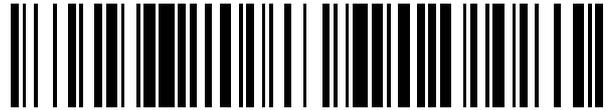


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 731**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/38**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2009 E 09735692 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2297169**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de ácido aminoalquilenfosfónico**

30 Prioridad:

**25.04.2008 EP 08155198**  
**21.11.2008 EP 08169648**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.04.2015**

73 Titular/es:

**STRAITMARK HOLDING AG (100.0%)**  
**Bundesplatz 1**  
**6300 Zug, CH**

72 Inventor/es:

**NOTTÉ, PATRICK y**  
**DEVAUX, ALBERT**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 533 731 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de ácido aminoalquilenfosfónico

La invención se refiere a un procedimiento beneficioso para la fabricación de ácido aminoalquilenfosfónico a partir de hexaóxido de tetrafósforo. Más detalladamente, se hidroliza  $P_4O_6$  en presencia de un ácido de Broensted homogéneo y una amina que se puede añadir al medio de reacción acuoso antes de la adición del  $P_4O_6$ , simultáneamente con el  $P_4O_6$  o después de haber completado la hidrólisis/adición de  $P_4O_6$ , obteniéndose, dependiendo de las relaciones de reactantes, una combinación de un intermedio de ácido fosforoso, un ácido de Broensted y, en el caso de que se haya realizado la hidrólisis del  $P_4O_6$ , una sal de amina conjugada, estando comprendido el nivel de agua libre en el medio de reacción antes de haber realizado la hidrólisis del  $P_4O_6$  en el intervalo de 0 a 40% en relación al medio de reacción antes de la adición de formaldehído (100%) y efectuándose la adición del ácido de Broensted de manera que, durante la hidrólisis del  $P_4O_6$ , el pH del medio de reacción se mantenga por debajo de 5, a lo que sigue hacer reaccionar el medio con formaldehído en presencia de un ácido de Broensted homogéneo que tiene una pKa igual a o inferior a 3,1 o un catalizador ácido de Broensted heterogéneo seleccionado, respetando relaciones de reactantes específicamente definidas, obteniéndose finalmente un ácido aminoalquilenfosfónico. El ácido fosfónico así formado se puede recuperar.

Los compuestos de ácido aminoalquilenfosfónico generalmente son viejos conocidos en la técnica y han encontrado una amplia aceptación comercial para una variedad de aplicaciones incluidas la de tratamiento del agua, inhibidores de oxidación, aditivos para detergentes, secuestradores, coadyuvantes para perforación petrolífera y como componentes farmacéuticos. Es bien sabido que tales aplicaciones industriales requieren principalmente ácidos aminoalquilenfosfónico en los que la mayoría de las funciones N-H de la materia prima amoniaco/amina se ha convertido en el correspondiente ácido aminoalquilenfosfónico. La técnica, como era de esperar, dispone de procedimientos para la fabricación de tales compuestos. La fabricación del estado de la técnica de los ácidos aminoalquilenfosfónico dispone de métodos para convertir ácido fosforoso resultante de la hidrólisis de tricloruro de fósforo o convertir ácido fosforoso mediante adición de ácido clorhídrico, ácido clorhídrico que puede añadirse totalmente o en parte en forma de un hidrocioruro de amina.

En la patente GB 1.142.294 se describe la fabricación de ácidos aminoalquilenfosfónicos. Esta técnica considera el uso exclusivo de trihaluros de fósforo, usualmente tricloruro de fósforo, como fuente del reactante ácido fosforoso. La reacción requiere realmente la presencia de cantidades sustanciales de agua, frecuentemente de hasta 7 moles por mol de trihaluro de fósforo. El agua sirve para la hidrólisis del tricloruro de fósforo para que resulten los ácidos fosforoso y clorhídrico. Durante la reacción, que se realiza a temperaturas suaves en el intervalo de 30-60°C, seguida de una etapa corta de calentamiento a 100-120°C, se presentan pérdidas de formaldehído. El documento GB 1.230.121 describe una mejora de la tecnología de GB. 1,142. 294 en cuanto a que el ácido alquilenpoliaminometileno fosfónico se puede producir en un proceso en una etapa empleando trihaluro de fósforo en vez de ácido fosforoso para asegurar ahorros económicos. Moedritzer e Irani, J. Org. Chem., vol. 31, págs. 1603-1607 (1966), describen la síntesis de ácidos aminometileno fosfónico. Actualmente se consideran reacciones de tipo de Mannich y otros mecanismos de reacción académicos. Las condiciones óptimas de Mannich requieren valores del pH bajos, como los resultantes del uso de 2-3 moles de ácido clorhídrico concentrado/mol de hidrocioruro de amina. El componente formaldehído se añade gota a gota a temperatura de reflujo a la mezcla de la solución de reactante, de hidrocioruro de amina, ácido fosforoso y ácido clorhídrico concentrado. La patente U.S. 3.288.846 describe también un procedimiento para preparar ácidos aminoalquilenfosfónicos por formación de una mezcla acuosa que tiene un pH inferior a 4 que contiene una amina, un compuesto orgánico carbonilo, por ejemplo, un aldehído o una cetona, y calentando la mezcla a una temperatura por encima de 70°C, formándose así el ácido aminoalquilenfosfónico. La reacción se realiza en presencia de iones haluro para inhibir la oxidación de ácido ortofosforoso a ácido ortofosfórico. El documento WO 96/40698 concierne a la fabricación de ácido N-fosfonometiliminodiacético por infusión simultánea en una mezcla de reacción de agua, ácido iminodiacético, formaldehído, una fuente de ácido fosforoso y un ácido fuerte. Las fuentes de ácido fosforoso y ácido fuerte están representadas por tricloruro de fósforo.

El uso de tricloruro de fósforo para preparar ácidos aminoalquilenfosfónico se ilustra y recalca, además, por múltiples autores tales como Long y otros, y Tang y otros, en Huaxe Yu H Shijie, 1993 (1), 27-9 y 1993 34(3), 111-14, respectivamente. También se conoce tecnología comparable de la solicitud de patente húngara 36825 y patente húngara 199488. Análogamente, el documento EP 125766 describe la síntesis de tales compuestos en presencia de ácido clorhídrico, por las mismas rutas. El documento JP 57075990 recomienda la preparación de tales compuestos a partir de ácido fosforoso haciendo que reaccione con una amina en presencia de ácido clorhídrico concentrado.

La solicitud de patente JP 57075990 describe un procedimiento para la fabricación de diaminoalcanotetra(fosfonometilo) por reacción de formaldehído con diaminoalcano y ácido fosforoso en presencia de un nivel importante de ácido clorhídrico concentrado.

En la bibliografía se describen extensamente compuestos P-O y su hidrólisis. La solicitud de patente canadiense 2.070.949 divulga un procedimiento para la fabricación de ácido fosforoso, o el correspondiente óxido  $P_2O_3$ , por introducción de fósforo gaseoso y vapor de agua en una zona de reacción de plasma a una temperatura en el intervalo de 1500°K a 2500°K y efectuando así la conversión de  $P_2O_3$ , a lo que sigue el rápido enfriamiento de los óxidos de fósforo a una temperatura de más de 1500°K con agua a una temperatura inferior a 1100°K, para que resulte  $H_3PO_3$  de buena pureza. En otro enfoque, se pueden preparar óxidos de fósforo(I) y (III) por reducción catalítica de óxidos de fósforo (V) como se describe en la patente U.S. 6.440.380. Los óxidos se pueden hidrolizar para que resulte ácido fosfónico. El documento EP-A-1.008.552 da a conocer un procedimiento para la preparación de ácido fosforoso por oxidación de fósforo elemental en presencia de un alcohol formándose P(III) y P(V) ésteres, a lo que sigue la hidrólisis selectiva del éster fosfito a ácido fosforoso. El documento WO 99/43612 describe un procedimiento catalítico para la preparación de oxiácidos de P(III) con alta selectividad. La oxidación catalítica de fósforo elemental a nivel fosforoso de oxidación es conocida también por las patentes U.S. 6.476.256 y 6.238.637.

U. Schuelke, Phosphorus, Sulphur and Silicon and the Related Elements 51/52 (1990) 153-156, da cuenta de la preparación de compuestos de fósforo inorgánicos y orgánicos por reacción de  $P_4O_6$  con compuestos nucleófilos y electrófilos. DD 222 597 describe un procedimiento para preparar ácidos hidroxifosfónicos haciendo reaccionar  $P_4O_6$ ,  $H_3PO_3$  y agua en una relación ponderal  $P_4O_6:H_3PO_3$  entre 1:0 y 1:20 con un compuesto carbonilo  $R^1-CO-R^2$  con la relación molar de compuesto de fósforo(III) a compuesto de carbonilo de 2:1 a 1,2. El documento EP-A-1 886 976 se refiere a un procedimiento para preparar un aminoalquil formaldehído en presencia de un catalizador ácido de Broensted heterogéneo, respecto al medio de reacción, recuperándose seguidamente el aminoácido alquilfosfónico formado. El documento EP-A-1 681 294 da a conocer un procedimiento para la fabricación de ácidos aminopolialquilenfosfónicos en ausencia sustancial de ácido hidrohálgeno, basado en la reacción en ratios estrechamente definidas de ácido fosforoso, una amina, un formaldehído en presencia de intervalos específicos de un catalizador que tiene un valor de pKa igual o inferior a 3,1.

El documento DD 206 363 da a conocer un procedimiento para convertir  $P_4O_6$  con agua en ácido fosforoso en presencia de un catalizador de carbón de madera. El carbón de madera puede servir, Inter alia, para separar impurezas, en particular fósforo elemental sin reaccionar. DD 292 214 trata también de un procedimiento para preparar ácido fosforoso. El procedimiento, en esencia, realiza la preparación de ácido fosforoso haciendo reaccionar fósforo elemental, un gas oxidante y agua, y sometiendo seguidamente la mezcla de reacción a dos etapas de hidrólisis, a saber, para un iniciador de proporciones molares de  $P_4:H_2O$  de 1:10-50 a una temperatura de preferiblemente 1600-2000°K, seguida de la finalización de la reacción de hidrólisis a una temperatura de 283-343°K en presencia de una cantidad mínima de agua añadida.

El documento WO 98/19992 A1 da a conocer el uso de soluciones de ácido monosodioiminodiacético en la preparación de ácido N-fosfonometiliminodiacético.

Sin embargo, en general,  $P_4O_6$  no es asequible comercialmente y no ha encontrado una aplicación comercial. La tecnología actualmente usada para la fabricación de ácidos aminoalquilenfosfónico está basada en la hidrólisis de  $PCl_3$  con sus deficiencias bien conocidas que van desde la presencia de ácido clorhídrico, a pérdidas de  $PCl_3$  debidas a la volatilidad y el atrapamiento por el HCl. Además, el control de la temperatura de reacción es crítico para limitar pérdidas de  $PCl_3$  (p.e. 76°C) y evitar la formación de lazos. Si bien la hidrólisis de  $PCl_3$  se usa comercialmente, la hidrólisis de  $P_4O_6$  de acuerdo con la presente invención no está sometida a los múltiples inconvenientes de las hidrólisis de  $PCl_3$ .

(\*)"LAZOS" designa óxidos inferiores de fósforo que son próximos en cuanto a la composición al fósforo elemental pero que contienen algo de oxígeno. A veces se ha sugerido una composición polímera que se aproxima a  $(P_4OH)_n$ .

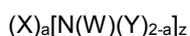
La técnica en sustancia contempla la síntesis de aminoalquilenfosfonatos en disposiciones multietapa que, por una serie de razones, se encontró que eran deficientes y económicamente no viables. La fabricación según la técnica requiere, a partir de  $P_4$ , aislar  $H_3PO_3$  con sus deficiencias inherentes, incluidas selectividad y rendimiento marginal, una secuencia de procesamiento significativamente acortada y más eficiente. Como ejemplo de la reactividad del  $P_2O_3$ , se oxida lentamente a pentóxido de fósforo por aire a temperatura ambiente y arde espontáneamente al calentarlo a 70°C. Cuando se disuelve en agua fría con una agitación vigorosa, se forma una solución diluida de  $H_3PO_3$ . En agua caliente, la reacción del  $P_2O_3$  es violenta, formando visfina, ácido fosfórico y fósforo rojo (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH).

La tecnología inventiva pretende proporcionar nuevas vías económicamente aceptables para sintetizar compuestos de ácido aminoalquilenfosfónico de manera superior en consonancia con los deseos presentes.

Es objeto principal de esta invención fabricar ácidos aminoalquilenfosfónicos con una selectividad alta y un rendimiento elevado. Es otro objeto de esta invención proporcionar una disposición para fabricación en una etapa, capaz de suministrar calidades superiores de compuesto. Es otro objeto más de esta invención la búsqueda de una síntesis de compuestos de ácido fosfónico de manera acortada y energéticamente eficiente.

Los anteriores beneficios y otros se pueden alcanzar con la tecnología de esta invención, básicamente en un diseño en una etapa, en la que un compuesto puro de  $P_4O_6$  se hidroliza en presencia de un ácido de Broensted homogéneo y el ácido fosforoso formado se hacen reaccionar posteriormente con una amina y formaldehído en presencia de un ácido de Broensted homogéneo y/o heterogéneo y formar así un ácido aminoalquilenfosfónico.

- 5 El término “por ciento” o “%” tal como se usa a lo largo de esta solicitud significa, a no ser que se defina de forma diferente, “por ciento en peso” o “% en peso”. Los términos “ácido fosfónico” y “fosfonato” también se usan de forma intercambiable dependiendo obviamente de las condiciones de alcalinidad/acidez del medio que prevalecen. El término “ppm” significa partes por millón. Los términos “ $P_2O_3$ ” y “ $P_4O_6$ ” se pueden usar de forma intercambiable. A no ser que se defina de forma diferente, los valores del pH se mide a 25°C en el medio de reacción como tal.
- 10 La invención, básicamente un diseño reactivo individual, adquiere una disposición nueva para la fabricación de compuestos de ácido monoalquilenfosfónico a partir de  $P_4O_6$  por hidrólisis de hexaóxido de tetrafósforo en presencia de un ácido de Broensted homogéneo, en un medio de reacción acuoso, y haciendo reaccionar el hidrolizado con una amina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido de Broensted homogéneo y/o heterogéneo. La presente invención está dirigida a un procedimiento para la fabricación de ácido aminoalquilenfosfónico que tiene la fórmula general
- 15



- en la que X se selecciona entre radicales de hidrocarburo  $C_{1-200000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOG, F, Br, Cl, I, OG,  $SO_3H$ ,  $SO_3G$  y SG;  $ZPO_3M_2$ ;  $[V-N(K)]_n-K$ ;  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ , en los que V se selecciona entre un radical de hidrocarburo  $C_{2-50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que están) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F/Br/Cl/I, OR',  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  o  $SR'$ , siendo R' un radical de hidrocarburo  $C_{1-12}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, seleccionándose G entre radicales hidrocarburo  $C_{1-200000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR';  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  y  $SR'$ ;  $ZPO_3M_2$ ;  $[V-N(K)]_n-K$ ;  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ , en los que Y es  $ZPO_3M_2$ ,  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-N(K)]_n-V$ ; y x es un número entero de 1 a 50000; z es 0-200000, por lo que z es igual o inferior al número de átomos de carbono en X, y a es 0 o 1; n es un número entero de 0 a 50000; z = 1 cuando a = 0; y X es  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-(Y)]_n-V$  cuando z = 0 y a = 1;
- 20
- 25
- 30

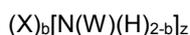
Z es una cadena de alquileo  $C_{1-6}$ .

M es H;

W se selecciona entre H, X y  $ZPO_3M_2$ ;

K es  $ZPO_3M_2$  o H, por lo que K es  $ZPO_3M_2$  cuando z = 0 y a = 1, o cuando W es H o X;

- 35 a partir de hexaóxido de tetrafósforo, que comprende las etapas de
- añadir  $P_4O_6$  a un medio de reacción acuoso que contiene un ácido de Broensted homogéneo, por lo que el  $P_4O_6$  se hidrolizará sustancialmente de forma cuantitativa a intermedio de ácido fosforoso, seleccionándose el medio de reacción mencionado entre:
    - i: un medio de reacción acuoso que contiene una amina;
    - 40 ii: un medio de reacción acuoso en el que la amina se añade simultáneamente con el  $P_4O_6$ ; y
    - iii: un medio de reacción acuoso en el que la amina se añade después de haber finalizado la adición/hidrólisis del  $P_4O_6$ ;
- en el que la amina tiene la fórmula general



- 45 en la que X se selecciona entre radicales hidrocarburo  $C_{1-200000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOG, F, Br, Cl, I, OG,  $SO_3H$ ,  $SO_3G$  y SG; H;  $[V-N(H)]_x-H$ , o  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ , en los que V se selecciona entre un radical de hidrocarburo  $C_{2-50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que están) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F/Br/Cl/I, OR',  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  o  $SR'$ , siendo R' un radical de hidrocarburo  $C_{1-12}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, seleccionándose G entre radicales de hidrocarburo  $C_{1-200000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos
- 50

(radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR'; SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>R' y SR'; H; ; [V-N(H)]<sub>n</sub>-H; [V-N(Y)]<sub>n</sub>-V o [V-O]<sub>x</sub>-V], en los que Y es H, [V-N(H)]<sub>n</sub>-H o [V-N(H)]<sub>n</sub>-V; y x es un número entero de 1 a 50000; n es un número entero de 0 a 50000; z es 0-200000, por lo que z es igual o inferior al número de átomos de carbono en X, y b es 0 o 1; z = 1 cuando b = 0; y X es [V-N(H)]<sub>x</sub>-H o [V-(Y)]<sub>n</sub>-V cuando z = 0 y b = 1;

W se selecciona entre H y X;

por lo que el nivel de agua libre en el medio de reacción, después de haber finalizado la hidrólisis del P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, está en el intervalo de 0 a 40% en peso y en el que la adición del ácido de Broensted homogéneo se realiza de manera que, durante la hidrólisis del P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, el pH del medio de reacción se mantiene en todo momento por debajo de 5, a lo que sigue la adición de formaldehído y un ácido de Broensted seleccionado entre especies homogéneas que tienen una pKa igual o inferior a 3,1 y especies heterogéneas, por lo que las relaciones de reactantes: (a) ácido fosforoso, (b) amina, (c) formaldehído y (d) ácido de Broensted son:

(a): (b) de 0,05:1 a 2;1;

(c): (b) de 0,05:1 a 5:1

(c): (a) de 5:1 a 0,25:1, y

(b): (d) de 40:1 a 1:5;

representando (a) y (c) el número de moles y (b) el número de moles multiplicado por el número de funciones N-H en la amina; (d) representa el ácido de Broensdet homogéneo para el número de moles de catalizador multiplicado por el número de protones disponibles por mol de catalizador; y, para el ácido de Broensted heterogéneo, para el número de equivalentes de protones del catalizador; y

completar la reacción, obteniéndose así el ácido aminoalquilenfosfónico, seleccionándose el catalizador ácido de Broensted heterogéneo, entre el grupo de:

(1) combinaciones de óxidos metálicos ácidos sólidos como tales o soportados por un material vehículo;

(2) resinas de intercambio iónico seleccionadas entre el grupo que comprende copolímeros de estireno, etilvinilbenceno y divinilbenceno, funcionalizadas para inyectar restos de SO<sub>3</sub>H en resinas de grupo aromático y perfluoradas que presentan grupos de ácido carboxílico y/o sulfónico;

(3) ácidos de Broensted orgánicos sulfónico, carboxílico y fosfónico que sustancialmente son inmiscibles en el medio de reacción a la temperatura de reacción;

(4) un catalizador ácido de Broensted derivado de:

(i) la interacción de un soporte sólido que tiene un par de electrones lone sobre el que se deposita un ácido de Broensted orgánico; o

(ii) la interacción de un soporte sólido que tiene un par de electrones lone sobre el que se deposita un compuesto que tiene un sitio de ácido de Lewis;

(iii) sólidos heterogéneo funcionalizados por injerto químico con un grupo ácido de Broensted , o un precursor de él y

(5) heteropoliácidos heterogéneos de la fórmula general H<sub>x</sub>PM<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, en la que P se selecciona entre fósforo y silicio y M se selecciona entre W y Mo y combinaciones de los mismos.

Se describen más realizaciones en la reivindicaciones dependientes. Se describe además un procedimiento para la fabricación de ácido aminoalquilenfosfónico que tiene la fórmula general



en la que X se selecciona entre radicales hidrocarburo C<sub>1-200000</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos C<sub>1-12</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOG, F, Br, Cl, I, OG, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>G y SG; ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, [V-N(K)]<sub>n</sub>-K; [V-N(Y)]<sub>n</sub>-V o [V-O]<sub>x</sub>-V], en los que V se selecciona entre un radical de hidrocarburo C<sub>2-50</sub> lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido por uno o varios grupos C<sub>1-12</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que están) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F/Br/Cl/I, OR', SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>R' o SR', siendo R' un radical de hidrocarburo C<sub>1-12</sub> lineal, ramificado, cíclico o aromático, seleccionándose G entre radicales hidrocarburo de C<sub>1-200000</sub>, preferiblemente C<sub>1-50000</sub>, muy preferiblemente C<sub>1-2000</sub>, lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos C<sub>1-12</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR'; SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>R' y SR'; ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>; [V-

$N(K)]_n-K$ ;  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ , en los que Y es  $ZPO_3M_2$ ,  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-N(K)]_n-V$ ; y x es un número entero de 1 a 50000; z es 0-200000, por lo que z es igual o inferior al número de átomos de carbono en X, y a es 0 o 1; n es un número entero de 0 a 50000; z = 1 cuando a = 0; y X es  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-(Y)]_n-V$  cuando z = 0 y a = 1;

Z es una cadena de alquileo  $C_{1-6}$ .

5 M es H;

W se selecciona entre H, X y  $ZPO_3M_2$ ;

K es  $ZPO_3M_2$  o H, por lo que K es  $ZPO_3M_2$  cuando z = 0 y a = 1, o cuando W es H o X;

a partir de hexaóxido de tetrafósforo, que comprende las etapas de

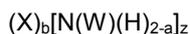
10 - añadir  $P_4O_6$  a un medio de reacción acuoso que contiene un ácido de Broensted homogéneo, por lo que el  $P_4O_6$  se hidrolizará sustancialmente de forma cuantitativa a intermedio de ácido fosforoso, seleccionándose el medio de reacción mencionado entre:

i: un medio de reacción acuoso que contiene una amina;

ii: un medio de reacción acuoso en el que la amina se añade simultáneamente con el  $P_4O_6$ ; y

15 iii: un medio de reacción acuoso en el que la amina se añade después de haber finalizado la adición/hidrólisis del  $P_4O_6$ ;

en el que la amina tiene la fórmula general



20 en la que X se selecciona entre radicales de hidrocarburo  $C_{1-200000}$ , preferiblemente  $C_{1-50000}$ , muy preferiblemente  $C_{1-2000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOG, F, Br, Cl, I, OG,  $SO_3H$ ,  $SO_3G$  y SG; H;  $[V-N(H)]_x-H$ , o  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ , en los que V se selecciona entre un radical de hidrocarburo  $C_{2-50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que están) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F/Br/Cl/I, OR',  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  o SR', siendo R'

25 un radical de hidrocarburo  $C_{1-12}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, seleccionándose G entre radicales hidrocarburo  $C_{1-200000}$ , preferiblemente  $C_{1-50000}$ , muy preferiblemente  $C_{1-2000}$ , lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR',  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  y SR'; H;  $[V-N(H)]_n-H$ ;  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ , en los que Y es H,  $[V-N(H)]_n-H$  o  $[V-N(H)]_n-V$  y x es un número entero de 1 a 50000; n es un número entero de 0 a 50000; z es 0-200000, por lo que z es igual o inferior al número de átomos de carbono en X, y b es 0 o 1; z = 1 cuando b = 0; y X es  $[V-N(H)]_x-H$  o  $[V-(Y)]_n-V$  cuando z = 0 y b = 1;

W se selecciona entre H y X;

35 por lo que el nivel de agua libre en el medio de reacción, después de haber finalizado la hidrólisis del  $P_4O_6$ , está en el intervalo de 0 a 40% en peso, expresado sobre la base del medio de reacción antes de la adición de formaldehído (100%), y en el que la adición del ácido de Broensted homogéneo se realiza de manera que, durante la hidrólisis del  $P_4O_6$ , el pH del medio de reacción se mantiene en todo momento por debajo de 5, a lo que sigue la adición de formaldehído y un ácido de Broensted seleccionado entre especies homogéneas que tienen una pKa igual o inferior a 3,1 y/o especies heterogéneas, por lo que las relaciones de reactantes: (a) ácido fosforoso, (b) amina, (c) formaldehído y (d) ácido de Broensted son:

(a): (b) de 0,05:1 a 2:1;

(c): (b) de 0,05:1 a 5:1

(c): (a) de 5:1 a 0,25:1, y

(b): (d) de 40:1 a 1:5(\*);

45

(\* La relación ((b:d) en general) está basada para ambas especies, esto es, amina y catalizador y para ambas especies de catalizador, esto es, homogéneo y heterogéneo, en relación a las cantidades totales de la amina y los catalizadores.

50 en las que (a) y (c) representan el número de moles y (b) representa el número de moles multiplicado por el número de funciones N-H en la amina y (d) representa, para el catalizador ácido de Broensted homogéneo, el número de moles de catalizador multiplicado por el número de protones disponible por mol de catalizador, y para el

catalizador ácido de Broensted heterogéneo, (d) representa el número de equivalentes de protón del catalizador; y completar la reacción, obteniéndose así el ácido aminoalquilenfosfónico.

En una realización preferente, se recupera el ácido aminoalquilenfosfónico.

5 Tales ácidos aminoalquilenfosfónicos, como medida opcional, se pueden tratar posteriormente con hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, o amoniaco o aminas, obteniéndose así sales fosfonato parciales o totales. Las aminas adecuadas pueden ser representadas por la fórmula general  $(X)_b[N(W)(H)_{2-b}]_z$ , en la que los términos individuales significan lo indicado en la reivindicación 1, excepto que b puede ser 0, 1 o 2.

Las relaciones entre reactantes preferidas son las siguientes:

(a): (b) de 0,1:1 a 1,50:1;

10 (c): (b) de 0,2:1 a 2:1, y

(c): (a) de 3:1 a 0,5:1.

Las relaciones entre reactantes particularmente preferidas son:

(a): (b) de 0,4:1 a 1,0:1,0;

(c): (b) de 0,4:1 a 1,5:1, y

15 (c): (a) de 2:1 a 1,0:1.

Las relaciones entre reactantes preferidas respecto al ácido de Broensted son:

(b): (d) de 20:1 a 1:3;

particularmente preferidas a este respecto son:

(b): (d) de 10.1 a 1:2.

20 El  $P_4O_6$  está representado por un compuesto sustancialmente puro que contiene como mínimo 85%, preferiblemente más de 90%, más preferiblemente como mínimo 95% y, en una ejecución particular, como mínimo 97% del  $P_4O_6$ . En una realización preferente, el  $P_4O_6$  usado en el procedimiento de la invención comprende menos de 1,0% en peso de fósforo elemental. Si bien el hexaóxido de tetrafósforo adecuado para uso en el contexto de esta invención se puede fabricar por cualquier tecnología conocida, en ejecuciones preferentes el hexaóxido se puede preparar de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento EP 07 121 760,8 titulado "Procedimiento para la fabricación de  $P_4O_6$ ". En detalle: se hacen reaccionar oxígeno, o una mezcla de oxígeno y gas inerte, y fósforo gaseoso o líquido en cantidades esencialmente estequiométricas en una unidad de reacción a una temperatura en el intervalo de 1600 a 2000°K, eliminando el calor generado por la reacción exotérmica de fósforo y oxígeno, mientras que se mantiene un tiempo de residencia preferido de 0,5 a 60 segundos, preferiblemente de como mínimo 1 segundo, a lo que sigue el enfriamiento rápido del producto de reacción, preferiblemente a una temperatura inferior a 700°K. El hexaóxido así preparado es un producto puro que usualmente contiene como mínimo 97% del óxido. El tiempo de mantenimiento preferido es de 5 a 30 segundos, más preferiblemente de 8 a 30 segundos. El producto de reacción, en una ejecución preferente puede enfriarse a una temperatura inferior a 350°K. En otra realización preferente, el enfriamiento rápido se puede hacer añadiendo como refrigerante producto de reacción líquido o  $P_4O_6$  líquido al producto de reacción a apagar.

35 El  $P_4O_6$  (p.f. 23,8°C; p.e. 173°C) en forma líquida se añade al medio de reacción acuoso que contiene un ácido de Broensted homogéneo de manera que el pH del medio de reacción sea en todo momento inferior a 5, siendo el mencionado catalizador homogéneamente compatible con el medio de reacción.

40 El  $P_4O_6$  se añade a la mezcla de reacción bajo agitación, y generalmente, a temperatura ambiente al inicio. El medio de reacción puede contener la amina aunque también se puede añadir la amina simultáneamente con el  $P_4O_6$  o después de haber finalizado la adición (hidrólisis) del  $P_4O_6$ , por lo que el pH de la mezcla de reacción se mantiene en todo momento por debajo de 5, preferiblemente por debajo de 4, siendo muy preferiblemente igual o inferior a 3,1

45 El nivel de agua presente en la mezcla de reacción, después de la hidrólisis completa del  $P_4O_6$ , está en el intervalo de 0 a 40%, preferiblemente de 0 a 30%, calculado en relación a la mezcla de reacción antes de la adición de formaldehído y la posiblemente adicional de ácido de Broensted homogéneo para la posterior reacción (100%). Este medio de reacción contiene así el hidrolizado de  $P_4O_6$ , el ácido de Broensted homogéneo y la amina, posiblemente como sal. Se debe observar el nivel de agua para favorecer y facilitar la reacción con el formaldehído. El uso de niveles mínimos de agua libre, por ejemplo de 0 a 20%, constituye una realización particularmente preferida. Se encontró que los niveles bajos de agua favorecen los rendimientos de los ácidos aminoalquilenfosfónicos formados.

50

La hidrólisis se realiza en condiciones de temperatura ambiente (20°C) hasta aproximadamente 150°C. Si bien se pueden usar temperaturas más altas, por ejemplo de hasta 200°C, generalmente tales temperaturas requieren el uso de un autoclave, o la reacción se puede realizar de forma continua posiblemente bajo acumulación de la presión autógena. El aumento de la temperatura durante la adición de P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> puede ser resultado de la reacción exotérmica de hidrólisis, y se ha encontrado que puede proporcionar a la mezcla de reacción las condiciones de temperatura requeridas para la reacción con formaldehído. Se ha encontrado que el ácido de Broensted favorece la inmediata hidrólisis del P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> después de la adición, sin una acumulación indebida de P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> insoluble en agua que se conoce que conduce a innecesarios productos de dismutación, y también que favorece que la reacción se desarrolle en presencia de niveles estequiométricos de agua, o con un exceso menor de agua (frente a los equerimientos estequiométricos) en condiciones de temperatura claramente superior a la ambiente. El ácido de Broensted homogéneo confiere al medio de reacción durante la hidrólisis de P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> un pH (temperatura ambiente, por ejemplo 25°C) que en todo momento será inferior a 5. En el caso de que la hidrólisis de P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> se realice en presencia de la amina, esto es, la amina esté presente en la mezcla de reacción antes de añadir P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, o la amina se añade simultáneamente con el P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, el ácido de Broensted homogéneo preferiblemente debe tener una pKa igual o inferior a 3,1. Cuando la totalidad de la amina se añade al medio de reacción después de haber finalizado completamente la hidrólisis del P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, se puede usar cualquier ácido de Broensted homogéneo, incluso especies que tienen una pKa mayor que 3,1 con tal que el pH del medio de reacción, controlado por el ácido de Broensted, sea inferior a 5 en todo momento.

La parte siguiente de la reacción después de finalizada la hidrólisis del P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, específicamente la reacción del hidrolizado de P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, la amina y el formaldehído, requiere la presencia de un catalizador ácido de Broensted seleccionado entre especies homogéneas que tienen una pKa igual o inferior a 3,1, preferiblemente igual o inferior a 2,75, muy preferiblemente igual o inferior a 1,9, especialmente inferior a 1,9, y especies heterogéneas deleccionadas. El ácido de Broensted se usa en esta parte de la reacción en una ratio de amina (b) a (d) en el intervalo de 40:1 a 1:5, por lo que (b) representa el número de moles multiplicado por el número de funciones N-H en la amina; y (d) representa, en relación al ácido de Broensted homogéneo, el número de moles de catalizador ácido multiplicado por el número de protones disponibles por mol de catalizador y, para el catalizador de Broensted heterogéneo, (d) representa el número de equivalentes de protón del catalizador.

El valor de pKa para un catalizador de Broensted homogéneo, es una variable bien conocida que se puede expresar como sigue:

$$pKa = -\log_{10}Ka$$

en la que Ka representa la constante termodinámica de acidez en equilibrio.

Los valores de pKa en prácticamente la totalidad de sustancias ácido de Broensted homogéneo son conocidos de la bibliografía o, si es necesario, se pueden determinar convenientemente. Los catalizadores homogéneos son catalizadores adaptados para formar una fase líquida individual dentro del medio de reacción bajo las condiciones de reacción. Se entiende que los catalizadores que son insolubles o inmiscibles en el medio de reacción a temperatura ambiente, por ejemplo, 20°C y por ello no homogéneos, pueden ser miscibles o solubles a, por ejemplo otra temperatura de reacción, y ser calificados como "homogéneos".

La naturaleza homogénea de un catalizador ácido se puede estimar rutinariamente mediante, por ejemplo, una inspección visual de las propiedades de precipitación o separación de fases.

El ácido de Broensted (catalizador) también puede ser representado por un ácido de Broensted heterogéneo. El término heterogéneo significa que el catalizador ácido es sustancialmente insoluble en el medio de reacción, en las condiciones de reacción, o sustancialmente insoluble, así, líquido, en el medio de reacción en las condiciones de reacción. La naturaleza insoluble y/o inmisible del catalizador se puede estimar rutinariamente, por ejemplo, por observación visual. La acidez de Broensted puede originarse también en las propiedades de ácido de Lewis después de la coordinación del sitio de Lewis en el catalizador con un par de electrones lone en un partícipe en la coordinación, por ejemplo agua. La acidez de Broensted puede derivar también de la adición de un ácido de Lewis, por ejemplo BF<sub>3</sub> al precursor del catalizador ácido de Broensted que tiene un par lone de electrones y que es capaz de coordinarse con el ácido de Lewis, por ejemplo, sílice.

Las propiedades de Broensted de cualquier catalizador ácido dado son estimables rutinariamente. Por ejemplo, la acidez de Broensted se puede determinar, para productos inorgánicos térmicamente estables, por desorción térmica de isopropilamina, usando seguidamente una microbalanza de acuerdo con el método de R.J. Gorte y otros, J. Catal. 129, 88, (1991) y 138, 714, (1992).

El componente amina corresponde a la fórmula general:



en la que X se selecciona entre radicales hidrocarburo C<sub>1-200000</sub>, preferiblemente C<sub>1-50000</sub>, muy preferiblemente

C<sub>1-2000</sub>, lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos C<sub>1-12</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOG, F, Br, Cl, I, OG, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>G y SG; H; [V-N(H)]<sub>x</sub>-H, o [V-N(Y)]<sub>n</sub>-V o [V-O]<sub>x</sub>-V, en los que V se selecciona entre un radical de hidrocarburo C<sub>2-50</sub> lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido por uno o varios grupos C<sub>1-12</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que están) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F/Br/Cl/I, OR', SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>R' o SR', siendo R' un radical de hidrocarburo C<sub>1-12</sub> lineal, ramificado, cíclico o aromático, seleccionándose G entre radicales de hidrocarburo C<sub>1-200000</sub>, preferiblemente C<sub>1-50000</sub>, muy preferiblemente C<sub>1-2000</sub>, lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos C<sub>1-12</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>R' y SR'; H; [V-N(H)]<sub>n</sub>-H; [V-N(Y)]<sub>n</sub>-V o [V-O]<sub>x</sub>-V, en los que Y es H, [V-N(H)]<sub>n</sub>-H o [V-N(H)]<sub>n</sub>-V y x es un número entero de 1 a 50000; n es un número entero de 0 a 50000; z es 0-200000, por lo que z es igual o inferior al número de átomos de carbono en X, y b es 0 o 1; z = 1 cuando b = 0; y X es [V-N(H)]<sub>x</sub>-H o [V-(Y)]<sub>n</sub>-V cuando z = 0 y b = 1;

W se selecciona entre H y X;

El componente amina esencial necesario para sintetizar los ácidos aminoalquilenfosfónicos inventivos se puede representar por una amplia variedad de especies. Entre los ejemplos de aminas preferidas figuran: imino(ácido diacético); amoniaco; alquilenaminas; alcoxiaminas; alquilaminas sustituidas con halógeno; alquilaminas y alcanolaminas. Se entiende que se abarcan las poliespecies. Por ejemplo, el término "alquilaminas" incluye polialquilaminas, alquilpoliaminas y polialquilpoliaminas.

Entre las especies individuales de aminas de interés figuran: etilendiamina; dietilentriamina; trietilentetraamina; tetraetilenpentamina; hexametildiamina; dihexametilentriamina; 1,3-propanodiamina-N-N'-bis(2-aminometilo); polieteraminas y polieterpoliaminas; 2-cloroetilamina; 3-cloropropilamina; 4-clorobutilamina; aminas primarias o secundarias con cadenas de hidrocarburo C<sub>1-25</sub> lineal, ramificado o cíclico, en particular morfolina; n-butilamina; isopropilamina; ciclohexilamina; laurilamina; estearilamina; oleilamina; polivinilaminas; polietilenimina, ramificada o lineal o mezclas de las mismas; etanolamina; dietanolamina; propanolamina; y dipropanolamina.

En una realización del procedimiento inventivo, la amina tiene la fórmula general



en la que X se selecciona entre radicales hidrocarburo C<sub>1-200000</sub>, C<sub>1-50000</sub>, muy preferiblemente C<sub>1-2000</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos C<sub>1-12</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO<sub>3</sub>H, y SR'; en los que R' es una cadena de hidrocarburo C<sub>1-12</sub> lineal, ramificado o cíclico; H; [A-N(W)]<sub>x</sub>-A o [A-O]<sub>x</sub>-A, en los que A es una cadena de hidrocarburo C<sub>2-9</sub> lineal, ramificada, cíclica o aromática y x es un número entero de 1-50000; z es de 0-200000, y a es 0 o 1; z = 1 cuando a = 0; y X es [AN(W)]<sub>x</sub>-A cuando a = 1 z = 0; W se selecciona entre H, X y [V-N(H)]<sub>n</sub>H, seleccionándose V entre una cadena de hidrocarburo C<sub>2-50</sub> lineal, ramificada, cíclica o aromática, opcionalmente sustituida por grupos C<sub>1-12</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (cadenas y/o grupos que están) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F/Br/Cl/I, OR'. SO<sub>3</sub>H o SR'; siendo R' una cadena de hidrocarburo C<sub>1-12</sub> lineal, ramificado, cíclico o aromático; y de [A-O]<sub>x</sub>-A o [A-N(W)]<sub>x</sub>-A, siendo A una cadena de hidrocarburo C<sub>2-9</sub> lineal, ramificado, cíclico o aromático y x un número entero de 1-50000: y

n es un número entero de 0 a 50000;

lo que conduce a un ácido aminoalquilenfosfónico que tiene la fórmula general



en la que X se selecciona entre una cadena de hidrocarburo C<sub>1-200000</sub>, preferiblemente C<sub>1-50000</sub>, muy preferiblemente C<sub>1-2000</sub> lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido por un grupo C<sub>1-12</sub> lineal, ramificado, cíclicos o aromático (radicales y/o grupos que están) opcionalmente sustituido por restos de OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO<sub>3</sub>H, y SR', siendo R' un radical de hidrocarburo C<sub>1-12</sub> lineal, ramificado, cíclico o aromático; ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>; [A-N(W)]<sub>x</sub>-A o [A-O]<sub>x</sub>-A, en los que A es una cadena de hidrocarburo C<sub>2-9</sub> lineal, ramificado, cíclico o aromático y x es un número entero de 1-50000, z es 0-200000 y a es 0 o 1; z = 1 cuando a = 0; y X es [A-N(W)]<sub>x</sub>-A cuando z = 0 y a = 1;

Z es una cadena de alquileo C<sub>1-6</sub>;

M se selecciona entre H y iones de metal alcalino o alcalinotérreo o de amonio y de aminas protonadas;

W se selecciona entre H, X, ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> y [V-N(K)]<sub>n</sub>K, en el que V se selecciona entre una cadena de hidrocarburo C<sub>2-50</sub> lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido por grupos C<sub>1-12</sub> lineales, ramificados, cíclicos o

aromáticos (cadenas y/o grupos que están) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F/Br/Cl/I, OR', SO<sub>3</sub>H o SR', en los que R' es una cadena de hidrocarburo C<sub>1-12</sub> lineal, ramificada, cíclica o aromática; y de [A-O]<sub>x</sub>-A o [AN(W)]<sub>x</sub>-A, siendo A una cadena de hidrocarburo C<sub>2-9</sub> lineal, ramificado, cíclico o aromático y x es un número entero de 1 a 50000; y

5 K es ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> o H y n es un número entero de 0 a 50000.

El componente formaldehído esencial es un ingrediente materia prima bien conocido. Sensu stricto, el formaldehído conocido como oximetileno que tiene la fórmula CH<sub>2</sub>O se produce y vende como soluciones acuosas que contienen cantidades variables, frecuentemente cantidades menores, por ejemplo de 0,3-3%, de metanol y típicamente se dice de 37% de base de formaldehído, aunque se pueden usar diferentes concentraciones. Las soluciones de formaldehído existen como mezcla de oligómeros. Tales precursores de formaldehído se pueden representar, por ejemplo, por paraformaldehído, una mezcla sólida de poli(oximetilen glicoles) lineales de familia de cadena usualmente bastante corta, n = 8-100, y trímeros y tetrámeros cíclicos de formaldehído, designados con los términos trioxano y tetraoxano respectivamente.

El componente formaldehído puede estar representado también por aldehídos y cetonas que tienen la fórmula R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C=O en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo hidrógeno y radicales orgánicos. Cuando R es hidrógeno, el material es un aldehído. Cuando ambos, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, son radicales orgánicos, el material es una cetona. Especies de aldehídos útiles son, además de formaldehído, acetaldehído, caproaldehído, nicotinaldehído, crotonaldehído, glutaraldehído, p-toluenaldehído, benzaldehído naftaldehído y 3-amino-benzaldehído. Son especies de cetonas adecuadas para uso en este contexto, acetona, metiletilcetona, 2-pentanona, butirona, acetofenona y 2-acetonil ciclohexanona.

Los ejemplos de especies adecuadas del ácido de Broensted homogéneo para uso en este contexto pueden ser representados, por ejemplo, por ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido trifluoroacético, ácido trifluorometanosulfónico, HCl, HBr, HI, ácido metanosulfónico, ácido oxálico, ácido p-toluenosulfónico y ácido naftalenosulfónico. También se pueden usar mezclas de las especies de catalizador ácido. Especies adicionales de ácido de Broensted homogéneo pueden ser representados por ácido fosforoso, ácido fosfórico y ácido hipofosforoso.

Los ejemplos de catalizador heterogéneo que tiene propiedades de ácido de Broensted, pueden ser representados, a modo de ejemplo, por especies de subclases seleccionadas a discreción, a saber:

(1) catalizadores sólidos representados por combinaciones de óxidos metálicos ácidos que se pueden soportar en materiales soporte usuales tales como sílice, carbón, combinaciones de sílice-alúmina o alúmina. Estas combinaciones de óxidos metálicos se pueden usar como tales o dopadas con un ácido inorgánico u orgánico. Son ejemplos adecuados de esta clase de catalizadores, sílice-alúmina amorfa, arcillas ácidas, tales como emectitas, arcillas tratadas con ácido inorgánico u orgánico, arcillas columnares, zeolitas usualmente en su forma protónica, y óxidos metálicos tales como ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> en una combinación aproximadamente 1:1 molar y óxidos metálicos sulfatados, por ejemplo, ZrO<sub>2</sub> sulfatado. Son otras combinaciones adecuadas de ejemplos de óxidos metálicos, expresadas en relaciones molares: TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 1:1 y ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 1:1.

(2) se pueden usar como catalizador ácido diferentes tipos de resinas de intercambio iónico para realizar la reacción de una amina, ácido fosforoso y un formaldehído. Muy comúnmente, tales resinas comprenden copolímeros de estireno, etilvinilbenceno y divinilbenceno funcionalizados de manera que injerten grupos SO<sub>3</sub>H en los grupos aromáticos. Tales resinas se usan como catalizadores ácidos en numerosas producciones comerciales como, por ejemplo, la fabricación de metil t-butil éter a partir de metanol e isobuteno, o en la fabricación de bisfenol A a partir de acetona y fenol. Estas resinas ácidas se pueden usar con diferentes configuraciones físicas tales como en forma de gel, en una configuración macrorreticulada o soportada sobre un material soporte tal como sílice o carbón o nanotubos de carbón. Entre otros tipos de resina figuran resinas perfluoradas que presentan grupos de ácido carboxílico o sulfónico o ambos grupos de ácido carboxílico o ácido sulfónico. Son ejemplos conocidos de tales resinas NAFION<sup>(MC)</sup>, FLEMION<sup>(MC)</sup> y NEOSEPTA<sup>(MC)</sup> Las resinas fluoradas se pueden usar como tales o soportadas sobre un material inerte tal como sílice o carbón o nanotubos de carbón atrapadas en una red muy dispersada de óxidos metálicos y/o sílice.

FLEMION es una marca comercial de Asahi Glass, Japón

NEOSEPTA es una marca comercial de Tokuyama Soda, Japón

NAFION es una marca comercial de DuPont, USA.

(3) un catalizador ácido de Broensted tal como un ácido de Broensted orgánico, que sustancialmente es

insoluble o inmiscible en el medio de reacción. El catalizador puede formar, en las condiciones de reacción, en particular a la temperatura de reacción, una segunda fase líquida y se puede recuperar al final de la reacción por técnicas convencionales tales como filtración o separación de fases. Entre los ejemplos de reactantes ácidos adecuados figuran ácido sulfónicos o carboxílicos altamente fluorados (lo que significa que 50% o más de los átomos de hidrógeno unidos al átomo de carbono han sido sustituidos por átomos de flúor) de cadena larga, como ácido undecanoico perfluorado o, más en particular ácido carboxílico perfluorado y ácidos sulfónicos perfluorados que tienen de 6 a 24 átomos de carbono. Tales catalizadores ácido perfluorado son sustancialmente inmiscibles en el medio de reacción. La reacción se realizará en un reactor con agitación continua para asegurar una dispersión adecuada de la fase ácida en la fase acuosa. Se puede diluir el propio reactante ácido en una fase diluible en agua tal como un líquido iónico insoluble en agua;

- (4) sólidos heterogéneos que usualmente tienen un par lone de electrones, como sílice, combinaciones de sílice-alúmina, alúmina, zeolitas, carbón vegetal activado, arena y/o gel de sílice, se pueden usar como soportes para un catalizador ácido de Bronsted como ácido metanosulfónico o ácido para-toluenosulfónico, o para un compuesto que tiene un sitio de ácido de Lewis, tal como  $SbF_5$ , para interactuar así y obtener una acidez de Bronsted fuerte. Se pueden funcionalizar sólidos heterogéneos como zeolitas, sílice o sílice mesoporosa, por ejemplo, MCM-41 o 48, o polímeros como, por ejemplo, polisiloxanos por injerto químico con un grupo ácido de Bronsted o un precursor del mismo para que resulten así grupos ácidos tales como de ácidos sulfónicos y/o carboxílicos y ácidos fosfónicos o precursores de los mismos. La funcionalización se puede introducir de varias maneras conocidas en la técnica, como: injerto directo en el sólido, por ejemplo por reacción de los grupos SiOH de la sílice con ácido clorosulfónico; o se pueden unir al sólido mediante espaciadores orgánicos que pueden ser, por ejemplo, un derivado de perfluoroalquilsilano. También se puede preparar sílice funcionalizada como ácido de Bronsted por un procedimiento de sol gel que conduce, por ejemplo, a una sílice funcionalizada tiol por co-condensación de  $Si(OR)_4$  y, por ejemplo 3-mercaptopropil-timetoxisilano usando procedimientos de plantilla neutra o iónica con posterior oxidación del tiol al correspondiente ácido sulfónico con  $H_2O_2$ , por ejemplo. Los sólidos funcionalizados pueden usarse como son, estos es, en forma de polvo, en forma de membrana de zeolita o en muchas otras formas como en forma de mezcla de polímeros en membranas, o en forma de extruidos sólidos, o en forma de un revestimiento de, por ejemplo, un soporte inorgánico estructural, por ejemplo, monolitos de cordierita; y
- (5) heteropoliácidos heterogéneos que tienen, muy comúnmente, la fórmula  $H_xPM_yO_z$ . En esta fórmula, P representa un átomo central, típicamente silicio o fósforo. Átomos periféricos rodean el átomo central generalmente de manera simétrica. Los elementos periféricos más comunes, M, son usualmente Mo o W, aunque V, Nb y Ta son también adecuados para este fin. Los índices  $xyz$  cuantifican de forma conocida las propiedades atómicas en la molécula y se pueden determinar rutinariamente. Como es bien sabido, estos poliácidos se encuentran en forma de cristales, pero la forma de cristal muy común para las especies heterogéneas se denomina estructura de Keggin. Tales heteropoliácidos exhiben una estabilidad térmica alta y son no corrosivos. Los heteropoliácidos heterogéneos se usan preferiblemente sobre soportes seleccionados entre gel de sílice, kieselguhr, carbón, nanotubos de carbón y resinas de intercambio iónico. Un heteropoliácido heterogéneo preferido en este contexto se puede representar por la fórmula  $H_3PM_{12}O_{40}$ , en la que M representa W y/o Mo. Los ejemplos de restos de PM preferidos se pueden representar por  $PW_{12}$ ,  $PMo_{12}$ ,  $PW_{12}/SiO_2$ ,  $PW_{12}/carbono$  y  $SiW_{12}$ .

El ácido de Bronsted homogéneo se puede usar durante la hidrólisis de  $P_4O_6$  y durante la posterior formación de ácido aminoalquilenfosfónico lo que puede representar obviamente una ventaja aunque tales catalizadores homogéneos pueden dejar un residuo en el producto de reacción. Sin embargo, se conocen técnicas para recuperar el catalizador ácido del medio de reacción, tales como intercambio iónico, nanofiltración o nanoelectrodialisis que se pueden usar para resolver o mitigar los problemas. A diferencia, los catalizadores ácido de Bronsted heterogéneo se pueden eliminar fácilmente del producto final de reacción, por ejemplo, por filtración de ácidos insolubles o separación de fase de ácidos inmiscibles.

En una realización particularmente preferente, la hidrólisis de  $P_4O_6$  se finaliza antes de añadir la amina, requiriéndose niveles reducidos del ácido de Bronsted homogéneo. La reacción del hidrolizado de  $P_4O_6$ , la amina y el formaldehído se realiza luego en presencia de un ácido de Bronsted heterogéneo, catalizador que se puede eliminar fácilmente del producto final. Procediendo de esta manera, especialmente realizando la reacción usando ácido fosforoso como el catalizador ácido de Bronsted para la hidrólisis de  $P_4O_6$ , el procedimiento puede conducir a una ausencia total de subproductos clorados, como puede resultar, por ejemplo, usando la vía tradicional de la hidrólisis de  $PCl_3$ . Procediendo de esta manera pueden obtenerse productos de reacción que se pueden usar sin complicados y caros procedimientos de purificación.

Las ratios de reactantes expresados como ratios molares de reactantes se expresan como sigue:

(a) = ácido fosforoso;

(b) = amina;

(c) = formaldehído; y

(d) = ácido de Broensted

5 representando (b) el número de moles (amina) multiplicado por el número de funciones N-H en la amina, y (d) representa el número de moles de ácido de Broensted homogéneo multiplicado por el número de protones disponible por mol de catalizador, o representa el número de equivalentes de protón del ácido de Broensted heterogéneo.

10 El catalizador ácido de Broensted puede ser homogéneo o heterogéneo con respecto al medio de reacción y se puede usar como tal o también como mezcla de especies homogéneas o heterogéneas.

15 El catalizador heterogéneo en consideración generalmente se usa a niveles bien conocidos en el dominio de la tecnología. El criterio último para la determinación del catalizador reside, obviamente, en que se complete la reacción, esto es, la conversión del hidrolizado de  $P_4O_6$  en compuestos de ácido fosfónico. El nivel cuantitativo de catalizador heterogéneo puede optimizarse rutinariamente, por tanto, a este respecto. Considerando que el catalizador se puede usar en el medio de reacción entero, por ejemplo, un catalizador inmiscible dispersado o localizado, por ejemplo en un lecho fijo o en una membrana o con configuraciones equivalentes, es evidente que en tales casos la cantidad de catalizador en relación a los correactantes no se puede definir fácilmente. Independientemente de una correlación entre los niveles relativos de los reactantes, tales como la amina y el catalizador, se estableció experimentalmente que niveles muy bajos del catalizador pueden dar beneficiosamente, en el contexto de la tecnología inventiva, una alta conversión en ácido fosfónico. En particular se encontró que, en una disposición de procedimiento por lotes, por ejemplo en un reactor de tanque con agitación continua (CSTR), la relación de la amina (b) en contacto directo en (CSTR) con el catalizador heterogéneos (d) generalmente está en el intervalo de 40:1 a 1:5, habiéndose expresado (b) como el número de moles multiplicado por el número de funciones N-H en la amina. El catalizador (d) se expresa como el número de equivalentes de protón del catalizador. En una configuración de lecho fijo, se considerará solamente la amina (b) directamente en contacto con el catalizador heterogéneo (d). En una configuración de lecho fijo, la relación de la amina (b) al catalizador (d), expresada como se indica para CSTR, frecuentemente está en el intervalo de 10:1 a 1:40.

20 La reacción con el formaldehído se realiza de manera rutinariamente conocida en el dominio de la tecnología. Como se ilustra en los ejemplos experimentales, el método se puede realizar combinando los reactantes esenciales y fijando una temperatura de reacción adecuada aprovechando la exotermia de la hidrólisis del  $P_4O_6$  y/o calentando de acuerdo con la necesidad, usualmente en el intervalo de 45°C a 200°C, y temperaturas más altas si se usan presiones elevadas, más preferiblemente de 70°C a 150°C. El límite superior de la temperatura tiende a impedir sustancialmente cualquier descomposición sustancialmente indebida del reactante ácido fosforoso. Se entiende y es bien sabido que la temperatura de descomposición del intermedio ácido fosforoso y, más en general, de cualquier otro reactante individual, puede variar dependiendo de parámetros físicos adicionales tales como la presión y los parámetros cualitativos y cuantitativos de los correactantes de la mezcla de reacción.

30 La reacción de adición del formaldehído, se puede realizar a presión ambiente y, dependiendo de la temperatura de reacción, bajo destilación de agua, con lo que se elimina una cantidad mínima de formaldehído sin reaccionar. La duración de la reacción puede variar desde ser virtualmente instantánea, por ejemplo, de 1 minuto, a un período de tiempo extenso de, por ejemplo, 4 horas. Esta duración generalmente incluye la adición gradual de formaldehído durante la reacción. En un método establecido, el intermedio ácido fosforoso resultante de la hidrólisis de  $P_4O_6$ , la amina y el catalizador ácido de Broensted se añaden al reactor en una secuencia especificada, siguiendo a ello el calentamiento de la muestra bajo adición gradual del componente formaldehído que se inicia a una temperatura de por ejemplo, el intervalo de 45°C a 200°C. Esta reacción se puede llevar a cabo a presión ambiente con o sin destilación de usualmente agua y algún formaldehído sin reaccionar.

35 En otra disposición operativa, la reacción se puede realizar en un recipiente cerrado bajo acumulación de la presión autógena.

40 En otra secuencia operativa, la reacción se puede llevar a cabo en un dispositivo de destilación y presión combinadas. Específicamente, la hidrólisis de  $P_4O_6$  se realiza en un reactor de lotes a presión ambiente y a ella sigue hacer circular el hidrolizado de  $P_4O_6$ , la amina y el catalizador ácido de Broensted homogéneo a través de un reactor que contiene el catalizador ácido de Broensted heterogéneo bajo acumulación de la presión autógena a una temperatura de 40°C a 200°C, con adición gradual de formaldehído, retornando seguidamente la mezcla al reactor de lotes a presión ambiente y una temperatura de 45°C a 200°C, eliminando así parte del agua e ingredientes sin reaccionar. El catalizador ácido de Broensted heterogéneo puede ser representado, por ejemplo, por una resina de intercambio iónico de ácido sulfónico a modo de lecho fluido o soportado sobre un material vehículo adecuado.

55

Las variables de proceso anteriores demuestran así que la reacción se puede realizar con unas configuraciones sustancialmente complementarias. La reacción se puede realizar como proceso por lotes por calentamiento del medio de reacción que usualmente contiene el hidrolizado de  $P_4O_6$ , la amina y al catalizador ácido de Broensted en un (1) recipiente cerrado bajo acumulación de presión autógena, o (2) en condiciones de reflujo, o (3) bajo destilación de agua y cantidades mínimas de formaldehído sin reaccionar, a una temperatura preferiblemente en el intervalo de 70°C a 200°C, añadiéndose el formaldehído gradualmente durante la reacción como se ilustra en los Ejemplos. En una realización particularmente preferida, la reacción se realiza en un recipiente cerrado a una temperatura en el intervalo de 100°C a 200°C, coincidiendo en particular con la adición gradual de formaldehído, siendo la duración de 1 minuto a 60 minutos, en una ejecución más preferida de 1 minuto a 20 minutos.

En otro enfoque, la secuencia de reacción completa, esto es, la hidrólisis de  $P_4O_6$  y la posterior reacción del hidrolizado, la amina y el ácido de Broensted con el formaldehído se realiza de manera continua individual, posiblemente bajo presión autógena, con lo que la temperatura de reacción preferiblemente está en el intervalo de 70°C a 200°C y el producto de reacción ácido fosforoso se extrae continuamente.

El procedimiento de tecnología para fabricación de acuerdo con esta invención se ilustra como sigue mediante una serie de compuestos.

#### 1. 4-aminometil ácido 1,6-octanodiamina heximetilfosfónico

A una solución de 28,95 g (0,167 mol) de 4-aminometil 1,8-octanodiamina en 73,91 g (0,75 mol) de ácido clorhídrico al 37% se añaden gota a gota 55 g (0,25 mol) de hexaóxido de tetrafósforo de 98% de pureza en aproximadamente 40 minutos bajo nitrógeno y con agitación. Durante la adición de hexaóxido de tetrafósforo la temperatura subió a 82°C. Al final de la reacción de hidrólisis, el agua en exceso es el 12,3% p/p de la mezcla de reacción total. La mezcla de reacción se calienta a 105°C y se añaden gota a gota durante 80 minutos, mientras que se agita, 90,25 g (11 mol) de solución acuosa de formaldehído del 36,6%, estando comprendida la temperatura de reacción entre 104 y 115°C. Después se continúa calentando durante 60 minutos más a 105°C. El análisis de TMN  $^{31}P$  de la mezcla de reacción en bruto revela 96,1% de 4-aminometil 1,8-octanodiamina hexa(ácido metilfosfónico); 1,2 de ácido fosforoso; 0,6% de ácido fosfórico y 1,9% de ácido hidroximetilfosfónico.

#### 2. Ácido N-fosfonometiliminodiacético

A una solución de 133 g (1 mol) de ácido iminodiacético en 147,8 g (1,5 mol) de ácido clorhídrico acuoso al 37% se añaden a gotas 55 g (0,25 mol) de hexaóxido de tetrafósforo de 98% de pureza en aproximadamente 40 minutos bajo nitrógeno y con agitación. Durante la adición de hexaóxido de tetrafósforo la temperatura subió a 77°C. Al final de la reacción de hidrólisis, el agua en exceso es aproximadamente el 20% p/p de la mezcla de reacción total, que es una suspensión blanca. La mezcla de reacción se calienta a 105°C y se añaden gota a gota 90,25 g (1,1 mol) de solución acuosa de formaldehído al 36,6% en aproximadamente 60 minutos, bajo agitación, estando la temperatura de reacción comprendida entre 105°C y 110°C. Se continúa agitando durante 60 minutos más a 105°C. La mezcla de reacción es una solución turbia espesa que solidifica al enfriar. El análisis de RMN  $^{31}P$  de la mezcla muestra 95,5% del ácido N-fosfonometiliminodiacético, 1,2% de ácido fosforoso, 1,6% de ácido fosfórico y 1,6% de ácido hidroximetilfosfónico.

#### 3. Aminotri(ácido trimetilenfosfónico)

A una solución de 17,63 g (0,33 mol) de cloruro amónico en 35,4 g de agua y 16,25 g (0,165 mol) de ácido clorhídrico acuoso al 37% se añaden gota a gota 55 g (0,25 mol) de hexaóxido de tetrafósforo de 98% de pureza en aproximadamente 30 minutos bajo nitrógeno y con agitación. Durante la adición de hexaóxido de tetrafósforo la temperatura subió a 100°C. Al final de la reacción de hidrólisis, el agua en exceso es de aproximadamente 15% p/p de la mezcla de reacción total, que es un líquido transparente. La mezcla de reacción se calienta a 105°C y se añaden gota a gota durante 50 minutos, mientras que se agita, 90,25 g (1,1 mol) de solución acuosa de formaldehído del 36,6%, estando comprendida la temperatura de reacción entre 105 y 110°C. Después se continúa calentando durante 60 minutos más a 105°C. El análisis de RMN  $^{31}P$  de la mezcla de reacción en bruto revela 82,2% de 4-amino tri(ácido metilfosfónico), 11,6% de N-metiliminobis (ácido metilfosfónico), 1,7% de ácido fosforoso, 1,2% de ácido fosfórico y 2,9% de ácido hidroximetilfosfónico).

#### 4. Jeffamine D-230 tetra (ácido metilfosfónico)(\*)

A una solución de 57,65 g (0,25 mol) de Jeffamine D-230 en 27g de agua y 72,08 g (0,75 mol) de ácido metanosulfónico se añaden gota a gota 55 g (0,25 mol) de hexaóxido de tetrafósforo de 98% de pureza en aproximadamente 45 minutos bajo nitrógeno y con agitación. Durante la adición de hexaóxido de tetrafósforo la temperatura subió hasta 68°C. Al final de la reacción de hidrólisis, el agua en exceso es de 0% p/p de la mezcla de reacción total, que es un líquido transparente. La mezcla de reacción se calienta a 105°C y se añaden gota a gota durante 50 minutos, mientras que se agita, 90,25 g (1,1 mol) de solución acuosa de formaldehído del 36,6%, estando comprendida la temperatura de reacción entre 105 y 110°C. Después se continúa calentando durante 60 minutos más a 105°C, el análisis de RMN  $^{31}P$  de la mezcla de reacción en bruto revela 95% de Jeffamine D-230

tetra (ácido metilfosfónico), 2,1% de ácido fosforoso, 1,2% de ácido fosfórico y 1,4% de ácido hidroximetilfosfónico).

(\*). Jeffamine D-230 es poli[oxi(metil-1,2-etanodiol)], $\alpha$ -(2-aminometil)- $\omega$ -(2-aminometil)-éter

#### 5. Jeffamine T-403 hexa (ácido metilfosfónico)(\* \*)

5 A una solución de 73,33 g (0,167 mol) de Jeffamine T-403 en 73,91 g (0,75 mol) de ácido clorhídrico acuoso al 37% se añaden gota a gota 55 g (0,25 mol) de hexaóxido de tetrafosforo de 98% de pureza en aproximadamente 45 minutos bajo nitrógeno y con agitación. Durante la adición de hexaóxido de tetrafósforo la temperatura subió hasta 68°C. Al final de la reacción de hidrólisis, el agua en exceso es 9,7% p/p de la mezcla de reacción total, que es un líquido transparente. La mezcla de reacción se calienta a 105°C y se añaden gota a gota durante 60 minutos, mientras que se agita, 90,25 g (1,1 mol) de solución acuosa de formaldehído del 36,6%, estando comprendida la temperatura de reacción entre 105 y 110°C, Después se continúa calentando durante 60 minutos más a 105°C. El análisis de RMN <sup>31</sup>P de la mezcla de reacción en bruto revela 92,3% de Jeffamine T-403 hexa (ácido metilfosfónico), 5,3% de ácido fosforoso, 0,6% de ácido fosfórico y 1,8% de ácido hidroximetilfosfónico).

10 (\*\*). Jeffamine T 403 es poli[oxi(metil-1,2-etanodiol)],  $\alpha$ -hidro-(2-aminometil)- $\omega$ -(2-aminometil)-éter con 2-  
15 etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (3:1)

#### 6. Amino-tri(ácido metilfosfónico)

A una solución de 4,80 g (0,05 mol) de ácido metanosulfónico en 33,07 g de agua se añaden a gotas 67,37 g (0,30 mol) de hexaóxido de tetrafosforo de 98% de pureza en aproximadamente 30 minutos bajo nitrógeno y con agitación. Durante la adición de hexaóxido de tetrafósforo la temperatura subió hasta 100°C. Luego se añaden a la mezcla de reacción 125 g de resina húmeda Amberlyst 15 y 27 g (0,4 mol) de amoniaco acuoso al 25%. Antes de la adición de formaldehído el exceso de agua es de aproximadamente 35,8% p/p de la mezcla de reacción total. La mezcla de reacción se calienta a 105°C y se añaden gota a gota en 160 minutos, mientras que se agita, 103,3 g (1,26 mol) de solución acuosa al 36% de formaldehído, estando comprendida la temperatura de reacción entre 105 y 110°C, Después se continúa calentando durante 60 minutos más a 105°C. El análisis de RMN <sup>31</sup>P de la mezcla de reacción en bruto revela 71% de amino tri(ácido metilfosfónico); 7% de N-metilimino bis(ácido metilfosfónico); 18% de ácido fosforoso; 2% de ácido fosfórico y 1,6% de ácido hidroximetil fosfónico.

#### 7. n-hexilamina bis(ácido metilfosfónico)

A una solución de 50,6 g (0,5 mol) de n-hexilamina en 73,91 g (0,75 mol) de ácido clorhídrico acuoso al 37% se añaden a gotas 55 g (0,25 mol) de hexaóxido de tetrafosforo de 98% de pureza en aproximadamente 10 minutos bajo nitrógeno y con agitación. Durante la adición de hexaóxido de tetrafósforo la temperatura subió hasta 83°C. Al final de la reacción de hidrólisis el exceso de agua es de 10,9% p/p de la mezcla de reacción total, que es un líquido transparente. La mezcla de reacción se calienta a 105°C y se añaden gota a gota en 60 minutos, mientras que se agita, 90,25 g (1,1 mol) de solución acuosa al 36% de formaldehído, estando comprendida la temperatura de reacción entre 105 y 110°C, Después se continúa calentando durante 60 minutos más a 105°C. El análisis de RMN <sup>31</sup>P de la mezcla de reacción en bruto revela 96,1% de n-hexilamina bis(ácido metilfosfónico), 1% de ácido fosforoso, 0,7% de ácido fosfórico y 1,0% de ácido hidroximetilfosfónico.

#### 8. 3-cloropropilamino bis(ácido metilfosfónico)

A una solución de 65,01 g (0,5 mol) de hidrocloreuro de 3-cloropropilamina en 73,91 (0,75 mol) g de ácido clorhídrico acuoso al 37% se añaden a gotas 55 g (0,25 mol) de hexaóxido de tetrafosforo de 98% de pureza en aproximadamente 30 minutos bajo nitrógeno y con agitación. Durante la adición de hexaóxido de tetrafósforo la temperatura subió hasta 60°C. Al final de la reacción de hidrólisis el exceso de agua es de 10,1% p/p de la mezcla de reacción total, que es un líquido transparente. La mezcla de reacción se calienta a 105°C y se añaden gota a gota en 70 minutos, mientras que se agita, 90,25 g (1,1 mol) de solución acuosa al 36,6% de formaldehído, estando comprendida la temperatura de reacción entre 105 y 110°C, Después se continúa calentando durante 60 minutos más a 105°C. El análisis de RMN <sup>31</sup>P de la mezcla de reacción en bruto revela 96,3% de 3-cloropropilamino bis(ácido metilfosfónico), 0,1% de ácido fosforoso, 0,7% de ácido fosfórico y 1,0% de ácido hidroximetilfosfónico.

#### 9. N-fosfonometildietanolamina

A una solución de 105,14 g (1 mol) de dietanolamina en 147,81 g (1,5 mol) de ácido clorhídrico acuoso al 37% se añaden a gotas 55 g (0,25 mol) de hexaóxido de tetrafosforo de 98% de pureza en aproximadamente 30 minutos bajo nitrógeno y con agitación. Durante la adición de hexaóxido de tetrafósforo la temperatura subió hasta 65°C. Al final de la reacción de hidrólisis el exceso de agua es de 21% p/p de la mezcla de reacción total, que es un líquido transparente. La mezcla de reacción se calienta a 105°C y se añaden gota a gota en 75 minutos, mientras que se agita, 90,25 g (1,1 mol) de solución acuosa al 36,6% de formaldehído, estando comprendida la temperatura de reacción entre 105 y 110°C, Después se continúa calentando durante 60 minutos más a 105°C. El análisis de RMN

$^{31}\text{P}$  de la mezcla de reacción en bruto revela 47,3% de N-fosfonometildietanolamina; 43,8% del derivado éster monocíclico de N-fosfonometildietanolamina, 1,3% de ácido fosfórico y 0,7% de ácido hidroximetilfosfónico. 3-cloropropilamino bis(ácido metilfosfónico), 0,1% de ácido fosforoso, 0,7% de ácido fosfórico y 1,0% de ácido hidroximetilfosfónico.

5 10. Dietilentriamina penta(ácido metilfosfónico)

A una solución de 20,64 g (0,2 mol) de dietilentriamina en 88,69 g (0,9 mol) de ácido clorhídrico acuoso al 37% se añaden a gotas 55 g (0,25 mol) de hexaóxido de tetrafósforo de 98% de pureza en aproximadamente 30 minutos bajo nitrógeno y con agitación. Durante la adición de hexaóxido de tetrafósforo la temperatura subió hasta 93°C. Al final de la reacción de hidrólisis el exceso de agua es de 17,5% p/p de la mezcla de reacción total, que es un líquido transparente. La mezcla de reacción se calienta a 105°C y se añaden gota a gota en 75 minutos, mientras que se agita, 90,25 g (1,1 mol) de solución acuosa al 36,6% de formaldehído, estando comprendida la temperatura de reacción entre 105 y 110°C. Después se continúa calentando durante 60 minutos más a 105°C. El análisis de RMN  $^{31}\text{P}$  de la mezcla de reacción en bruto revela 66,6% de dietilentriamina penta(ácido metilfosfónico), 24,3% de dietilentriamina tetra y tri(ácido metilfosfónico), 3,3% de ácido fosforoso, 1,5% de ácido fosfórico y 0,9% de ácido hidroximetilfosfónico.

10

15

20

25

30

35

40

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de



5 en el que X se selecciona entre radicales hidrocarburo  $C_{1-200000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOG, F, Br, Cl, I, OG,  $SO_3H$ ,  $SO_3G$  y SG;  $ZPO_3M_2$ ,  $[V-N(K)]_n-K$ ;  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ , en los que V se selecciona entre un radical de hidrocarburo  $C_{2-50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que están) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F/Br/Cl/I, OR',  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  o SR', siendo R' un radical de hidrocarburo  $C_{1-12}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, seleccionándose G entre radicales hidrocarburo  $C_{1-200000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR',  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  y SR';  $ZPO_3M_2$ ;  $[V-N(K)]_n-K$ ;  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ , en los que Y es  $ZPO_3M_2$ ,  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-N(K)]_n-V$ ; y x es un número entero de 1 a 50000; z es 0-200000, por lo que z es igual o inferior al número de átomos de carbono en X, y a es 0 o 1; n es un número entero de 0 a 50000; z = 1 cuando a = 0; y X es  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-(Y)]_n-V$  cuando z = 0 y a = 1;

Z es una cadena de alquileo  $C_{1-6}$ .

M es H;

20 W se selecciona entre H, X y  $ZPO_3M_2$ ;

K es  $ZPO_3M_2$  o H, por lo que K es  $ZPO_3M_2$  cuando z = 0 y a = 1, o cuando W es H o X;

a partir de hexaóxido de fósforo, que comprende las etapas de

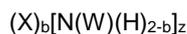
25 - añadir  $P_4O_6$  a un medio de reacción acuoso que contiene un ácido de Broensted homogéneo, por lo que el  $P_4O_6$  se hidrolizará sustancialmente de forma cuantitativa a intermedio de ácido fosforoso, seleccionándose el medio de reacción mencionado entre:

i: un medio de reacción acuoso que contiene una amina;

ii: un medio de reacción acuoso en el que la amina se añade simultáneamente con el  $P_4O_6$ ; y

iii: un medio de reacción acuoso en el que la amina se añade después de haber finalizado la adición/hidrólisis del  $P_4O_6$ ;

30 en el que la amina tiene la fórmula general



35 en la que X se selecciona entre radicales hidrocarburo  $C_{1-200000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOG, F, Br, Cl, I, OG,  $SO_3H$ ,  $SO_3G$  y SG; H;  $[V-N(H)]_x-H$ , o  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ , en los que V se selecciona entre un radical de hidrocarburo  $C_{2-50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que están) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F/Br/Cl/I, OR',  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  o SR', siendo R' un radical de hidrocarburo  $C_{1-12}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, seleccionándose G entre radicales de hidrocarburo  $C_{1-200000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (radicales y/o grupos que pueden estar) opcionalmente sustituidos por restos de OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR',  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  y SR'; H; ;  $[V-N(H)]_n-H$ ;  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ , en los que Y es H,  $[V-N(H)]_n-H$  o  $[V-N(H)]_n-V$ ; y x es un número entero de 1 a 50000; n es un número entero de 0 a 50000; z es 0-200000, por lo que z es igual o inferior al número de átomos de carbono en X, y b es 0 o 1; z = 1 cuando b = 0; y X es  $[V-N(H)]_x-H$  o  $[V-(Y)]_n-V$  cuando z = 0 y b = 1;

W se selecciona entre H y X;

40 por lo que el nivel de agua libre en el medio de reacción, después de haber finalizado la hidrólisis del  $P_4O_6$ , está en el intervalo de 0 a 40% en peso y en el que la adición del ácido de Broensted homogéneo se realiza de manera que, durante la hidrólisis del  $P_4O_6$ , el pH del medio de reacción se mantiene en todo momento por debajo de 5, a lo que sigue la adición de formaldehído y un ácido de Broensted seleccionado entre especies homogéneas que tienen una pKa igual o inferior a 3,1 y especies heterogéneas, por lo que las relaciones de reactantes: (a) ácido fosforoso, (b) amina, (c) formaldehído y (d) ácido de Broensted son como sigue:

(a): (b) de 0,05:1 a 2;1;

(c): (b) de 0,05:1 a 5:1

(c): (a) de 5:1 a 0,25:1, y

(b): (d) de 40:1 a 1:5;

5 en las que (a) y (c) representan el número de moles y (b) el número de moles multiplicado por el número de funciones N-H en la amina y (d) representa el ácido de Broensdet homogéneo para el número de moles de catalizador multiplicado por el número de protones disponibles por mol de catalizador; y, para el ácido de Broensted heterogéneo, para el número de equivalentes de protones del catalizador; y

10 completar la reacción, obteniéndose así el ácido aminoalquilenfosfónico, seleccionándose el catalizador ácido de Broensted heterogéneo, entre el grupo de:

(1) combinaciones de óxidos metálicos ácidos sólidos como tales o soportados por un material vehículo;

(2) resinas de intercambio iónico seleccionadas entre el grupo que comprende copolímeros de estireno, etilvinilbenceno y divinilbenceno, funcionalizadas para injertar restos de SO<sub>3</sub>H en resinas de grupo aromático y perfluoradas que presentan grupos de ácido carboxílico y/o sulfónico;

15 (3) ácidos de Broensted orgánicos sulfónico, carboxílico y fosfónico que sustancialmente son inmiscibles en el medio de reacción a la temperatura de reacción;

(4) un catalizador ácido de Broensted derivado de:

(i) la interacción de un soporte sólido que tiene un par de electrones lone sobre el que se deposita un ácido de Broensted orgánico; o

20 (ii) la interacción de un soporte sólido que tiene un par de electrones lone sobre el que se deposita un compuesto que tiene un sitio de ácido de Lewis;

(iii) sólidos heterogéneo funcionalizados por injerto químico con un grupo ácido de Broensted , o un precursor de él y

25 (5) heteropoliácidos heterogéneos de la fórmula general H<sub>x</sub>PM<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, en la que P se selecciona entre fósforo y silicio y M se selecciona entre W y Mo y combinaciones de los mismos.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que durante la hidrólisis del P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> el pH del medio de reacción se mantiene por debajo de 4 y el nivel de agua libre está en el intervalo de 0 a 30% en peso.

30 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el ácido de Broensted homogéneo tiene una pKa igual a o inferior a 2,75 y se selecciona entre el grupo de ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido trifluoroacético, ácido trifluorometanosulfónico, HCl, HBr, HI, ácido metanosulfónico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido p-toluenosulfónico y ácido naftalenosulfónico, ácido fosforoso, ácido fosfórico y ácido hipofosforoso, y mezclas de los mismos.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ácido de Broensted añadido con el formaldehído es un ácido de Broensted heterogéneo.

35 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la amina se selecciona entre amoniaco; alquilenaminas; alcoxiaminas; alquilaminas sustituidas con halógeno, alquilaminas y alcanolaminas.

40 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> usado se prepara haciendo reaccionar fósforo gaseoso o líquido con oxígeno, o una mezcla de oxígeno y gas inerte, en esencialmente cantidades estequiométricas, en un reactor a una temperatura media en el intervalo de 1600°K a 2000°K, eliminando el calor generado por la reacción exotérmica de fósforo y oxígeno, con un tiempo de residencia de 0,5 a 60 segundos, a lo que sigue el apagado del producto de reacción a una temperatura inferior a aproximadamente 700°K.

45 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el producto de reacción se apaga a una temperatura inferior a aproximadamente 300°K, en el que el tiempo de mantenimiento es de 8 a 30 segundos.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la amina se añade al medio de reacción después de que ha finalizado la hidrólisis de P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.

9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 3, 4, 5 u 8, en el que las relaciones de reactantes son:

(a): (b) de 0,1:1 a 1,50:1;

(c): (b) de 0,2:1 a 2:1

(c): (a) de 3:1 a 0,5:1, y

(b): (d) de 20:1 a 1:3.

5 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende hacer reaccionar el hidrolizado de  $P_4O_6$ , la amina y el catalizador ácido de Broensted, a una temperatura de 45°C a 200°C bajo adición gradual de formaldehído, en una disposición de:

-un recipiente cerrado bajo una acumulación de presión autógena;

- un recipiente abierto en condiciones de reflujo, o

- bajo destilación y cantidades mínimas de formaldehído sin reaccionar.

10 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la reacción se realiza en un recipiente cerrado a una temperatura en el intervalo de 100°C a 200°C en un período de 1 a 60 minutos.

15 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la hidrólisis de  $P_4O_6$  y la reacción de hidrolizado de  $P_4O_6$ , la amina y el catalizador ácido de Broensted con el formaldehído se realiza de manera individual continua, posiblemente bajo acumulación de presión autógena, a una temperatura de 45°C a 200°C y el producto de reacción ácido fosfónico se extrae sobre la base de continuidad.

20 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la hidrólisis de  $P_4O_6$  se realiza en un reactor de lotes a presión ambiente, seguida de la circulación del hidrolizado de  $P_4O_6$ , la amina y el catalizador ácido de Broensted por un reactor que contiene el catalizador ácido de Broensted heterogéneo, bajo acumulación de presión autógena a una temperatura de 45°C a 200°C, con adición gradual del formaldehído, a lo que sigue el retorno de la mezcla al reactor de lotes a presión ambiente y una temperatura de 70°C a 200°C para eliminar así parte del agua e ingredientes sin reaccionar.

14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3-5 o 10-12. en el que las relaciones de reactantes son:

(a): (b) de 0,4:1 a 1,0:1,0;

25 (c): (b) de 0,4:1 a 1,5:1

(c): (a) de 2:1 a 1,0:1, y

(b): (d) de 10:1 a 1:2.

15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el ácido aminoalquilenfosfónico tiene la fórmula:

30  $(X)N(W)(ZPO)M_2$

en la que X y W se seleccionan independientemente entre  $CH_2COOH$ ,  $CH_2COOR$  y  $CH_2CH_2OH$ ; Z es  $CH_2$ ; y R se selecciona entre  $C_1 - C_{12}$ .

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que

X = W =  $CH_2COOH$ .

35