



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2009125468/04, 11.12.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.12.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
11.12.2006 EP 06025514.8

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2011 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 20.11.2013 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 4330487 A1, 18.05.1982. EP 0070534 A1,  
26.01.1983. US 4707306 A1, 17.11.1987. US  
4260738 A, 07.04.1981. SU 960184 A1,  
23.09.1982.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 13.07.2009(86) Заявка РСТ:  
EP 2007/063682 (11.12.2007)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2008/071689 (19.06.2008)

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, а/я 128, "АРС-  
ПАТЕНТ"

(72) Автор(ы):

**НОТТЕ Патрик П. (ВЕ),  
ДЕВО Альбер (ВЕ),  
ВАН БРЕЕ Жан Х. Дж. (ВЕ)**

(73) Патентообладатель(и):

**ДЕКВЕСТ АГ (СН)****(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛАМИНОАЛКИЛЕНФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения алкиламиноалкиленфосфоновых кислот формулы  $U-[X-N(W)(ZPO_3M_2)]_s$ , который может быть использован в химической промышленности. Предложенный способ состоит во взаимодействии соединения формулы  $Y-X-N(W)(ZPO_3M_2)$  с предшественником для группировки U, выбранным из  $NH_3$ ,  $NH_2R'$ ,  $NH(R')_2$ ,  $NOR'$ ,  $NaOH$ ,  $Na_2S$ , тиомочевины и  $Na_2S_2$ , где Y представляет собой хлор, X представляет собой  $C_2-C_3$  линейный алкил, Z представляет

собой  $C_1$  алкилен, M представляет собой H; W представляет собой  $ZPO_3M_2$ , U выбран из  $NH_2$ ,  $NHR'$ ,  $N(R')_2$ ,  $NH$ ,  $N$ ,  $OH$ ,  $OR$ ,  $S$ ,  $SH$  и  $S-S$ , R' представляет собой фенил или  $C_1-C_3$  линейный алкил, s представляет собой 1, если U обозначает  $NH_2$ ,  $NHR'$ ,  $N(R')_2$ ,  $HS$ ,  $OR$  или  $OH$ ; s представляет собой 2, если U обозначает  $NH$ ,  $S$  или  $S-S$ ; и s представляет собой 3, если U обозначает  $N$ , в водной среде при pH, равном 8 или больше, при температуре от  $10^\circ C$  до  $110^\circ C$ . Предложен новый эффективный способ получения алкиламиноалкиленфосфоновых кислот. 2 з.п., 14 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009125468/04, 11.12.2007**(24) Effective date for property rights:  
**11.12.2007**

Priority:

(30) Convention priority:  
**11.12.2006 EP 06025514.8**(43) Application published: **20.01.2011 Bull. 2**(45) Date of publication: **20.11.2013 Bull. 32**(85) Commencement of national phase: **13.07.2009**(86) PCT application:  
**EP 2007/063682 (11.12.2007)**(87) PCT publication:  
**WO 2008/071689 (19.06.2008)**

Mail address:

**197101, Sankt-Peterburg, a/ja 128, "ARS-  
PATENT"**

(72) Inventor(s):

**NOTTE Patrik P. (BE),  
DEVO Al'ber (BE),  
VAN BREE Zhan Kh. Dzh. (BE)**

(73) Proprietor(s):

**DEKVEST AG (CH)**(54) **METHOD OF PRODUCING ALKYLAMINOALKYLENE PHOSPHONIC ACIDS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing alkylaminoalkylene phosphonic acids of formula  $U-[X-N(W)(ZPO_3M_2)]_S$ , which can be used in chemical industry. The disclosed method involves reacting a compound of formula  $Y-X-N(W)(ZPO_3M_2)$  with a precursor for groups U, selected from  $NH_3$ ,  $NH_2R'$ ,  $NH(R')_2$ ,  $HOR'$ ,  $NaOH$ ,  $Na_2S$ , thiourea and  $Na_2S_2$ , where Y is chlorine, X is

a  $C_2-C_3$  linear alkyl, Z is  $C_1$  alkylene, M is H; W is  $ZPO_3M_2$ , U is selected from  $NH_2$ ,  $NHR'$ ,  $N(R')_2$ ,  $NH$ ,  $N$ ,  $OH$ ,  $OR'$ ,  $S$ ,  $SH$  and  $S-S$ ,  $R'$  is phenyl or a  $C_1-C_3$  linear alkyl, s equals 1, if U is  $NH_2$ ,  $NHR'$ ,  $N(R')_2$ ,  $HS$ ,  $OR$  or  $OH$ ; s equals 2, if U is  $NH$ ,  $S$  or  $S-S$ ; and s equals 3, if U is  $N$ , in an aqueous medium at pH 8 or higher, at temperature from  $10^\circ C$  to  $110^\circ C$ .

EFFECT: novel efficient method of producing alkylaminoalkylene phosphonic acids.

3 cl, 14 ex

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к способу получения алкиламиноалкиленфосфоновых кислот, где аминоалкильная группировка замещена радикалом, выбранным из OH, OR', N, NH, NH<sub>2</sub>, NHR', N(R')<sub>2</sub>, S, HS и S-S. Для этого определенный фосфонатный исходный реагент взаимодействует с предшественником выбранного радикала в водно-щелочной среде, имеющей значение pH равное 8 или большее, при температуре 0°C или выше.

## ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Алкиламиноалкиленфосфоновые кислоты хорошо известны и нашли широкое применение для уменьшения образования отложений (например, накипи) в водных системах, в частности в операциях, связанных с добычей нефти, в которых образуется вода, которая обычно отводится вместе с нефтью из устья скважины, часто отводимая вода содержит щелочноземельные металлы в высоких концентрациях и, следовательно, имеет высокий потенциал для образования отложений. В патентном документе GB 2306465 описан способ обработки воды для замедления образования отложений, содержащих барий, посредством добавления предельной концентрации смеси, замедляющей образование отложений, содержащей равные части алканаминобис(алкиленфосфоновой кислоты) и межмолекулярного циклического фосфоната, который проявил себя как неэффективный при замедлении образования отложений в водной среде. Смесь алканаминобис(алкиленфосфоновой кислоты), имеющей свойства, позволяющие контролировать образование отложений, и межмолекулярного циклического фосфоната, инертного в отношении контроля образования отложений, получают традиционным способом, посредством взаимодействия необходимых исходных материалов, а именно формальдегида, фосфористой кислоты и гидроксиалкиламина или гидроксиалкилалкиленамина в присутствии катализатора - неорганической кислоты. В патентном документе WO 2000/0018695 описан способ превращения смесей циклических (неактивных) фосфонатов и нециклических (активных) фосфонатов в бис(метиленфосфонаты) с открытым кольцом посредством длительного кипячения смеси при высоких значениях pH, равных или больших, чем 12.

В патентном документе US 4,330,487 описан способ получения N,N'-дизамещенных метиленфосфоновых кислот посредством взаимодействия  $\alpha,\omega$ -алкилендиаминов с формальдегидом и фосфористой кислотой в водной среде в соответствии с реакцией Манниха при значении pH обычно меньше, чем 1. Зайцев В.Н. и др., Известия Академии Наук, Серия химическая, (1999), 48(12), 2315-2320 описывают модифицированные кремнеземы, содержащие аминокислоты, ковалентно связанные на поверхности кремнезема.

В патентном документе DE 3128755 описаны 3-алкоксипропиленамино-бис(метиленфосфоновые кислоты), где алкильная группировка может содержать от 2 до 20 атомов углерода, способ получения соединений фосфоновой кислоты и их применение при флотационном обогащении несернистых минералов. Указанные соединения получают посредством взаимодействия алкоксипропиленамина с формальдегидом и фосфористой кислотой при значении pH реакционной смеси ниже 4, для получения оптимальных результатов более подходящим является значение pH ниже 2. Подходящие подкисляющие агенты включают соляную кислоту, бромистоводородную кислоту, серную кислоту, фосфорную кислоту и сульфоновые кислоты.

В патентном документе US 3,974,090 описаны иминоалкилиминофосфонаты и

способ их получения. Для этого фосфористая кислота, формальдегид и амин взаимодействуют в кислой среде обычным образом. В патентном документе US 4,477,390 описаны растворы аминометиленфосфоновой кислоты, полученные и стабилизированные в кислых условиях.

5 триаминтетра(метиленфосфоновой кислоты) получают с выходом 2%. Yoshiro Yokoyma, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 3271-3276 (1985) описывает хелатообразующие фосфонатные смолы, полученные традиционным способом в кислых условиях. В патентном документе US 3,705,005 описаны аминоклиленфосфонатные производные, такие как бис(аминоэтил) сульфид тетра(метиленфосфоновой кислоты). Последнее соединение получают в кислой среде совершенно традиционным способом.

Патентный документ US 4,234,511 относится к аминоклиленфосфонатам, таким как, например, получение гидрохлорида N,N'(диметиламино)-

15 бис(фосфометил)пропиламина с использованием в качестве исходного материала диметиламинопропиламина. Разумовский Н.О. и др. депонированная статья (1984), (ВИНИТИ 1784-84) 8 стр. описал серосодержащие метиленфосфоновые кислоты.

Значительные и развернутые научно-исследовательские работы не привели к результатам, позволяющим исправить производственные недостатки, известные из предшествующего уровня техники. Например, применение дифосфонатных ингибиторов образования отложений не обеспечивает конкурентоспособного подхода для эффективного коммерческого применения, по меньшей мере, частично из-за присутствия избыточных количеств по существу инертных по отношению к контролю образования отложений фосфонатов, таких как циклические фосфонаты.

#### 25 СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

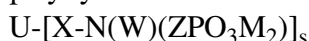
Основной задачей настоящего изобретения является разработка способа получения алкиламино-, особенно поли(алкиленфосфоновых кислот), предпочтительно бис(алкиленфосфоновых кислот), содержащих существенно уменьшенные количества инертных по отношению к, например, обработке воды, продуктов реакции. Другой задачей настоящего изобретения является разработка усовершенствованного, по существу, одностадийного способа получения выбранных алкиленфосфоновых кислот без образования чрезмерного количества побочных продуктов. Еще одной задачей настоящего изобретения является усовершенствование способа получения фосфоновой кислоты посредством упрощения технологической последовательности, например, без необходимости длительных корректировочных стадий гидролиза. Еще одной задачей настоящего изобретения является создание высокоактивных агентов для обработки воды, например, тех, которые могут широко применяться для контроля образования отложений. Еще одной задачей настоящего изобретения является создание простой методики для синтеза фосфонатных производных.

Перечисленные выше и другие задачи настоящего изобретения могут быть осуществлены с помощью способа получения, подробно описанного ниже, посредством взаимодействия в водной среде, имеющей по существу щелочное значение pH, строго определенного реакционноспособного фосфоната с нефосфонатным реагентом.

Термин «процент» или «%», как он использован в настоящем описании, обозначает, если не указано иное, «процент по массе» или «% по массе». Термины «фосфоновая кислота» или «фосфонат» также применяются как взаимозаменяемые в зависимости от преобладающих основных/кислотных условий среды.

50 СВЕДЕНИЯ, ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ ВОЗМОЖНОСТЬ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Согласно настоящему изобретению был разработан эффективный способ получения алкиленфосфоновых кислот. Более конкретно, способ согласно настоящему изобретению предназначен для получения фосфоновых кислот, имеющих формулу:



посредством взаимодействия соединения фосфоновой кислоты, имеющей формулу:



с предшественником группировки: U,

где структурные элементы имеют следующие значения:

Y выбран из заместителей, сопряженные кислоты, которых имеют значение pKa равное или меньшее, чем 4,0;

X выбран из C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub> линейной, разветвленной, циклической или ароматической углеводородной цепи, которая может быть замещена C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> линейной, разветвленной, циклической или ароматической группой, причем цепь и/или группа могут быть замещены OH, COOH, F, OR', R<sup>2</sup>O[A-O]<sub>x</sub>-, где R<sup>2</sup> представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> линейную, разветвленную, циклическую или ароматическую углеводородную цепь и SR' группировками, где R' представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> линейную, разветвленную, циклическую или ароматическую углеводородную цепь, которая может быть замещена C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> линейными, разветвленными, циклическими или ароматическими группами, причем указанные цепи и/или группы могут быть замещены COOH, OH, F, OR', SR' и [A-O]<sub>x</sub>-A, где A представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> линейную, разветвленную, циклическую или ароматическую углеводородную цепь, а x представляет собой целое число от 1 до 200;

Z представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкиленовую цепь;

M выбран из H и C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> линейных, разветвленных, циклических или ароматических углеводородных цепей;

W выбран из H, ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> и [V-N(K)]<sub>n</sub>K, где

V выбран из C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub> линейной, разветвленной, циклической или ароматической углеводородной цепи, которая может быть замещена C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> линейными, разветвленными, циклическими или ароматическими группами, причем эти цепи и/или группы могут быть замещены OH, COOH, F, OR', R<sup>2</sup>O[A-O]<sub>x</sub>-, где R<sup>2</sup> представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> линейную, разветвленную, циклическую или ароматическую углеводородную цепь или SR' группировками; и из [A-O]<sub>x</sub>-A, где A представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> линейную, разветвленную, циклическую или ароматическую углеводородную цепь, а x представляет собой целое число от 1 до 200;

K представляет собой ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> или H, а n представляет собой целое число от 0 до 200;

и

U представляет собой группировку, выбранную из NH<sub>2</sub>, NHR', N(R')<sub>2</sub>, NH, N, OH, OR', S, HS и S-S, где R' является таким, как определено выше;

s представляет собой 1, если U обозначает NH<sub>2</sub>, NHR', N(R')<sub>2</sub>, OR', HS или OH; s представляет собой 2, если U обозначает NH, S или S-S; и s представляет собой 3, если U обозначает N;

в водной среде, имеющей значение pH, равное 8 или больше, при температуре 0°C или выше.

Y в исходном фосфонатном соединении представляет собой заместитель, сопряженная кислота которого имеет значение pKa равное или меньшее, чем 4,0, предпочтительно равное или меньшее, чем 1,0.

Величина рКа является хорошо известной переменной, которая может быть выражена следующим образом:

$$pK_a = -\log_{10} K_a,$$

где  $K_a$  представляет собой константу диссоциации кислоты. Значения рКа для всех веществ, проявляющих кислотные свойства, известны из литературы или, при необходимости, могут быть легко определены. Упомянутые значения приведены, например, в Справочнике по химии и физике.

У предпочтительно может быть выбран из Cl, Br, I, HSO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> и п-толуолсульфоната и их смесей.

При определении X, R<sup>2</sup>, R', A и V, C<sub>x-y</sub> линейная или разветвленная углеводородная цепь предпочтительно представляет собой линейный или разветвленный алкандиол с соответствующей длиной цепи. Циклическая углеводородная цепь предпочтительно представляет собой C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-циклоалкандиол. Ароматическая углеводородная цепь предпочтительно представляет собой C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-арендиол. Если указанные выше углеводородные цепи замещены, то предпочтительными заместителями являются линейный или разветвленный алкил с соответствующей длиной цепи, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-циклоалкил или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-арил. Все указанные группы могут быть дополнительно замещены группами, указанными в списке соответствующими символами.

Предпочтительные и наиболее предпочтительные значения длин цепей для алкановых группировок указаны в списке отдельными символами. Из циклических группировок более предпочтительной является группировка циклогексана, в случае циклогександиола особенно предпочтительной является циклогексан-1,4-диол группировка. Из ароматических группировок предпочтительными являются фенилен или фенил, в случае фенилена особенно предпочтительным является 1,4-фенилен.

Индивидуальные группировки фосфоната, участвующего в реакции, могут быть выбраны из нижеприведенного списка в соответствии с предпочтительным способом.

Группировка	Предпочтительно	Наиболее предпочтительно
X	C <sub>2</sub> -C <sub>30</sub> [A-O] <sub>x</sub> -A	C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> [A-O] <sub>x</sub> -A
V	C <sub>2</sub> -C <sub>30</sub> [A-O] <sub>x</sub> -A	C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> [A-O] <sub>x</sub> -A
где для обоих X и V независимо		
A	C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>
x	1-100	1-100
Z	C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>
M	H, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	H, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>
n	1-100	1-25
R <sup>2</sup>	C <sub>1</sub> -C <sub>30</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub>

Группировки U могут быть получены из хорошо известных и легко доступных в данной области техники предшественников, которые могут вступать в реакцию с реакционноспособным соединением фосфоновой кислоты. Примеры предпочтительных предшественников для индивидуальных группировок U перечислены ниже:

Предшественник	U группировка
NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>
NH <sub>2</sub> R'	NHR'
NH(R') <sub>2</sub>	N(R') <sub>2</sub>

	NH <sub>3</sub>	NH
	NH <sub>3</sub>	N
	OH <sup>-</sup>	OH
	HOR'; R'O <sup>-</sup>	OR'
5	Na <sub>2</sub> S	S
	Тиомочевина	SH
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	S-S

Заместители R' в N(R')<sub>2</sub> группировке могут быть одинаковыми или различными.

10 Фосфонатные соединения согласно настоящему изобретению могут быть синтезированы с помощью традиционных способов, хорошо известных в данной области техники.

Согласно одному подходу исходный материал - реакционноспособный фосфонат и 15 другой реагент, являющийся предшественником группировки U обычно объединяют в водной среде в стехиометрических количествах, тем самым принимая во внимание регулируемые параметры, такие как необходимая степень замещения. Реакцию проводят в щелочных условиях, обычно при значении pH, равном 8 или более, предпочтительно при значении pH, находящемся в диапазоне от 9 до 14. Значение pH 20 измеряют в реакционной среде, в реальных условиях, при температуре реакции. Как правило, температура реакции составляет больше 0°C и обычно находится в диапазоне от 10°C до 120°C. Высокие температуры реакции могут быть использованы при условии присутствия достаточной защитной оболочки от давления, например, с 25 помощью стандартных емкостей высокого давления.

Выделение продуктов реакции предпочтительно осуществляют способом, известным специалистам в данной области техники. Например, свободные фосфоновые кислоты могут быть осаждены, например, посредством подкисления 30 реакционной смеси, в частности, концентрированной соляной кислотой, затем отфильтрованы, промыты и высушены. Дальнейшая очистка может, например, осуществляться посредством перекристаллизации или хроматографическими методами.

Фосфонаты, полученные способом согласно настоящему изобретению предпочтительно применяются в химической и фармацевтической промышленности, 35 текстильной промышленности, нефтяной промышленности, бумажной промышленности, сахарной промышленности, пивной промышленности, агрохимической промышленности и в сельском хозяйстве.

Предпочтительными являются применения в качестве диспергирующих агентов, агентов для обработки воды, ингибиторов образования отложений, лекарственных 40 средств и фармацевтически активных полупродуктов, моющих средств, агентов для добычи нефти вторичными методами, удобрений и питательных микроэлементов (для растений).

Примеры 1-14, которые относятся к способам получения согласно настоящему изобретению, были осуществлены следующим образом:

#### ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ Пример 1

111,48 г (0,4 моль) 96% чистой 2-хлорэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) (СЕВМРА) смешивают при перемешивании с 300 мл воды. 30 г 50% водного раствора гидроксида натрия (0,375 моль) разбавляют водой до 100 мл и добавляют при 50 перемешивании и температуре ниже 10°C к водному раствору СЕВМРА. Затем полученную смесь в течение 160 минут добавляют к 162 г (2,025 моль) 50% водного раствора гидроксида натрия при интенсивном перемешивании и температуре между 95°C и 100°C. Затем продолжают выдерживание при 100°C в течении 60 мин. <sup>31</sup>P ЯМР

анализ полученного неочищенного продукта реакции показывает присутствие 88,3% гидроксигомолога СЕІВМРА, соответствующий циклический сложный эфир фосфоната в неочищенном продукте отсутствует.

#### Пример 2

5 55,74 г (0,2 моль) 96% чистой 2-хлорэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) смешивают при перемешивании и температуре 10°C с 75 мл воды. К полученной суспензии при перемешивании и температуре между 6°C и 8°C добавляют раствор 15 г (0,1875 моль) 50% гидроксида натрия, разбавленного водой до объема 60 мл. Затем 10 полученную смесь еще раз разбавляют водой до общего объема 200 мл (раствор 1). 49 г (0,6125 моль) 50% раствора гидроксида натрия разбавляют водой до объема 75 мл (раствор 2). Растворы 1 и 2 добавляют к 59,11 г (1 моль) н-пропиламина, разбавляют 100 мл воды при перемешивании и температуре 40°C в течение 70 минут. 15 <sup>31</sup>P ЯМР анализ полученного продукта реакции показывает присутствие 81,6% фосфоновой кислоты, N-н-пропилэтилендиамина-N',N'-бис(метиленфосфоновой кислоты), 6,8% гидрокси(этилбис(метиленфосфоновой кислоты)) и 11,6% N-н-пропилбис(этилендиамин-N',N'-бис(метиленфосфоновой кислоты)).

#### Пример 3

20 55,72 г (0,2 моль) 96% чистой 2-хлорэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) смешивают при перемешивании и температуре 10°C со 150 мл воды. К полученной суспензии при перемешивании и температуре между 6°C и 8°C добавляют раствор 15 г (0,1875 моль) 50% гидроксида натрия, разбавленного водой до объема 50 мл. Полученный раствор добавляют при комнатной температуре и при перемешивании 25 к 272 г (4 моль) 25% раствора аммиака в течение 120 минут с последующим нагреванием и выдерживанием полученной смеси при 95°C в течение 180 минут. <sup>31</sup>P ЯМР анализ полученного продукта реакции показывает присутствие 95% аминоэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) и 5% 2-30 гидроксизэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) (НОЕІВМРА).

#### Пример 4

111,48 г (0,4 моль) 96% чистой 2-хлорэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) смешивают при перемешивании и температуре 10°C со 150 мл воды. К полученной суспензии при перемешивании и температуре между 6°C и 8°C добавляют раствор 30 35 г (0,375 моль) 50% гидроксида натрия, разбавленного водой до объема 100 мл (раствор 1). 138 г (1,725 моль) гидроксида натрия разбавляют водой до объема 250 мл (раствор 2). Растворы 1 и 2 при перемешивании и температуре между 6°C и 8°C добавляют к 13,6 г (0,2 моль) 25% раствора аммиака в течение 135 минут с 40 последующим нагреванием и выдерживанием полученной смеси при 95°C в течение 240 минут. <sup>31</sup>P ЯМР анализ полученного продукта реакции показывает присутствие 38,5% 2-аминоэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты), 32,5% иминобис[этилиминобис(метиленфосфоновой кислоты)] и 8% 2-гидроксигЕІВМРА.

#### Пример 5

45 111,48 г (0,4 моль) 96% чистой 2-хлорэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) смешивают при перемешивании и температуре 10°C с 300 мл воды. К полученной суспензии при перемешивании и температуре между 6°C и 8°C добавляют раствор 30 г (0,375 моль) 50% гидроксида натрия, разбавленного водой до объема 100 мл 50 (раствор 1). 130 г (1,625 моль) 50% раствора гидроксида натрия разбавляют водой до объема 250 мл (раствор 2). Растворы 1 и 2 при перемешивании и температуре между 6°C и 8°C добавляют к 54,4 г (0,8 моль) 25% раствора аммиака в течение 180 минут с последующим нагреванием и выдерживанием полученной смеси при температуре



между 60°C и 80°C в течение 300 минут. <sup>31</sup>P ЯМР анализ полученного продукта реакции показывает присутствие 22% 2-аминоэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты), 56,2% иминобис[этилиминобис(метиленфосфоновой кислоты)], 11,8% нитрило трис[этилиминобис(метиленфосфоновой кислоты)] и 9,8% гидрокси EIVMPA.

#### Пример 6

55,72 г (0,2 моль) 96% чистой 2-хлорэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) смешивают при перемешивании и температуре 10°C со 150 мл воды. К полученной суспензии при перемешивании и температуре между 6°C и 8°C добавляют раствор 15 г (0,1875 моль) 50% гидроксида натрия, разбавленного водой до объема 50 мл (раствор 1). 97 г (1,2125 моль) 50% раствора гидроксида натрия разбавляют водой до объема 120 мл (раствор 2).

Растворы 1 и 2 при перемешивании и комнатной температуре добавляют к 4,56 г (0,067 моль) 25% раствора аммиака в течение 150 минут с последующим нагреванием и выдерживанием полученной смеси при 95°C в течение 240 минут. <sup>31</sup>P ЯМР анализ полученного продукта реакции показывает присутствие 19,9% иминобис[этилиминобис(метиленфосфоновой кислоты)], 76,3% нитрилотрис[этилиминобис(метиленфосфоновой кислоты)] и 3,8% гидрокси EIVMPA.

#### Сравнительный пример 7

20,44 г (0,2 моль) н-пропилэтилендиамина смешивают с 32,8 г (0,4 моль) фосфористой кислоты и 59,12 г (0,6 моль) 37% водного раствора HCl. Полученный раствор нагревают при перемешивании до 107°C и в течение 25 минут добавляют 36,10 г (0,44 моль) 36,6% водного раствора формальдегида. Выдерживание при 107°C продолжают еще в течение 120 минут. <sup>31</sup>P ЯМР анализ полученного продукта реакции показывает присутствие 37,2% н-пропилэтилендиаминтри(метиленфосфоновой кислоты), 28% N-н-пропил-N-метиленфосфоновой кислоты этилендиамина, 10,6% N-н-пропилэтилендиамина-N',N'-бис(метиленфосфоновой кислоты), а также 11,6% непрореагировавшей фосфористой кислоты.

#### Сравнительный пример 8

Взаимодействие этилендиамина с фосфористой кислотой и формальдегидом в присутствии HCl в соответствии с методикой D. Redmore et al. in Phosphorus and Sulfur, 1983, Vol 16, pp 233-238.

30 г (0,5 моль) этилендиамина смешивают с 82 г (1 моль) фосфористой кислоты, 250 мл воды и 250 мл (2,69 моль) 37% водного раствора HCl. Полученный раствор нагревают при перемешивании до 110°C и в течение 60 минут добавляют 90,25 г (1,1 моль) 36,6% водного раствора формальдегида. Выдерживание при 110°C продолжают еще в течение 120 минут. <sup>31</sup>P ЯМР анализ полученного продукта реакции показывает присутствие в качестве основных компонентов 25,2% этилендиаминтетра(метиленфосфоновой кислоты), 48,4% 2-аминоэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты), 10,1% этилендиаминтри(метиленфосфоновой кислоты) и 4,7% N-метилэтилендиаминтри(метиленфосфоновой кислоты).

#### Пример 9

38,86 г (0,4 моль) диаллиламина смешивают с 200 мл этанола и 100 мл воды. 111,48 г (0,4 моль) 96% чистой 2-хлорэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) смешивают при 10°C со 150 г воды и 30 г (0,375 моль) 50% раствора гидроксида натрия, разбавленного водой до объема 120 мл (раствор 1). 98 г (1,225 моль) 50% раствора гидроксида натрия разбавляют водой до объема 150 мл (раствор 2).

Растворы 1 и 2 добавляют к раствору, содержащему диаллиламин, при перемешивании и температуре 70-75°C. Выдерживание при 75°C продолжают еще в

течение 3 часов.  $^{31}\text{P}$  ЯМР анализ полученного продукта реакции показывает присутствие 63% диаллиламиномоно-этил-2-иминобис(метиленфосфоновой кислоты) и 10% 2-гидроксиэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты).

Пример 10

5 58,66 г (0,2 моль) 96% чистой 3-хлорпропилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) смешивают при перемешивании и температуре 10°C со 100 мл воды. К полученной суспензии при перемешивании и температуре между 6°C и 8°C добавляют раствор 32 г (0,4 моль) 50% гидроксида натрия, разбавленного водой до объема 100 мл. 18,8 г (0,2  
10 моль) фенола смешивают со 100 мл воды и 32 г (0,4 моль) 50% водного раствора гидроксида натрия. Полученный раствор при температуре 8°C добавляют к раствору, содержащему 3-хлорпропилиминобис(метиленфосфоновую кислоту). Затем 24 г (0,3 моль) 50% раствора гидроксида натрия, разбавленного водой до 50 мл, добавляют к  
15 реакционной смеси при 8°C, и полученную смесь нагревают и выдерживают при 100°C в течение 6 часов. При комнатной температуре к полученной смеси добавляют 80 мл концентрированной соляной кислоты, что приводит к образованию белого осадка, который затем собирают с помощью фильтрования. После промывки и сушки получают белый порошок (выход составляет 44,08 г или 65%).  $^{31}\text{P}$  ЯМР анализ  
20 полученного продукта реакции показывает присутствие 98% 3-феноксипропилбис(метиленфосфоновой кислоты).

Пример 11

26,41 г (0,2 моль) тригидрата сульфида натрия растворяют в 70 мл воды. 58,65 г (0,2  
25 моль) 96% чистой 3-хлорпропилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) смешивают при перемешивании и температуре 10°C со 100 мл воды и 16 г (0,2 моль) 50% раствора гидроксида натрия (раствор 1). 44 г (0,55 моль) 50% раствора гидроксида натрия разбавляют водой до объема 70 мл (раствор 2).

30 Растворы 1 и 2 при интенсивном перемешивании и температуре 70°C добавляют к раствору, содержащему сульфид, выдерживание продолжают в течение 3 часов, после того, как добавление будет закончено.  $^{31}\text{P}$  ЯМР анализ полученного продукта реакции показывает присутствие 89% сульфида ди[пропил-3-иминобис(метиленфосфоновой кислоты)] и 11% соответствующего тиола.

Пример 12

35 26,41 г (0,2 моль) тригидрата сульфида натрия растворяют в 70 мл воды. 55,7 г (0,2 моль) 2-хлорэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) смешивают при перемешивании и температуре 10°C с 75 мл воды и 15 г (0,1875 моль) 50% раствора гидроксида натрия (раствор 1). 49 г (0,6125 моль) 50% раствора гидроксида натрия  
40 разбавляют водой до объема 100 мл (раствор 2). Растворы 1 и 2 при интенсивном перемешивании и температуре 10°C добавляют к раствору, содержащему сульфид. Затем реакционную смесь при перемешивании выдерживают при 80°C в течение 4 часов.  $^{31}\text{P}$  ЯМР анализ полученного продукта реакции показывает присутствие 88%  
45 сульфида ди[этил-2-иминобис(метиленфосфоновой кислоты)] и 12% соответствующей 2-гидроксиэтилиминобис(метиленфосфоновой кислоты).

Пример 13

50 58,66 г (0,2 моль) 96% чистой 3-хлорпропилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) смешивают при перемешивании и температуре 10°C с 100 мл воды. К полученной суспензии при перемешивании и температуре 10°C добавляют раствор 16 г (0,2 моль) 50% гидроксида натрия, разбавленного водой до объема 60 мл (раствор 1). Раствор дисульфида натрия получают смешиванием 26,41 г (0,2 моль) тригидрата сульфида натрия с 6,4 г (0,2 моль) серы в 100 мл воды при перемешивании до полного

растворения серы. 44 г (0,55 моль) 50% раствора гидроксида натрия разбавляют водой до объема 70 мл (раствор 2). Растворы 1 и 2 при перемешивании и комнатной температуре добавляют к раствору, содержащему дисульфид, а затем полученную смесь нагревают и выдерживают при 95°C в течение 3 часов. <sup>31</sup>P ЯМР анализ реакционной смеси показывает присутствие 58% дисульфида ди[пропилиминобис(метиленфосфоновой кислоты)], 20% соответствующего моносульфида и 9% гидроксипропилиминобис (метиленфосфоновой кислоты).

#### Пример 14

58,66 г (0,2 моль) 96% чистой 3-хлорпропилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) смешивают при перемешивании и температуре 10°C с 100 мл воды. К полученной суспензии при перемешивании и температуре 10°C добавляют раствор 32 г (0,4 моль) 50% гидроксида натрия, разбавленного водой до объема 100 мл (раствор 1). 15,22 г (0,2 моль) тиомочевины смешивают с 50 мл воды (раствор 2). Раствор 2 добавляют к раствору 1 при перемешивании и температуре 10°C. После завершения добавления при перемешивании и температуре 10°C к полученной смеси добавляют 16 г (0,2 моль) 50% раствора гидроксида натрия, разбавленного водой до объема 60 мл. Полученную реакционную смесь нагревают и выдерживают при 95°C в течение 7 часов. Затем при комнатной температуре к реакционной смеси добавляют 32 г (0,4 моль) 50% раствора гидроксида натрия, и полученную смесь нагревают до 100°C и выдерживают при этой температуре и перемешивании в течение 2 часов. <sup>31</sup>P ЯМР анализ реакционной смеси показывает присутствие 53% пропилиминобис(метиленфосфоновой кислоты) натрий тиолата, 17% сульфида ди[пропилиминобис(метиленфосфоновой кислоты)] и 16% гидроксипропилиминобис(метиленфосфоновой кислоты).

Результаты исследований подтверждают существенные преимущества заявляемой технологии по сравнению с существующим уровнем техники. В частности:

Пример 1 показывает, что, в отличие от патентного документа GB 2306465, способы согласно настоящему изобретению приводят к продуктам реакции, по существу, не содержащим циклических фосфонатов, которые являются неэффективными, например, при их применении при обработке воды.

Пример 2, описывающий способ согласно настоящему изобретению, по сравнению со Сравнительным примером 7, освещает селективность по отношению к желаемым соединениям, таким как н-пропиламиноэтилиминобис(метиленфосфоновая кислота). Выход указанного соединения согласно способу, описанному в Примере 2, составляет 81,6%, выход, соединения согласно способу, описанному в Примере 7, составляет 10,6%.

Пример 3, описывает способ, согласно которому получают аминокэтилимино бис(метиленфосфоновую кислоту) с выходом 95%, по сравнению выходом указанного соединения, составляющим 48,8%, согласно Сравнительному примеру 8.

Пример 4 описывает получение 38,5% аминоксоединения совместно с 32,5% соединения, имеющего первичный амин, полностью замещенный метиленфосфовыми группировками, при сохранении незамещенными вторичных аминоксоединений. Такие смеси не могут быть синтезированы известными способами. Результаты научных наблюдений в отношении Примера 4 являются в равной степени применимыми и для Примера 5, приводящего к получению 56,2% соединения, включающего непрореагировавший вторичный амин и первичный амин, полностью замещенный метиленфосфовыми группировками. Такой продукт не может быть получен в значимых количествах с помощью традиционных способов. В этом отношении Примеры 1-34, описанные в патентном документе US 4,477,390,

иллюстрируют получение непрореагировавшего вторичного амина на уровне 2%, по сравнению с 56,2% согласно Примеру 5. Результаты настоящих исследований являются одинаково неожиданными по сравнению с результатами исследований, описанными в патентном документе US 3,974,090. Пример 2, описанный в указанном патентном документе, описывает преимущественную конверсию полностью фосфонированных соединений, по сравнению с 56,2% непрореагировавшего вторичного амина, полученного в Примере 5 согласно настоящему изобретению.

Аналогично, Пример 6 согласно настоящему изобретению описывает получение 76,3% аминотрисфосфонатного соединения по сравнению с 49% в соответствии с Примером 1, описанным в патентном документе US 3,974,090.

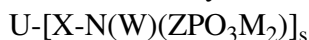
Кроме того, способ согласно настоящему изобретению позволяет легко вводить новые заместители в соединения, начиная с предварительно синтезированных аминов, по сравнению с трудоемкими подходами, известными из уровня техники.

Пример 9 иллюстрирует возможность получения с высокими выходами бис(метиленфосфоновой кислоты) этилендиамина, тем самым вторичный азот несет два аллильных (R') заместителя. При использовании традиционного способа, указанный синтез будет начинаться с N,N-ди(аллил)этилендиамина, получить который трудно и дорого.

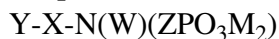
Примеры 10-14 описывают получение различных производных с высокими выходами. Сопоставимые с Примером 9, указанные способы демонстрируют универсальность способа согласно настоящему изобретению по сравнению с тем, что может быть сделано, используя линейные подходы, известные из уровня техники.

#### Формула изобретения

1. Способ получения алкиламиноалкиленфосфоновых кислот, имеющих формулу:



посредством взаимодействия соединения фосфоновой кислоты, имеющей формулу:



с предшественником для группировки U, выбранным из NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>R', NH(R')<sub>2</sub>, HOR', NaOH, Na<sub>2</sub>S, тиомочевины и Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>,

где структурные элементы имеют следующие значения:

Y представляет собой хлор;

X представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> линейные углеводородные цепи;

Z представляет собой C<sub>1</sub> алкилен;

M представляет собой H;

W представляет собой ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>,

U представляет собой группировку, выбранную из NH<sub>2</sub>, NHR', N(R')<sub>2</sub>, NH, N, OH, OR', S, SH и S-S, где R' представляет собой фенил или C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> линейную углеводородную цепь; s представляет собой 1, если U обозначает NH<sub>2</sub>, NHR', N(R')<sub>2</sub>, HS, OR' или OH; s

представляет собой 2, если U обозначает NH, S или S-S; и s представляет собой 3, если U обозначает N;

в водной среде, имеющей значение pH, равное 8 или больше, при температуре от 10°C до 110°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что значение pH реакционной смеси находится в диапазоне от 9 до 14.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что U выбран из NH<sub>2</sub>, NHR', N(R')<sub>2</sub>, NH и N.