
bles en agua en un medio acuoso en presencia de un cataliza-
5 dor de radical libre de persulfato soluble en agua, a una
temperatura de aproximadamente 60°C durante 4 a 8 horas.

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, en el que R es $\begin{array}{c} -CH - COOM \\ | \\ CH_2 - COOM \end{array}$ y en el que se utilizan de

10 2 a 3 moles de ácido maleico o sus sales solubles en agua.

3ª.- UN METODO PARA PRODUCIR ACIDOS CARBOXILICOS
ALIFATICOS SUSTITUIDOS CON EL GRUPO FOSFINICO.

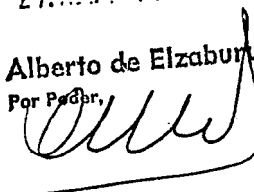
Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

27.12.1957

P.A. Alberto de Elzaburu
Por Poder.



20