

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 9/38

C07C229/16



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99808354.2

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1221557C

[22] 申请日 1999.7.8 [21] 申请号 99808354.2

[30] 优先权

[32] 1998.7.9 [33] IE [31] S980552

[86] 国际申请 PCT/IE1999/000062 1999.7.8

[87] 国际公布 WO2000/002888 英 2000.1.20

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.8

[71] 专利权人 农业卫士有限公司

地址 爱尔兰都柏林

共同专利权人 农作物保护控股公司

[72] 发明人 布赖恩·帕克

审查员 吴红权

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 黄益芬

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 制备 N-膦酰基甲基亚氨基二乙酸的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种节约能源和减少废液的生产 N-膦酰基甲基亚氨基二乙酸 (PMIDA) 即一种制备草甘膦的中间体的方法。使亚氨基二乙酸碱金属盐与亚磷酸以及强无机酸或其源进行反应, 形成亚氨基二乙酸亚磷酸盐和该强无机酸的碱金属盐。在去除后者盐后, 该亚氨基二乙酸亚磷酸盐通过与甲醛反应而转变成为 PMIDA。回收该 PMIDA 并将剩余的溶液在该方法中再循环。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备N-膦酰基甲基亚氨二乙酸(PMIDA)的方法,包括下列步骤:
 - (a) 使亚氨二乙酸(IDA)的碱金属盐与亚磷酸及强无机酸或该类酸源反
 - 5 应, 形成亚氨二乙酸亚磷酸盐和该强无机酸的碱金属盐;
 - (b) 去除至少一部分在步骤(a)中所形成的碱金属盐;
 - (c) 使步骤(a)所形成的亚氨二乙酸亚磷酸盐与亚磷酸及强无机酸或该类酸源、与甲醛一起反应, 以在该反应介质中形成 PMIDA。
2. 如权利要求 1 的方法, 还包括将步骤(c)所形成的 PMIDA 进行分离
- 10 的步骤。
3. 如权利要求 2 的方法, 还包括在该方法中再循环使用在分离 PMIDA 之后的剩余介质。
4. 如权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中在步骤(a)中使用 IDA 的碱金属盐水溶液。
- 15 5. 如权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中 IDA 的碱金属盐是二钠盐或二钾盐。
6. 如权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中在步骤(a)中, 该亚磷酸和该强无机酸源是 PCl_3 。
7. 如权利要求 4 的方法, 其中在步骤(a)中, 该亚磷酸和该强无机酸源
- 20 是 PCl_3 。
8. 如权利要求 5 的方法, 其中在步骤(a)中, 该亚磷酸和该强无机酸源是 PCl_3 。
9. 如权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中在步骤(c)中, 该亚磷酸和该强无机酸源是 PCl_3 。
- 25 10. 如权利要求 4 的方法, 其中在步骤(c)中, 该亚磷酸和该强无机酸源是 PCl_3 。
11. 如权利要求 5 的方法, 其中在步骤(c)中, 该亚磷酸和该强无机酸源是 PCl_3 。
12. 如权利要求 6 的方法, 其中在步骤(c)中, 该亚磷酸和该强无机酸
- 30 源是 PCl_3 。
13. 如权利要求 7 的方法, 其中在步骤(c)中, 该亚磷酸和该强无机酸

源是 PCl_3 。

14. 如权利要求 8 的方法，其中在步骤(c)中，该亚磷酸和该强无机酸源是 PCl_3 。

15. 一种亚氨基乙酸亚磷酸盐，可用包括 IDA 的碱金属盐与亚磷酸以及强无机酸或该类酸源进行反应的方法而获得。

16. 权利要求 15 的亚氨基乙酸亚磷酸盐，其中该方法包括权利要求 4 至 8 中任一项的方法所限定的特征。

17. 亚氨基乙酸亚磷酸盐在制备 PMIDA 中的用途。

18. 一种制备 N-磷酰基甲基甘氨酸的方法，该方法包括根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法制备 PMIDA。

制备 N-膦酰基甲基亚氨基二乙酸的方法

本发明涉及一种制备 N-膦酰基甲基亚氨基二乙酸(PMIDA)、亦称为
5 N,N-二乙酸氨基亚甲基膦酸的改良方法。PMIDA 是制备也称为草甘膦
(glyphosate)的膦酰甲基甘氨酸(PMG)的中间体,该膦酰甲基甘氨酸(PMG)是
一种已知的输导性、芽后的(postemergence)广谱除草剂。

现今广泛使用于制备 PMIDA 的方法涉及一种亚氨基二乙酸(IDA)的碱金
属盐在强无机酸溶液中与亚磷酸及甲醛反应。此方法在美国专利 4,724,103
10 与 4,775,498 中有报道。在此方法中,最初形成 IDA 的强无机酸盐和该无机
酸的碱金属盐。该 IDA 的强无机酸盐具有低的溶解度,从而使得该无机酸
的碱金属盐在此阶段中不容易去除而保留在反应介质中。而 IDA 无机酸盐
在其后的膦酰甲基化反应中会形成 PMIDA 与碱金属盐的一种混合物。后者
盐可加入能溶解该碱金属盐的足量的水至该混合物中,而将其与 PMIDA 分
15 开。而后,该 PMIDA 通过沉淀与过滤而自该溶液中回收。此方法的主要缺
点在于由于其必须加水溶解该碱金属盐而生成大量的废水,而要对这种本
来含有很有价值原料的液体实行循环使用是很复杂的。

因此,本发明的目的是提供一种制备 PMIDA 的方法,该方法可避免现
有技术中存在的缺点或使该缺点降至最低。

20 因此,本发明是提供一种制备 N-膦酰基甲基亚氨基二乙酸(PMIDA)的方
法,其包含下列步骤:

- (a) 使亚氨基二乙酸(IDA)的碱金属盐与亚磷酸及强无机酸或该类酸源反
应,形成亚氨基二乙酸亚磷酸盐和该强无机酸的碱金属盐;
- (b) 去除至少一部分在步骤(a)中所形成的碱金属盐;
- 25 (c) 使步骤(a)所形成的亚氨基二乙酸亚磷酸盐与亚磷酸及强无机酸或该
类酸源、与甲醛一起反应,以在该反应介质中形成 PMIDA; 并且若有需要,
(d) 分离该 PMIDA; 和
(e) 在分离该方法中的 PMIDA 后,可任选将剩余的介质再循环。

30 优选地,在步骤(a)中使用所述 IDA 的碱金属盐水溶液。该 IDA 的碱金
属盐优选为二钠或二钾盐。

可使用于本发明方法中的强无机酸包含氢氯酸、氢溴酸、氢碘酸和硫

酸。氢氟酸是优选的。

特别优选的亚磷酸源是 PCl_3 ，其在水性介质中水解时可产生氢氟酸。

中间化合物亚氨基二乙酸亚磷酸盐($\text{IDA} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$)是新颖的化合物且构成本发明的另一方面。

- 5 在本发明方法的步骤(a)中，加入或产生的强无机酸的量，应当正好足以中和所存在的 IDA 碱金属盐及任何的游离碱(诸如， NaOH)，优选为约 0.5 至 1.5，更优选为 0.5 至 1.0 酸当量。必须避免过量的强无机酸，因为任何的过量会形成本发明方法所不需要的 IDA 无机酸盐。在本发明方法中，该 IDA 盐与亚磷酸和强无机酸或此类酸源(诸如 PCl_3)的反应，会形成新的中间产物
- 10 亚氨基二乙酸亚磷酸盐，以及该强无机酸的碱金属盐。在冷却至约 85°C 后，该碱金属盐一般是利用过滤方法除去，其除去的量应足以避免该盐与最终产物(PMIDA)共沉淀。因为亚氨基二乙酸亚磷酸盐在反应介质内是高度可溶性的，而该碱金属盐是不溶解的，故该碱金属盐在此阶段(步骤(b))十分容易除去。

- 在步骤(a)中的反应是在温度为 40°C 至 75°C ，优选是约 45°C 至 65°C 下
- 15 进行约 1-4 小时。该反应混合物在去除该无机酸碱金属盐前，先被冷却到 80°C 至 90°C 的温度。该亚氨基二乙酸亚磷酸盐在此阶段维持在大约 60°C 的温度，优选是在 70°C 至 100°C 。

- 在步骤(c)，该亚氨基二乙酸亚磷酸盐是与另外量的亚磷酸和强无机酸或该类酸源以及甲醛在 105°C to 135°C 的温度范围内反应 30 分钟至 4 小时。
- 20 在冷却至约 30°C 后，PMIDA 在反应介质中形成固体沉淀物。接着分离 PMIDA(步骤(d))，可利用诸如过滤或离心的传统方式来实现。

- 来自步骤(d)的反应介质优选在本发明方法中再循环。在该循环过程中，若有需要，将碱金属如 NaOH 加到该亚氨基二乙酸亚磷酸盐中，至少部分地中和 HCl 等的游离酸。将亚磷酸和强无机酸或该类酸源(诸如 PCl_3)加到该再
- 25 循环介质中。接着在 45°C 至 65°C 反应约 30 分钟至 4 小时，将该反应产物冷却到约 20°C 至 40°C ，除去湿饼形式的足够量的强无机酸碱金属盐，一般是用过滤方法除去，使其再循环。该盐在此阶段中是容易除去的，因存在相当多的游离酸。当该盐是 NaCl 且该酸是 HCl 时，众所周知，在 28-30% 的 HCl 存在下， NaCl 在水中的溶解度基本上为零。然后所得的含有 H_3PO_4
- 30 和强无机酸的过滤液部分与 IDA 的碱金属盐反应，如上述步骤(a)所示，形成亚氨基二乙酸亚磷酸盐与强无机酸碱金属盐。所存在的该强无机酸量应不

过量，但要足以中和任何的游离碱金属和 IDA 盐，使之形成亚氨二乙酸亚磷酸盐而不是 IDA 的强无机酸盐。而后将碱金属盐按上述方式除去。

5 所得的亚氨二乙酸亚磷酸盐溶液保持在高温，一般高于 60℃，优选在 70℃ 至 100℃ 之间。若有必要，在此阶段可蒸沸掉水，以确保适量的水平衡和最大的液体再循环。上述所生成的剩余过滤液与甲醛一起加入亚氨二乙酸亚磷酸盐中，并以上述步骤(c)的方式反应，生成 PMIDA 和另外可在该方法中再循环的反应介质。亚氨二乙酸或其盐可以按 US 专利 5,689,000, 5,620,584; 或 4,782,183; 或 3,904,668 或 WO-A-94/24091 所述方法来制备。IDA 可以买到，所需的盐可以按已知方式制备。

10 依据本发明方法所制得的 PMIDA 的产率可高达 91%。而且，在反应期间所形成的无机酸碱金属盐可以湿饼方式除去，因此含有有价值原料的母液可再循环使用，由此大大降低废液的量，并提高环保的效率。该母液可含有按 60% 再循环液体计约 5% 的游离 HCl。由此可达到较高的再循环率例如 80%，这可从此后的实施例得知。

15 除非另有说明，实施例中使用的亚氨二乙酸二钠(DSIDA)是将二亚氨二乙酸(由 Aldrich 供应)用 2.2 摩尔当量的 50% NaOH 来中和所制得的。

实施例 1

20 为了模拟真正母液再循环的条件，产生一批合成液体。对源自于 Aldrich 的 37% HCl 溶液作了分析，发现其包含有 36.2% HCl。将 306.8g 水、82.6g NaCl 与 59.3g 上述 NaCl 溶液加入 1000ml 烧瓶中。所得的混合物在 30℃ 下搅拌 20 分钟，此后称之为“合成液”。

25 将合成液加至一个设有加热套、冷凝器和顶置搅拌器与温度计的 1 升反应器中。将物料加热并维持在 45℃ 与 65 之间，并将 152.0g 的 PCl_3 在 122 分钟期间泵入反应器。加 PCl_3 的速率是可变的，以此来控制温度。将该反应器内的物料冷却至约 40℃，并利用 Whatman 滤纸和具有约 10cm 直径的 1 升漏斗的过滤装置来过滤。滤饼留在过滤装置上。

30 将该滤液分成 365.0g(A 部分)与 141.0g(B 部分)两部分。在约 65℃ 下，将 432g 41% DSIDA(亚氨二乙酸二钠)加入至该反应器中。再加 56.0g 50% NaOH。加 A 部分，沸腾除去 150g H_2O 。将该物料在约 70℃ 下用上述过滤所使用的装置来过滤。滤饼用喷雾瓶喷的 30ml 冰水清洗，合并的滤饼在烤箱中烘干。将该固体干燥，且分析 114.0g 固体，其中 98.7% NaCl 被回收。

上述所得的滤液马上称重为 695.0g。将其中 521.1g 滤液加回至该反应器中。剩余液体，即 B 部分，再加入该反应器中。将这些物料加热至沸腾，在 2 小时内往反应器中泵入 88.70g 的 44% 甲醛。同时，剩余的滤液(173.9g)在 110 分钟内泵入其中。反应器内物料在沸腾下维持 60 分钟然后冷却至约 35℃。而后将该物料过滤，用喷雾瓶的 50g 冰 H₂O 清洗。该滤饼在烘箱中干燥过夜，而后进行 HPLC 分析。回收 197.0g，产率 99.2% PMIDA，相当于 86.1% 理论产率。

回收 749.0g 液体，其后分析并发现其含有约 4.80% HCl 和 18.1% NaCl。

实施例 2

留下 60% 所生成的母液或 449.0g 源于实施例 1 的母液，以供再循环。该液体加入一个 1 升的反应器内。如实施例 1 所述在该反应器内泵入 152.1g PCl₃。温度再维持在 45℃ 至 65℃ 之间，而该加料时间则被调整为 110 分钟。将反应器内物料冷却至约 40℃，以实施例 1 所述方式过滤。该滤饼保留在该过滤装置上，以供下一过滤步骤。

该滤液也分成 365.1g(A 部分)与 142.1g(B 部分)两部分。在约 65℃ 下，将 432g 41% DSIDA 加入至该反应器中。再加 56.0g 50% NaOH。其后加 A 部分。将该物料加热至沸腾，蒸去 150g 水。将该物料在约 70℃ 下用上述过滤方式所使用的装置过滤。滤饼用源自于喷雾瓶的 30g 冰水清洗，将合并的滤饼在烘箱中烘干。干燥该固体，分析 115.0g 固体，其中有 98.1% NaCl 被回收。

该热的滤液与清洗液被分成 522.0g 与 173.5g 两部分。522.0g 与剩余的液体即 B 部分一起被加回至该反应器中。将该物料加热至沸腾，且将 88.70g 的 44% CH₂O 以 114 分钟的时间计量加入该反应器内。同时，将另一部滤液(173.5g)以 108 分钟泵入其中。使这些物料在沸腾下再维持约 1 小时。然后将反应器与物料冷却至约 40℃ 并如实验 1 所述过滤。而后将滤饼用 50g 的冰 H₂O 清洗。留下 747.20g 滤液去再循环，且将该滤饼在烘箱干燥过夜。

该滤饼利用 HPLC 分析结果发现其中含有 99.1% PMIDA。回收 201.8g 干滤饼，其对应于 88.1% 理论产率。该液体分析显示有 4.8% HCl 与 18.0% NaCl。

实施例 3

448.3g 的在实施例 2 中留下的液体加入至反应器内。如实施例 1 所述

用 118 分钟时间在该反应器内泵入 151.8g 的 PCl_3 。在该加料期间，温度维持在 45°C 至 65°C 之间。将该反应器内物料冷却至约 40°C ，以实施例 1 所述方式过滤，该滤饼被留在过滤装置上。将该滤液分成两部分，364.0g A 部分和 141.0g 的 B 部分。

- 5 将 432g 41% DSIDA 加入至该反应器中。再加入 56.0g 50% NaOH，其后加入 A 部分。将这些物料加热至沸腾并蒸出 150g 水。这些物料在约 70°C 下用上述过滤方式所使用的装置来过滤。滤饼用源自于喷雾瓶的 30g 冰水清洗，将合并的滤饼干燥，分析 115.0g 固体，其中有 98.8% NaCl 被回收。

- 10 将该热的滤液和清洗液分成 520.1g 与 173.4g 两部分。520.1g 与 B 部分一起被加回至该反应器中。将这些物料加热至沸腾，用 118 分钟时间在该反应器内泵入 88.7g 的 44% CH_2O 。同时用 111 分钟泵入 173.4g 滤液。将该反应器内的物料在沸腾下再维持 1 小时，然后冷却至约 40°C 。将其过滤，该滤饼用 50g 的冰水清洗。将该滤饼在烘箱干燥过夜，用 HPLC 分析。测得该干滤饼 206.1g 含有 99.4% PMIDA。这相当于 90.2% 的理论产率。

- 15 该液体称重为 738.1g，留下供再循环。液体分析显示其中有 4.9% HCl 与 18.5% NaCl。

实施例 4

- 20 将 443.0g 的在实施例 3 中所留置的液体加至反应器内。如实施例 1 所述用 118 分钟时间在该反应器内泵入 152.0g 的 PCl_3 。在该加料期间，温度维持在 45°C 至 65°C 之间。该反应器内的物料被冷却至约 40°C ，将其过滤，将该滤饼留在实施例 1-3 所述的过滤装置上。该过滤液被分成两部分，360.1g A 部分与 141.0g B 部分。

- 25 将 432g 41% DSIDA 如实施例所述加入至该反应器中，并加 56.0g 50% NaOH，其后加入 A 部分。将这些物料加热至沸腾，蒸出 150g 水。该物料在约 70°C 下用上述过滤装置过滤。该滤饼用约 30g 冰水清洗，将该滤饼干燥后，分析 114.0g 固体，其中有 98.9% NaCl 被回收。

- 30 将该热的滤液与清洗液分成 518.1g 与 172.5g 两部分。将 518.1g 与 B 部分一起加回至该反应器中。将这些物料加热至沸腾，并用 120 分钟时间在该反应器内泵入 88.7g 的 44% CH_2O 。同时用 110 分钟将 172.5g 滤液泵入其中。该物料在沸腾下再维持另 1 小时然后冷却至约 40°C 。将该物料过滤，该滤饼用 50g 的冰水清洗。在烘箱干燥过夜，用 HPLC 分析。测得该干滤

饼 208.1g 中含有 99.4% PMIDA。这相当于 91.1% 的理论产率。

该液体称重为 730.2g, 供再循环使用。液体分析显示其中有 4.7% HCl 与 18.6% NaCl。

实施例 5

5 将 448.5g 的在实施例 4 中留下的液体加至反应器内。如实施例 1 所述用 118 分钟时间在该反应器内泵入 151.9g 的 PCl_3 。在该加料期间, 该温度维持在 45°C 至 65°C 之间。将该反应器内物料冷却至约 40°C, 如实施例所示将其过滤, 滤饼留在过滤装置上。将该过滤液分成两部分, 356.3g A 部分与 139.5g B 部分。

10 432g 41% DSIDA 如实施例所述加入至该反应器中, 再加 56.0g 50% NaOH, 其后加 A 部分。将这些物料加热至沸腾, 蒸出 150g 水。将该物料在约 70°C 下用上述第一次过滤用过的装置来过滤。然后该滤饼用约 30g 冰水清洗, 干燥滤饼, 其后用 117.1g 固体分析, 其中有 98.6% NaCl 被回收。

15 该热的滤液与清洗液分成 516.0g 与 172.1g 二部分。将 516.0g 该滤液与 B 部分一起加回至该反应器中。将这些物料加热至沸腾, 用 115 分钟时间在该反应器内泵入 88.7g 的 44% CH_2O 。同时以 108 分钟泵入 172.1g 滤液。该物料在沸腾下再维持 1 小时, 然后将物料冷却至约 40°C。过滤, 滤饼用 50g 的冰水清洗, 在烘箱干燥过夜, 用 HPLC 分析。该干滤饼 209.7g 被测出含有 98.7% PMIDA。这相当于 91.2% 的理论产率。

20 将该液体称重 723.8g, 供再循环。液体分析显示其中有 4.9% HCl 与 18.6% NaCl。

实施例 6

1. 将一个带磁力搅拌器的 500-ml Erlenmeyer 烧瓶置于冰浴中, 并加入 164.2g(物料 1)再循环液体。为了模拟真实液体再循环的条件, 将下列成份
25 在一个 2 升的 Erlenmeyer 烧瓶内混合生成一批合成液。将该混合物加热至 40°C, 且在磁力搅拌板上搅拌 2 小时。

| | | |
|----|--------|----------------------|
| | 528g | H_2O |
| | 207.7g | 36.1% HCl |
| | 118g | NaCl |
| 30 | 25g | PMIDA(基本上 100%) |
| | 15g | 羟甲基磷酸(基本上 100%) |

| | |
|-----|--------------------|
| 30g | N-甲基 IDA(基本上 100%) |
| 42g | 70% 亚磷酸 |
| 34g | 44% 甲醛 |

2. 将 PCl_3 (101.0g)(物料 2)以约 0.5g/分钟在快速搅拌下泵至上述液面下。
- 5 3. 在一半的 PCl_3 被加入后,该 PCl_3 泵就停止作用并将 41% DSIDA(432g)(物料 3)加入其中。
4. 当该烧瓶的温度冷却降到约 35°C , 再开始 PCl_3 料流。
5. 当 PCl_3 全部加入后, 加 50% NaOH(35.0g)(物料 4)。
6. 将该烧瓶称重, 而后转移至热板上, 而 365.7g 的水经煮沸而被蒸发掉。
- 10 7. 将该热的浆料真空过滤, 以分离出所形成的 NaCl。该 NaCl 用两份 25ml 水清洗。
8. 在含有磁力搅拌棒的 1-升玻璃压力反应器[有带螺纹的 Teflon 顶部的孔可将二个 1/8 英寸管子接套连接(Swagelok)至 1/8 英寸 FNPT(国家标准的管阴螺纹)以及将 1 个穿孔的 1/4 英寸 Swagelok 连接至 1/8 英寸 FNPT 的配合件]中, 加入 412.0g 再循环液体(物料 5)且置于一冰浴中。
- 15 9. PCl_3 (43.5g)(物料 6)以约 0.5g/min 速度泵入至快速搅拌的液体中。
10. 而后将该合并的 IDA 溶液与 NaCl 清洗水加入 1 升的反应器内, 并密封该反应器。
11. 将一个 1/4 英寸涂 Teflon 的 RTD(耐热检测器)插入 1/4 英寸 Swagelok 配合件, 并将该搅拌的物料加热至 105°C , 此时, 在该 1/8 英寸 Swagelok 配合件上的一个反应器排气阀关闭(相同的配合件经管路通至一个设有 60psi 压力的释放阀)。
- 20 12. 加热持续到该温度达到 125°C 。而后, 将 44% 甲醛(85.2g)(物料 7)以约 2g/min 的速度经过第三 Swagelok 配合件泵入。
13. 在加甲醛期间, 该温度保持在 128 与 130°C 之间, 在甲醛加完后, 再保持 45 分钟。
- 25 14. 利用压缩空气流使上述这批物料冷却至 30°C , 而后将该浆料转移到含有 115g 水的 2 升 Erlenmeyer 烧瓶。
15. 将该 PMIDA 浆料真空过滤。
16. 液体(576.2g)(母液)置于一边以供分析以及下次使用。将该 PMIDA 滤饼用 $3 \times 50\text{ml}$ 水流清洗。
- 30 17. 该 PMIDA 在烘箱中干燥过夜, 称重为 200.0%(产率), 用铜进行螯合滴

定显示该物质为 99.7% PMIDA, 相当于 87.9% 回收率。

18. 将合并的冲洗液与清洗液用 50% NaOH 中和至 pH1.2, 且搅拌过夜。再回收 4.4g 固体。

19. 最终循环的液体(进行 4 回)用 HPLC(高效液相层析法)分析, 发现其含有:

| | | |
|----|--------------------------------|--------|
| 5 | PMIDA | 2.86 % |
| | IDA | 未检测到 |
| | 羟甲基磷酸 | 1.7 % |
| | 甲基 IDA | 3.26 % |
| | H ₃ PO ₃ | 3.4 % |
| 10 | HCHO | 1.5 % |

下列的物料用于其后的实验中。在所有的情况下均使用上述实施例所述的步骤以及相同的设备。

70% 液体再循环的实验概述

| 进料 | 物质 | 第 1 回(g) | 第 2 回(g) | 第 3 回(g) | 第 4 回(g) |
|------|------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 部分 1 | | | | | |
| 1 | 液体 | 164.2 | 165.0 | 163.4 | 164.1 |
| 2 | PCl ₃ | 101.0 | 100.9 | 100.9 | 101.0 |
| 3 | DSIDA _{2.2} | 432.1 | 432.1 | 432.0 | 432.1 |
| 4 | 50% NaOH | 35.0 | 35.4 | 35.2 | 35.3 |
| 5 | 去 H ₂ O | 265.7 | 266.9 | 266.4 | 266.3 |
| 部分 2 | | | | | |
| 5 | 液体 | 412.0 | 414.0 | 413.2 | 411.0 |
| 6 | PCl ₃ | 43.5 | 42.0 | 43.6 | 43.5 |
| 7 | CH ₂ O(44%) | 85.2 | 82.1 | 82.3 | 82.1 |
| 回收 | | | | | |
| | PMIDA | 200.1 | 204.5 | 202.1 | 208.2 |

本领域熟练的技术人员均显知, 用更高浓度反应物和更大的母液再循环率不会背离本发明的范围。

本发明已用多种具体实例作了描述, 但可理解的是, 任何的修改、替代、省略以及变化均可在不偏离本发明范围下进行的。