(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 935446 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 935446

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07F 9/40

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.12.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.12.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.06.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

04.12.1992 US 985974

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **The University of Tennessee Research,** 415 Communications Building, Knoxville Tenn. 27996-0344, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Alexandratos, Spiro D.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Tetra-alkyylivinylideenifosfonaattimonomeerin synteesi

Syntes av en tetraalkylvinylidendifosfonatmonomer

Menetelmä tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaattimonomeerin valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee yleisesti menetelmää tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaatin monomeerin valmistamiseksi. Keksintö koskee erityisemmin menetelmää tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaatin monomeerin valmistamiseksi muutaman tunnin reaktioajassa.

Tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaatin monomeerillä on muutamia tärkeitä käyttökohteita mukaan lukien ioninvaihtohartsien, polymeeristen liekinestoaineiden ja farmaseuttisten sovellutusten valmistaminen. Tavanomaisia menetelmiä tämän monomeerin tuottamiseksi ovat olleet (1) tetranatrium(1-hydroksietylideeni)bis(fosfonaatin) lämpödehydraatio korkeissa lämpötiloissa ja (2) kaksivaiheprosessi, joka esitetään US-patentissa 4 939 284, joka käsittää metyleenibis(fosfonaatti)esterin emäskatalysoidun reaktion paraformaldehydin kanssa, jota seuraa happokatalysaattorin lisääminen alkoholin eliminoimiseksi reaktiotuotteesta. Ensimmäinen menetelmä on kuitenkin epäedullinen siksi, että siinä tarvitaan tarkkaa lämpötilan säätämistä dehydraatiovaiheen aikana ja pitkällistä aikaa vievää puhdistusprosessia. Toisessa menetelmässä vältetään nämä ongelmat mutta reaktioaikaa tarvitaan tavallisesti kymmenen päivää, jotta päästään seitsemänkymmenen prosentin konversioon koskien tetraisopropyylin esterimuotoa. Tämä menettely edellyttää lisäksi alkoholiliuottimen käyttöä, joka monimutkaistaa prosessiolosuhteita.

Keksinnön tarkoituksena on sen vuoksi saada aikaan parannettu menetelmä tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaatin monomeerin valmistamiseksi. Keksinnölle tunnusomaiset seikat ilmenevät oheisista patenttivaatimuksista.

Keksinnön tavoitteena on ollut saada aikaan menetelmä tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaatin monomeerin tuottamiseksi nopeasti.

Keksinnön mukaan tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaatin muodostaminen tapahtuu käyttäen vesipitoista liuotinta.

Keksinnön mukaan tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaattia tuotetaan antamalla vesipitoisen formaldehydiliuoksen reagoida samanaikaisesti kaikkien muiden vesipitoisten liukoisten aineosien kanssa.

Keksinnön mukaan tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaattia voidaan tuottaa ilman, että tarvitaan erillinen eliminointivaihe välituotteille tai että tarvitsee käyttää happokatalysaattoria.

Muut keksinnön tarkoitusperät ja edut, yhdessä toimintatavan kanssa, tulevat selviksi viittaamalla seuraavassa esitettävään yksityiskohtaiseen selitykseen, esimerkkeihin ja oheen liitettyihin patenttivaatimuksiin yhdessä jäljempänä kuvailtavan piirroksen kanssa:

Kuvio 1 kuvaa virtauskaaviona yhtä keksinnön mukaista menetelmää, ja

kuvio 2 esittää virtauskaaviona toista keksinnön mukaista menetelmää.

Edullinen menetelmä tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaatin monomeerin valmistamiseksi keksinnön mukaisesti kuvataan kuviossa 1. Reaktantit 10 kerätään tavanomaisista syöttölähteistä ja reaktantit 10 käsittävät ensimmäisenä reaktanttina 12 formaldehydin, kuten esimerkiksi formaliinin, paraformaldehydin tai trioksaanin. Toinen reaktantti käsittää sekundäärisen amiinin, esimerkiksi dipropyyliamiinin, dimetyyliamiinin tai dietyyliamiinin. Kolmantena reaktanttina 16 on tetra(alkyyli)-metyleenidifosfonaatti (MDA), kuten esimerkiksi tetra(metyyli)-, tai -(etyyli)-, tai -(propyyli)- tai -(isopropyyli)metyleenidifosfonaatti.

Tässä suoritusmuodossa reaktantit 10 yhdistetään liuottamalla amiini veteen, MDA ja formaliini lisätään ja tuloksena saatua seosta 18 sekoitetaan. pH:ta seurataan säädettäessä pH yli noin 6:een, jotta reaktio voi jatkua (jona aikana pH vaihtelee reaktion mukaan). Vaikka edullisin alku-pH -alue on 7,35-7,4, mikä tahansa pH yli 6 (ja 14:sta saakka) riittää. Alku-pH:n säätämiseksi voidaan lisätä sekundääristä amiini.HCl:ää (tai muita sellaisia tavanomaisia happamia formulaatioita) formaliinin kanssa. Siten voidaan lisätä formaliinia, dietyyliamiinia ja dietyyliamiini.HCl:ää ja MDA:ta. Formaliinin edullinen suhde dietyyliamiiniin ja dietyyliamiini.HCl:n MDA:han on noin 3,2:0,6:1:1. Tätä voidaan verrata edullisiin perusaineosasuhteisiin formaliini:dipropyyliamiini:MDA noin 3,2:1,8:1.

Vesipitoinen seos 18 sijoitetaan astiaan kuten paksuseinäiseen pulloon ja suljetaan tulpalla. Seosta 18 keitetään palautusjäähdytyksessä noin yksi - kaksi tuntia tuotteen 20 aikaansaamiseksi. Näissä edullisimmissa olosuhteissa yli kahden tunnin lisääntynyt palautusaika ei olennaisesti vaikuta saantoon.

Kaikkein edullisimmassa keksinnön mukaisessa muodossa voidaan saada puhtaampi tuote puhdistamalla tuote 20. Tuote 20 sijoitetaan erotussuppiloon. Tässä edulli-

sessa menetelmässä, seoksen 18 noin yksi-kaksituntisen palautusjäähdytyksen jälkeen mutta ennen tolueenin lisäämistä toisen seoksen 22 muodostamiseksi, tolueeni ja atseotrooppi lisätään tuotteeseen 20. Tilavuus tolueenia ja puoli tolueenitilavuutta 1 N HCl:ää (ja myös edullisesti sisältäen NaCl:a) lisätään sen jälkeen toisen seoksen 22 muodostamiseksi. Tätä toista seosta 22 sekoitetaan ja sisällön annetaan laskeutua.

Toisen seoksen 22 tolueenikerros poistetaan ja pesu tuoreella tolueenilla suoritetaan vesikerroksen päällä. Kaksi tolueenikerrosta yhdistetään sitten tolueeniliuoksen 24 muodostamiseksi. Yhdistetty tolueeniliuos 24 lisätään yksikaulakolviin ja kolviin lisätään Dean-Stark -loukku ja jäähdytin. Tolueeniliuosta 24 keitetään palautusjäähdytyksessä noin kolme tuntia, tyhjentäen Dean-Stark -loukkua riittävästi (tavallisesti useita kertoja) kunnes vain tolueenia tislautuu yli. Tolueeniosa poistetaan sitten käyttäen pyöröhaihdutinta kuumentaen tolueeniliuos 24 60 °C:seen.

Kevyet lopputuotteet tislataan sen jälkeen pois jäljelle jääneestä liuoksesta 26 alipaineolosuhteissa (0,05-0,10 torria; 6,65-13,3 Pa). Tislaus lopetetaan sen jälkeen kun lämpötila saavuttaa 104 °C (vaatii tavallisesti noin tunnin ajan). Kolvi avataan sen jälkeen ilmakehän paineeseen, kun jäljelle jäänyt liuos jäähtyy 25 °C:seen. Jäljelle jäänyt tuoteseos 28 sisältää monomeeristä tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaattia ja MDA:ta suhteessa noin 81:19 tai enemmän ja tuotesaannolla noin 90 %.

Keksinnön mukaisessa toisessa muodossa, joka esitetään kuviossa 2, säädetty pH toisessa vaiheessa voidaan saada aikaan lisäämällä väkevää happoa kuten HCl:ää pH:n asettamiseksi arvoon 6 tai sen yläpuolelle. Kolmannessa vaiheessa seosta 18 keitetään palautusjäähdytyksessä noin kolme tuntia, jolloin saadaan tuotetta 20. Palautusajan pidentäminen yli noin kolmen tunnin ei olennaisesti vaikuta saantoon.

Kuten edullisessa kuvion 1 mukaisessa prosessissa, jatkopuhdistusvaiheita voidaan käyttää tuotepuhtauden parantamiseksi. Kuten kuviossa 2 esitetään, tilavuus tolueenia ja puolitilavuutta siitä 1 N HCl:ää lisätään tuotteeseen 20 toisen seoksen 22 muodostamiseksi. Jatkoprosessointivaiheet ovat olennaisesti samat kuin kuvion 1 mukaisessa prosessissa. Jäljelle jäänyt tuoteseos sisältää monomeeristä tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaattia ja MDA:ta suhteessa noin 7:3 ja enemmän.

Seuraavat rajoittamattomat esimerkit kuvaavat menetelmiä tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaatin valmistamiseksi.

Esimerkki 1

200 ml:n paksuseinäiseen kolviin sijoitetaan 18,0 g dipropyyliamiinia, 13,2 g H_2O:ta ja 13,3 ml väkevöityä HCl:ää. HCl:ää lisätään hitaasti johtuen reaktion eksotermisyydestä. Sen jälkeen lisätään 32,1 g tetraisopropyylimetyleenidifosfonaattia (MDA) ja 25,0 g formaliinia. Sekoitetaan ja mitataan pH. Riittävästi amiinia lisätään (tavallisesti 3 ml, jolloin saadaan loppu-pH:ksi 7,35-7,4. Kolvi suljetaan teflontulpalla, keitetään palautusjäähdytyksessä kolme tuntia ja jäähdytetään 25 °C:seen.

Liuos sijoitetaan erotussuppiloon, lisätään 50 ml 1 N HCl:ää ja 100 ml tolueenia. Sekoitetaan, annetaan laskeutua ja otetaan tolueenikerros talteen. Vesikerroksen pesu toistetaan lisäämällä 100 ml tolueenia. Tolueenikerrokset yhdistetään ja keitetään palautusjäähdytyksessä kolme tuntia kolvissa, johon on liitetty jäähdytin ja Dean-Stark -loukku. Jäähdytetään ja tolueeni poistetaan pyöröhaihduttimessa. Kevyet hännät tislataan pois alipaineessa (0,05-0,10 torria; 6,65-13,3 Pa) ja tislaus lopetetaan, kun lämpötila on 104 °C:ssa (yksi tunti). Tuote jäähdytetään. Kaksikymmentäkaksi grammaa eristetään 97 %:n puhtaudessa vinylideeni:MDA-suhteessa 70:30.

Esimerkki 2

Kuten esimerkissä 1 edellä, paitsi että pH säädetään 6,85:ksi; tuloksena saatu vinylideeni:MDA-suhde on 22,7:72,3.

Esimerkki 3

Kuten esimerkissä 1 edellä, paitsi että HCl:ää ei lisätty (pH=14); saatu vinylideeni:MDA-suhde on 63,6:36,4. Tämä toistettiin pH-arvoissa 8-14 lisäyksillä noin 1,0. Vinylideeni:MDA-suhde parani tasaisesti alennettaessa pH alle 14 kunnes saavutettiin pH 6-7 kuten muissa esimerkeissä on osoitettu.

Esimerkki 4

Kuten esimerkissä 1, paitsi että käytetään 40-prosenttista vesipitoista dimetyyliamiiniliuosta, 5:2:1 formaliini:amiini:MDA-alkusuhdetta ja pH-arvoa 6,86; tuloksena vinylideeni:MDA-suhde 3,4:96,6.

Esimerkki 5

Kuten esimerkissä 4, paitsi että pH säädetään 7,21:ksi; tuloksena saatu vinylideeni:MDA-suhde on 48,6:51,4.

Esimerkki 6

Kuten esimerkissä 4, paitsi että pH on 7,43; tuloksena saatu vinylideeni:MDA-suhde on 56,3:43,7.

Esimerkki 7

Kuten esimerkissä 4, paitsi että pH on 7,73; tuloksena saatu vinylideeni:MDA-suhde on 67,4:32,6.

Esimerkki 8

Kuten esimerkissä 1, paitsi että paraformaldehydi:dietyyliamiini:MDA-suhde on 5:2:1 eikä vettä liuottimena; vinylideeni:MDA-suhde on 54,2:45,8 ja saanto on 57 %.

Esimerkki 9

Kuten esimerkissä 8, paitsi että suhde on 2:2:1 ja reaktioaika on 16,5 tuntia; vinylideeni:MDA-suhde on 40:60 ja saanto on 42 %.

Esimerkki 10

Samat vaiheet kuin esimerkissä 1 suoritettiin, paitsi että sekundäärinen amiini kompleksoituna HCl:n kanssa lisättiin yhdessä formaliinin kanssa, mikä teki tarpeettomaksi pH:n säätämisen käyttäen HCl:ää kuvion 1 mukaisessa vaiheessa kaksi. Suhde formaliini:dietyyliamiini:dietyyliamiini.HCl:MDA on edullisesti noin 3,2:0,6:1:1. Dietyyliamiinia voi olla mikä tahansa määrä välillä 0,1–1,0 moolia, edullisimmin 0,6 moolia. 0,4 moolin kohdalla saanto on 90,3 % (MDA/monomeeri = 33/67); 0,5 moolin kohdalla saanto on 85,3 % (MDA/monomeeri = 25/75); 0,9 moolin kohdalla saanto on 54 % (MDA/monomeeri = 38/62).

Esimerkki 11

Samaa menettelyä kuin esimerkissä 10 noudatettiin, paitsi että dietyyliamiini.HCl:n määrä vaihteli välillä 0,1-5,0 moolia, edullisimman tason ollessa 1,0 moolia. 0,6 moolin kohdalla saanto on 79,8 %, MDA/monomeeri = 20/80. 0,8 moolin kohdalla saanto on 83,1 %, MDA/monomeeri = 20/80.

Esimerkki 12

Samaa menettelyä kuin esimerkissä 10 noudatettiin, paitsi että käytetyn formaliinin määrä vaihteli välillä 1,0-10,0 moolia (edullisimmin se oli 3,2 moolia). 4,0 moolin kohdalla saanto on 82,5 %, MDA/monomeeri = 21/79. 5,0 moolin kohdalla saanto on 80,6 %, MDA/monomeeri = 23/77.

Esimerkki 13

Samaa menettelyä kuin esimerkissä 10 noudatettiin mutta kaikkia aineosamääriä lisättiin samalla molaarisella prosenttisuudella paitsi MDA:ta. Tuotetulokset ovat pääasiallisesti muuttumattomat. Jos määriä lisätään 10 %:lla, saanto on 84,2 %, MDA/monomeeri = 22/78. Jos määriä lisätään 40 %:lla, silloin saanto on 76 %, MDA/monomeeri-suhde on 19/81.

Esimerkki 14

Samaa menettelyä kuin esimerkissä 10 noudatettiin, paitsi että käytettin useita erilaisia sekundäärisiä amiineja ja sekundäärisen amiinin suoloja. Dipropyyliamiini (0,1–1,0 moolia) yhdistettiin dimetyyliamiini.HCl:n kanssa suhteessa esimerkiksi dipropyyliamiinia 0,6 moolia ja dimetyyliamiini.HCl:ää 1 mooli. Tämä tuottaa 83,9 %, MDA/monomeeri (VDPA) -suhteen ollessa 34/66.

Dietyyliamiini (0,1–1,0 moolia) yhdistettiin dimetyyliamiini.HCl:n kanssa edullisessa suhteessa dietyyliamiinia 0,6 moolia/dimetyyliamiini.HCl:ää 1 mooli. Tämä tuottaa 86,7 %, MDA/VDPA-monomeerisuhteella 25/75.

Dibutyyliamiini (0,1-1,0 moolia) yhdistettiin dimetyliamiini.HCl:n kanssa suhteessa 0,6-1,0 tuotesaannon ollessa 58 %. MDA/VDPA-monomeerisuhde on 33/67.

Esimerkki 15

Samaa menettelyä kuin esimerkissä 10 noudatettiin arvioiden lämpötilan vaikutus saantoon ja MDA/monomeeri (VDPA) -suhteeseen. Suhde formaliini:dietyyliamiini:dimetyyliamiini.HCl:MDA oli 3,2:0,7:1,0:1,0. Kaksi tuntia palautuksessa tuotti 80,1 %, MDA/monomeeri-suhteen ollessa 24/76. Kaksi tuntia 64 °C:ssa tuotti 78,2 %, MDA/monomeeri-suhteen ollessa 43/57. Kaksi tuntia 50 °C:ssa tuotti 87,9 %, MDA/monomeerisuhteen ollessa 67/23.

Esimerkki 16

Edullisin muoto keksinnön mukaisesta ensimmäisestä suoritusmuodosta valmistettiin seuraavasti:

A. Reaktiopanos valmistettiin

1. Hankitaan 2 litran reaktioastia sekoittimella;

2. Lisätään 34,4 grammaa (0,314 moolia) dietyyliamiinihydrokloridia astiaan;

3. Lisätään 81,5 grammaa (75 ml, 1,00 moolia) formaliinia ja sekoitetaan kunnes dietyyliamiinihydrokloridi on täysin liuennut;

4. Lisätään 108 grammaa (102 ml, 0,314 moolia) MDA:ta ja sekoitetaan useita minuutteja kunnes gradientti häviää;

5. Lisätään 13,8 grammaa (20 ml, 0,19 moolia) dietyyliamiinia. (Lämpötila kohoaa tavallisesti 35 °C:seen 25 °C:sta sen jälkeen kun dietyyliamiini on kokonaan sekoitettu).

B. Palautusseos:

1. Astia suljetaan käyttäen sopivaa akkua, joka mahdollistaa tilavuuden kasvun, kun lämpötila kohoaa, ja seosta kuumennetaan palautusjäähdytyksessä @ 100 °C:ssa 2 tunnin ajan sekoittaen; ja

2. Astia jäähdytetään huoneenlämpötilaan (jos käsittely ennen seuraavaa vaihetta on tarpeen).

C. Atseotrooppiseoksen valmistaminen:

1. Lisätään 628 ml tolueenia. Seoksessa esiintyy kaksi erillistä faasia. Ylempi kerros, tolueeni, on kirkas ja alempi vesikerros on kellanruskea;

2. Liitetään Dean-Stark-loukku (tai vastaava) veden, tolueenin ja karkean kontaminantin keräämiseksi;

3. Systeemiä sekoitetaan ja kuumennetaan nopeasti (alkaen noin 90 °C:sta ja nostetaan sitten hitaasti 112 °C:seen, kun vesi on kokonaan poistunut) atseotroopin, vesi tolueenin kanssa, keittämiseksi palautusjäähdytyksessä seoksesta. Atseotrooppiliuoksessa, jota on käsitelty, esiintyy kaksi faasia (alempi kerros on vettä ja ylempi

kerros on tolueenia) kerättynä loukkuun. Kuumentamista jatketaan kunnes vesi lakkaa tislautumasta yli. Kerätyn veden kokonaistilavuuden tulisi olla suunnilleen 62,8 ml.;

4. Kerätty vesi heitetään pois yhdessä jäännöstolueenin kanssa, joka kelluu loukussa ja

5. Kellanruskea jäännös on läsnä tuotepullon pohjalla. Ainetta jäähdytetään sekoituksessa tämän jäännöksen suspendoimiseksi ja dispergoimiseksi sen kiinteytyessä.

Puhdistusvaiheet:

A. Tuotteen uuttaminen:

1. Edellä oleva tuote siirretään sopivankokoiseen erotussuppiloon ja sen jälkeen lisätään 157 ml NaCl:lla kyllästettyä 1 N $HCl_{(aq)}$-liuosta*.

2. Systeemiä sekoitetaan voimakkaasti kunnes se on täysin sekaisin ja sen jälkeen systeemin annetaan laskeutua kunnes ylempi tolueenikerros tulee kirkkaaksi (vie tavallisesti 5-10 minuuttia).

3. Kerätään laskuhanan kautta alempi kerros (sisältää vesifaasin ja joitakin kiinteitä aineita) pohjan kautta;

4. Erotussuppiloon jäänyt tolueenifaasi otetaan talteen jatkokäsittelyä varten;

5. Vesifaasi ja edellä vaiheesta 3 saatu kiinteitä aineita sisältävä seos kaadetaan takaisin erotussuppiloon ja sen jälkeen lisätään 314 ml tuoretta tolueenia. Seosta käsitellään samoilla menettelyillä kuin puhdistusvaiheissa 2, 3 ja 4 edellä ja

6. Vesifaasi ja kiinteitä aineita sisältävä seos heitetään pois (kokonaistilavuus on noin 220 ml).

* 200 ml 1 N $HCl_{(aq)}$:aa + 50 g NaCl:a. Seosta sekoitetaan kunnes NaCl on täysin liuennut ennen käyttöä.

B. Toiset atseotrooppivaiheet:

1. Edellä puhdistusvaiheista A.4 ja 5 saadut tolueeniliuokset sekoitetaan ja tislataan atseotrooppina palautusjäähdytyksessä (lämpötilan tulisi olla noin 110 °C ± 5 °C) 3 tunnin ajan samassa laitteessa, jota edellä käytettiin. Heitetään ensimmäiset loukkuun kerääntyneistä 314 ml:sta liuosta pois (sisältää enimmäkseen tolueenia ja pie-

nen määrän vettä) ja jatketaan liuoksen kuumentamista palautusjäähdytyksessä kunnes kolme tuntia on kulunut ja

2. Sen jälkeen kun liuos on jäähtynyt 25 °C:seen (huoneenlämpötila), liuos suodatetaan ja se on sen jälkeen valmis vakuumitislaukseen.

C. Vakuumitislaus:

1. Suurin osa tolueenista tislataan pois alipaineessa (10 mmHg) 70 °C:ssa (alkaen 50 °C:sta ja kohoaa sitten 70 °C:seen nopeudella noin 1 °C/min.) 1 tunnin kuluessa;

2. Tislataan loput tolueenista ja epäpuhtauksista pois korkeassa vakuumissa (0,1 mmHg) 105 °C:ssa 30 minuutin kuluessa* ja

3. Lämmitys katkaistaan ja systeemin annetaan jäähtyä huoneenlämpötilaan. Turvallisuussyistä vakuumia ei päästetä kunnes tuote on täysin jäähtynyt.

Yhdeksänkymmentäkuusi grammaa (89,8 %:n saanto) monomeeriliuosta MDA:VDPA:ssa ja suhteessa 19/81 saadaan tällä edellä kuvaillulla menettelyllä.

* Huomattakoon, että muut vakuumikokeet osoittavat, että monomeerin saantosuhde tetra(alkyyli)metyleenidifosfonaattiin on jopa noin 9:1 hyvin korkeavakuumisessa prosessoinnissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaattimonomeerin valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että menetelmässä:

(a) yhdistetään sekundäärinen amiini, formaldehydi ja tetra(alkyyli)metyleenidifosfonaatti siten, että muodostuu vesipitoinen seos, jonka pH on korkeampi kuin 6, ja

(b) kuumennetaan saatua vesipitoista seosta palautusjäähdytyksellä siten, että saadaan reaktiotuotetta, joka sisältää tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaattimonomeeriä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheessa (a) saadun vesipitoisen seoksen pH ylläpidetään korkeampana kuin 6.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että tetra(alkyyli)metyleenidifosfonaatti valitaan joukosta, jonka muodostavat tetra(metyyli)-, tetra(etyyli)-, tetra(propyyli)- ja tetra(isopropyyli)metyleenidifosfonaatti.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sekundäärinen amiini sisältää ainakin yhtä dipropyyliamiinista, dietyyliamiinista ja dimetyyliamiinista.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että formaldehydireaktanttina käytetään formaliinia, paraformaldehydiä tai trioksaania.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sekundääristä amiinia on noin 0,1–1,0 moolia.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että formaliinin määrä on välillä noin 0,1–1,0 moolia.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että se käsittää lisäksi puhdistusvaiheen, jossa

(a) palautusjäähdytyksellä saatuun tuotteeseen lisätään tolueenia ja happoa seoksen muodostamiseksi;

(b) kohdassa (a) saatua seosta kuumennetaan palautusjäähdytyksellä; ja

(c) kohdassa (b) palautusjäähdytyksellä käsitellystä seoksesta haihdutetaan ja tislataan ei-toivotut aineosat puhdistetun tetra-alkyylivinylideeni-1,1-difosfonaattimonomeerin saamiseksi.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että monomeerin vinylideeni:MDA-suhde on alueella noin 3,4:96,6–7:3.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että monomeerin ja tetra(alkyyli)metyleenidifosfonaatin suhde on enimmillään noin 9:1, jos tislaus puhdistusvaiheessa tapahtuu vakuumissa, jossa paine on alempi kuin noin 0,01 mm Hg.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av tetraalkylvinyliden-1,1-difosfonatmonomer, **kännetecknat** av att i förfarandet:

(a) kombineras en sekundär amin, formaldehyd och tetra(alkyl)metylendifosfonat så, att det uppstår en vattenhaltig blandning, vars pH är högre än 6, och

(b) upphettas den framställda vattenhaltiga blandningen med återflödeskylning så att en reaktionsprodukt erhålls, vilken innehåller tetraalkylvinyliden-1,1-difosfonatmonomer.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att pH hos den i steg (a) erhållna vattenhaltiga blandningen upprätthålls högre än 6.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att tetra(alkyl)metylendifosfonatet väljs ur gruppen bestående av tetra(metyl)-, tetra(etyl)-, tetra(propyl)- och tetra(isopropyl)metylendifosfonat.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att den sekundära aminen innehåller åtminstone en av följande: dipropylamin, dietylamin och dimetylamin.

5. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att som formaldehydreaktants används formalin, paraformaldehyd eller trioxan.

6. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att det finns sekundäramin i en mängd mellan ca 0,1-1,0 mol.

7. Förfarande enligt patentkrav 5, **kännetecknat** av att formalinens mängd är mellan ca 0,1-1,0 mol.

8. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att den dessutom innefattar ett reningssteg, varvid

(a) till produkten som erhållits med återflödeskylning tillsätts toluen och syra för att åstadkomma en blandning;

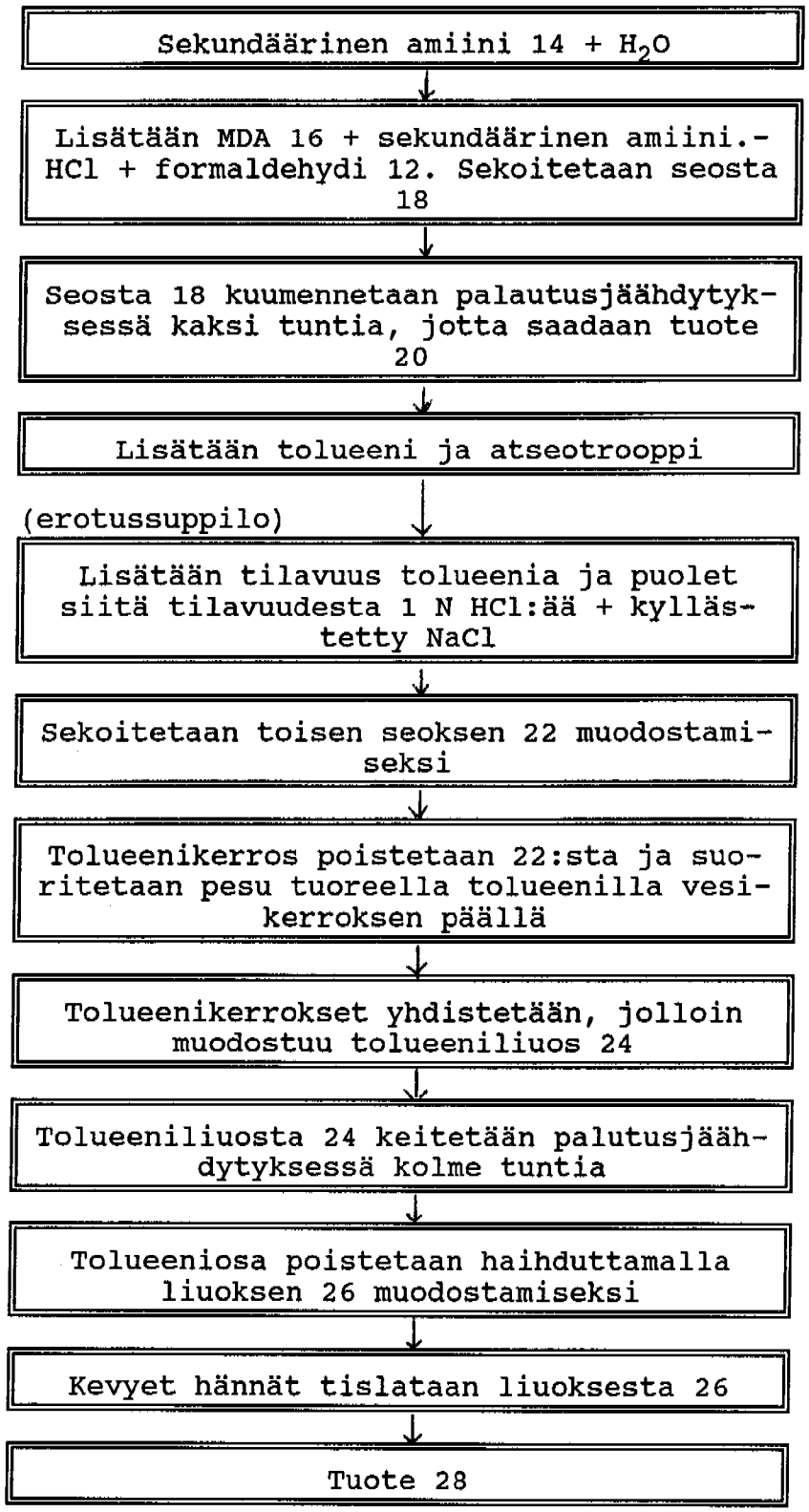
(b) blandningen som erhållits i punkt (a) hettas upp med återflödeskylning; och

(c) från blandningen som behandlats i punkt (b) med återflödeskylning avdunstas och destilleras icke-önskade beståndsdelar för att få renat tetraalkylvinyliden-1,1-difosfonatmonomer.

9. Förfarande enligt patentkrav 8, **kännetecknat** av att monomerens vinyliden:MDA-förhållande är i området ca 3,4:96,6–7:3.

10. Förfarande enligt patentkrav 8, **kännetecknat** av att förhållandet mellan monomer och tetra(alkyl)metylendifosfonat är högst ca 9:1, om destillationen i reningssteget sker i vakuum, varvid trycket är lägre än ca 0,01 mm Hg.

Kuvio 1


Sekundäärinen amiini 14 + H_2O
Lisätään MDA 16 + sekundäärinen amiini.-HCl + formaldehydi 12. Sekoitetaan seosta 18
Seosta 18 kuumennetaan palautusjäähdytyksessä kaksi tuntia, jotta saadaan tuote 20
Lisätään tolueeni ja atseotrooppi
(erotussuppilo)
Lisätään tilavuus tolueenia ja puolet siitä tilavuudesta 1 N HCl:ää + kyllästetty NaCl
Sekoitetaan toisen seoksen 22 muodostamiseksi
Tolueenikerros poistetaan 22:sta ja suoritetaan pesu tuoreella tolueenilla vesikerroksen päällä
Tolueenikerrokset yhdistetään, jolloin muodostuu tolueeniliuos 24
Tolueeniliuosta 24 keitetään palutusjäähdytyksessä kolme tuntia
Tolueeniosa poistetaan haihduttamalla liuoksen 26 muodostamiseksi
Kevyet hännät tislataan liuoksesta 26
Tuote 28

Kuvio 2


Sekundäärinen amiini 14 + H_2O
Lisätään MDA 16 + sekundäärinen + formaldehydi 12. Sekoitetaan seosta 18 pH > tai = 6
Seosta 18 kuumennetaan palautusjäähdytyksessä kolme tuntia, jotta saadaan tuote 20
(erotussuppilo)
Lisätään tilavuus tolueenia ja puolet siitä tilavuudesta 1 N HCl:ää
Sekoitetaan toisen seoksen 22 muodostamiseksi
Tolueenikerros poistetaan 22:sta ja suoritetaan pesu tuoreella tolueenilla vesikerroksen päällä
Tolueenikerrokset yhdistetään, jolloin muodostuu tolueeniliuos 24
Tolueeniliuosta 24 keitetään palautusjäähdytyksessä kolme tuntia
Tolueeniosa poistetaan haihduttamalla liuoksen 26 muodostamiseksi
Kevyet hännät tislataan tuotteesta 28
Tuote 28