

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 782476 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **782476**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification (IPC<sup>1</sup>)  
**C07F 0/**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **14.08.1978**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **14.08.1978**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **10.12.1979**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

09.06.1978 US 91425078

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 •BUCKMAN LABORATORIES INC, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 •FENYES JOSEPH GABRIEL EGON, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**

**2 •PERA JOHN DOMINIC, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**

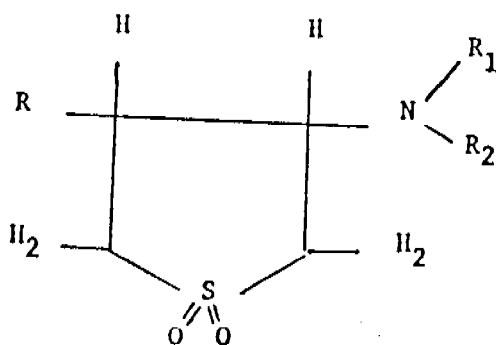
(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

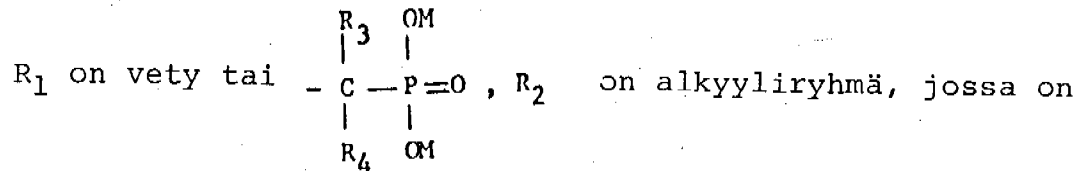
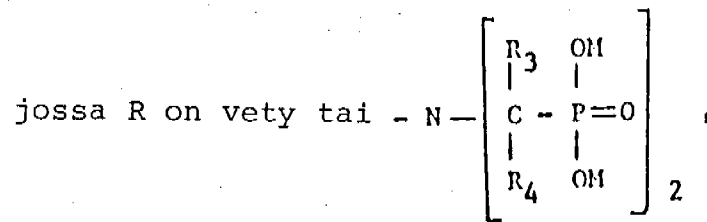
**Aminoalkylenfosfoniumsyror och deras salter samt deras användning i vattensystem**

Buckman Laboratories, Inc., 1256 North McLean Boulevard,  
Memphis, Tennessee 38108, Yhdysvallat

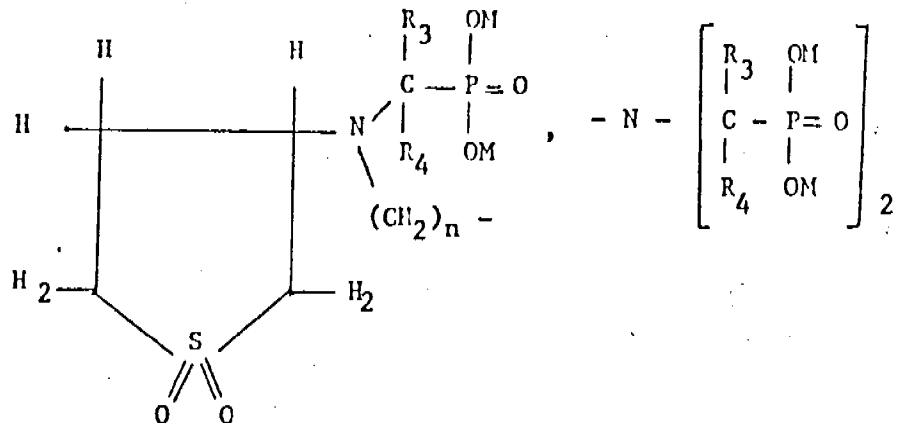
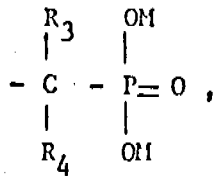
Aminoalkyleenifosfonihappoja ja niiden suoloja ja niiden käyttö  
vesijärjestelmissä - Aminoalkylenfosfoniumsyror och deras salter  
samt deras användning i vattensystem

Tämä keksintö koskee tetrahydrotiofenamiini-1,1-dioksidien  
fosfonialkyleenijohdannaisia ja niiden käyttöä estämään karstan ja  
lietteen saostumista jäähdytysvesijärjestelmien ja kattiloiden läm-  
mönsiirtopintoihin. Keksinnössämme käyttökelpoiset uudet ainekoostu-  
mukset ovat myös määriteltävissä aminoalkyleenifosfonihapoiksi ja  
niiden alkalimetallisuoloiksi, joiden kaava on

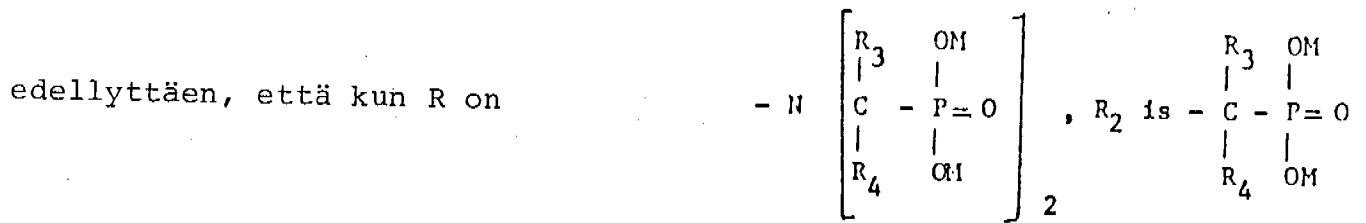




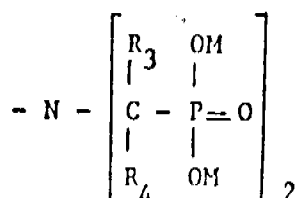
1-4 hiiliatomia, 2-hydroksietyyli, 2-hydroksipropyli, 3-kloori-2-hydroksipropyli,



$R_3$  ja  $R_4$  voivat olla samoja tai erilaisia ja valitut ryhmästä, jonka muodostavat vety ja alkyyli, jossa on 1-4 hiiliatomia;  $n$  on 1 tai 2;  $M$  on vety tai alkalimetalli;



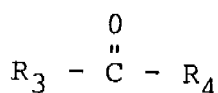
ja edellyttäen edelleen, että  $R_1$  on vety vain kun  $R_2$  on



Fosfonialkyleeni-tetrahydrotiofenamiini-1,1-dioksideja valmistetaan tavanomaisin menetelmin käyttämällä primäärisiä tai sekundäärisiä tetrahydrotiofenamiini-1,1-dioksideja tai niiden hydroklorideja, aldehydiä tai ketonia ja ortofosforihapoketta.

Tämän keksinnön seoksien valmistuksessa käytettäviä primäärisiä ja sekundäärisiä tetrahydrotiofenamiini-1,1-dioksideja valmistetaan tavallisesti antamalla 2,5-dihydrotiofeeni-1,1-dioksidin reagoida ammoniakkin ja primääristen amiinien kanssa. Tyypillisiä esimerkkejä käyttökelpoisista amiineista ovat tetrahydro-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi, tetrahydro-N-metyyli-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi, N-etyyli-tetrahydro-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi, tetrahydro-N-propyyli-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi, N-n-butyylitetrahydro-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi, tetrahydro-N-isopropyyli-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi, tetrahydro-N-isobutyli-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi, N-sek-butyylitetrahydro-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi, tetrahydro-N-(2-hydroksietyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi, tetrahydro-N-(2-hydroksipropyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi, N-(3-kloori-2-hydroksipropyyli)-tetrahydro-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi, tetrahydro-3,4-tiodeenidiamiini-1,1-dioksidi, N,N'-metyleenibis(tetrahydro-3-tiofenamiini)-1,1,1',1'-tetraoksidi, ja N,N'-etyleenibis(tetrahydro-3-tiofenamiini)-1,1,1',1'-tetraoksidi.

Tämän keksinnön menetelmissä käyttökelpoisten aldehydien ja ketonien kaava on



jossa  $R_3$  ja  $R_4$  ovat samoja tai erilaisia ja valitut ryhmästä, jonka muodostavat vety ja alkyyliryhmät, joissa on 1-4 hiiliatomia.

Tyypillisiä esimerkkejä sopivista aldehydeistä ovat formaldehydi, asetaldehydi, propionaldehydi ja butyyli-aldehydi. Tyypillisiä esimerkkejä sopivista ketoneista ovat aseton, metyylietyyliketoni, 2-pentanoni, metyyli-isobutyylketoni ja dietyyliketoni.

Ortofosforihapoke on helposti saatavissa oleva teknillinen tuote. Sitä voidaan käyttää tämän keksinnön menetelmissä joko happona tai suoloinaan, kuten mono- tai dialkalimetallisuoloinaan. Kun ortofosforihapoketta käytetään suolan muodossa, tavallisesti tulisi käyttää lisäksi pieni määrä happoa jotta suolamuoto saadaan muuttumaan tehokkaasti reaktiokykyisemmäksi ortofosforihapokkeeksi.

Jäähdytysvesijärjestelmiin pyrkii muodostumaan karstasaostumia. Karstautumista voi tapahtua kun jäähdytysveteen liuenneen aineen konsentraatio muodostuu suuremmaksi kuin sen liukoisuus veteen. Tämä voi olla ongelmana erityisesti kun kysymyksessä on aine, jonka liukoisuus käyrä on käänteinen, se on, aine, jonka liukenevuus pienenee lämpötilan kohotessa. Koska veden lämpötilat lämmönsiirtopintojen kohdalla tai lähellä niitä ovat korkeammat kuin systeemin päämassan lämpötila, sellaisten aineiden liukoisuus on näillä alueilla huonompi. Tästä johtuen niillä on taipumus saostus ja muodostaa karstaa, joka heikentää lämmönsiirtotehoa.

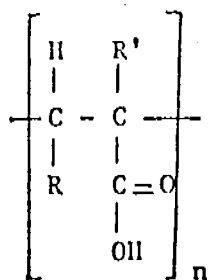
Eräs pääasiallinen huomioon otettava karstaa muodostava aine jäähdytysvesijärjestelmissä on kalsiumkarbonaatti, jota muodostuu kalsiumvetykarbonaatin hajoantuessa. Tällä yhdisteellä ei ainoastaan ole käänteinen liukoisuuskäyrä, vaan sen liukoisuuskin on paljon pienempi useimmissa tyypillisissä jäähdytysvesissä kuin lähes kaikilla muilla tehokkailla karstaa muodostavilla aineilla, joita näissä vesissä saattaa olla. Kalsiumkarbonaatti liukenee tietenkin happopitoisiin liuoksiin ja jäähdytysveden pH:n alentuessa karstan aiheuttamat probleemat ovat vähäisemmät. Useimmissa jäähdytysvesissä pH pidetään kuitenkin korrosion pienentämiseksi alkalisella puolella ja täten kalsiumkarbonaatista johtuva karstautuminen jää mahdolliseksi ongelmaksi. Karstan muodostumista voivat aiheuttaa myös kalsiumsulfaatti, kalsiumfosfaatti, bariumsulfaatti ja ferrihydroksidi. Täten ollakseen laajalti käyttökelpoinen koostumus, karstan kontrollointiin käytettävän tuotteen on kyettävä kontrolloimaan tyypiltään erilaisia karstoja.

On hyvin tunnettua, että teknillisten ja teollisuuden jäähdytysjärjestelmien toimintaan vaikuttaa haitallisesti erilaisia tekijöitä. Näistä haitallisista tekijöistä metalliosien, jotka joutuvat kosketuksiin veden kanssa, korrosio on todennäköisesti vakavin. Ellei korrosiota kontrolloida, se aiheuttaa nopeata hajoamista metallisissa konstruktiomateriaaleissa, joita käytetään jäähdytystorneissa ja niihin liittyvässä laitteistossa kuten pumpuissa, putkistoissa ja venttiileissä, aiheuttaen jäähdytysjärjestelmissä huomattavia kokonaistehon menetyksiä. Joskin kierrosta poistetun virtauksen, pH:n ja muiden käyttömuuttujien valvonnasta on apua korrosion pienentämiseksi, veden kemiallinen käsittely on tavallisesti tehokkain ja taloudellisin keino tämän ongelman minimoimiseksi, erityisesti milloin veden säilyttäminen kierrättämällä on välttämätöntä tai toivottavaa.

Kattiloissa ja höyryjärjestelmissä huomioitavia vesipuolen ongelmia ovat karstan tai muunlaisten saostumien muodostuminen, korrosio ja vaahtoaminen. Karsta ja muunlaiset saostumat lämmönsiirtopintoihin voivat johtaa kattilan lämpöhyötysuhteen heikentymiseen ja nostaa kattilan metallin lämpötilaa. Karstautumisolosuhteissa lämpötilat voivat kohota niin korkealle, että metalli ylikuumentumisesta johtuen heikkenee. Korrosio kattiloissa ja höyryjärjestelmissä aiheuttaa myös kattilametallin vaurioitumisen ja vaurioita höyry- ja lauhdeputkistoissa. Kattilasaostuminen pääasiallisena lähteenä on kattilan syöttövedessä olevat liuenneet ainekset. Termiä "kartsta" käytetään yleisesti saostumista, jotka tarttuvat vedelle alttiiksi joutuviin kattilan pintoihin, kun taas tarttumattomista saostumista käytetään nimityksiä "liete" tai "muta". Karsta aiheuttaa suurempia vaikeuksia koska liete voidaan huuhdella systeemistä puhaltamalla systeemi tyhjäksi tai se voidaan helposti pestä pois, mutta karsta voidaan tavallisesti poistaa vain puhdistamalla kattila mekaanisesti tai kemiallisesti.

Luonnosta saatavassa käsittelemättömässä vedessä pääasiallisina karsta- ja lietelähteinä ovat kalsiumkarbonaatti, kalsiumsulfaatti, magnesiumhydroksidi ja piidioksidi. Kattiloiden yleisin karstatyyppi on todennäköisesti kalsiumkarbonaatti, mutta hankalin on tavallisesti kalsiumsulfaatti. Jälkimmäinen aiheuttaa suurempia vaikeuksia koska sen liukoisuus pienenee lämpötilojen kohotessa nopeammin kuin muiden aineiden ja siitä muodostuva karsta on kovaa, tiivistä ja vaikeasto poistettavissa. Toisaalta kalsiumkarbonaatilla on taipumus muodostaa enemmän lietettä kuin karstaa ja muodostuvat kalsiumkarbonaattikarstat ovat yleensä pehmeämpiä ja helpommin poistettavissa. Magnesiumhydroksidi-sakat eivät ole kovin tarttuisia ja pyrkivät muodostamaan pikemminkin lietteitä kuin karstoja.

Keksintömme aminoalkyleenifosfonihappoja ja -suoloja voidaan käyttää kiinteinä aineina, vesiliuoksina tai liuotettuina polaarisiin orgaanisiin liuottimiin tai veden ja liuottimien yhdistelmiin. Karstan muodostumisen estämiseksi käytettäessä aminoalkyleenifosfonaatteja voidaan käyttää yksinään tai yhdistelmänä muiden karstan muodostumista ehkäisevien aineiden kanssa. Esimerkkejä näistä ovat alkalimetallifosfaatit, alkalimetallipolyfosfaatit, alkalimetallitri-polyfosfaatit, alkalimetallipyrofosfaatit, orgaaniset vesiliukoiset polymeerit, jotka ovat rakenteeltaan lineaarisia hiilivetyjä, joissa on sivuketjuina karboksyylihapporyhmiä, esimerkkinä rakenne:



jossa R on vety tai -COOH ja R' on vety tai metyyli. Näitä polymeerejä voidaan saada akryylihaposta tai metakryylihaposta. Maleiinihappoanhydridistä voidaan valmistaa polymeerejä ja anhydridi-ryhmä voidaan hydrolysoida vedellä, jolloin saadaan karboksyylihapporyhmiä. Akryylnitriili- ja akryyliamidipolymeerejä voidaan hydrolysoida myös kuumilla alkalisilla liuoksilla ammoniakkin poistamiseksi ja näin saadaan muodostetuksi karboksyylihapposuoloja. Kaikista luetelluista monomeereista voidaan valmistaa myös sekapolymeerejä ja nämä sekapolymeerit voidaan hydrolysoida siten, että niihin saadaan karboksyylihapporyhmiä, jos sekapolymeerissä on anhydridi-, amidi- tai nitriiliryhmiä. Näitä polymeerejä voidaan käyttää vapaana happona tai vesiliukoisina suoloina kuten alkalimetalli- ja maa-alkalimetallisuoloina. Tässä keksinnön käytettävät polymeerit ovat joko kaupan olevia tai niiden valmistusmenetelmät ovat alalla hyvin tunnettuja. Lisäksi pienen molekyylipainon omaavia poly(akryyliamideja) voidaan yhdistellä tämän keksinnön fosfonaattien kanssa.

Tämän keksinnön aminoalkyleenifosforihappoja voidaan sekoittaa esimerkiksi poly(akryylihapo)-polymeerien kanssa käyttämällä molempia aineosia vapaina happoina. Tämä on edullista kun tuotteita käytetään suljetussa systeemeissä kuten systeemeissä, joissa jäähdytysvettä kierrätetään. Tällaisissa systeemeissä veden höyrystäminen lisää veden kiinteiden aineiden pitoisuutta ja nostaa samalla veden pH:ta, erityisesti lisättäessä alkalisia karstan muodostumista ehkäiseviä aineita. Tällaisissa systeemeissä konsentrintisyklit voivat lisääntyä huomattavasti, jos lisäaineen pH on happamalla puolella.

Tämän keksinnön aminoalkyleenifosfonaatit toimivat pehmeän teräksen korrosioinhibiittoreina jos käytettävät konsentraatiot ovat suhteellisen suuria. Näiden fosfonaattien ja korrosioinhibiittorien kuten vesiliukoisten sinkkisuolojen seoksilla saadaan aikaan sekä

karstan muodostumista ehkäisevä suojus että synnergistinen korrosiosuojus. Fosfonaattien ja 2-merkaptobentsotriatsolin, bentsotriatsolin ja tolyylitriatsolin yhdistelmillä sekä kuparilejeeringit että teräs saadaan suojatuksi hyvin korrosiota vastaan. Muita yhdisteitä, joita on käytetty korrosioinhibiittoreina ja joita voidaan käyttää yhdistelminä tämän keksinnön aminoalkyleenifosfonaattien kanssa ovat fosfaatit, polyfosfaatit, orgaaniset vesiliukoiset polymeerit, silikaatit, ditiokarbamaatit, nitriitit, oksatsolit, imidatsolit, ligniinit, lignosulfonaatit, tanniinit, fosforihappestit, boorihappestit, epäorgaanisten molybdeeni- ja kromiyhdisteiden alkalimetallisuolat.

Tämän keksinnön kohteena on arvokkaita ominaisuuksia omaavien uusien aminoalkyleenifosfonihappojen varaaminen.

Tämän keksinnön toisena kohteena on tällaisten uusien aminoalkyleenifosfonihappojen alkalimetallisuolojen varaaminen.

Tämän keksinnön lisäkohteena on seoksen varaaminen, joka sekoittuu muiden vedenkäsittelyaineiden kanssa siten, että sekä karstan että korrosion kontrollointi saadaan mahdollisimman tehokkaaksi.

Nämä ja muut kohteet ja edut ilmenevät selostuksen jatkuessa.

Edellä esitetyn ja siihen liittyvien päämäärien toteuttamiseksi tähän keksintöön sisältyvät siten luonteenomaiset piirteet, joita selostetaan seuraavassa täydellisemmin ja painotetaan erityisesti patenttivaatimuksissa, seuraavan selostuksen esittäessä yksityiskohtaisesti määrättyjä kuvaavia keksinnön oleellisia kohtia näiden ollessa, kuitenkin viitteitä vain muutamista erilaisista tavoista, joita keksinnön periaatteita sovellettaessa voidaan käyttää.

Karstan, lietteen ja korrosion kontrollointiin käytettävien keksintömme seostan määrät ja käyttötapa riippuvat karstan ja lietteen kulloisessakin systeemissä aiheuttamien ongelmien luonteesta. Yleensä sopivat aminoalkyleenifosfonihapon tai sen suolan määrät vaihtelevat välillä 0,5 - 500 osaa miljoonaa paino-osaa kohden vettä. Ensimmäiset määrät vaihtelevat 1,0 osasta 200 osaan miljoonaa osaa kohden vettä. On selvää, tietenkin, että suurempiakin määriä voidaan käyttää, mutta se ei yleensä ole toivottavaa koska kustannukset lisääntyvät aiheuttamatta edullisempia tuloksia.

Jotta keksinnön luonne saataisiin vieläkin selvennäksesi esitetään seuraavat kuvaavat esimerkit. On kuitenkin selvää, että keksintöä ei

pidä rajoittaa näissä esimerkeissä esitettyjen erikoisolosuhteiden tai yksityiskohtien puitteisiin lukuunottamatta niitä rajoituksia, jotka on spesifioitu oheisissa patenttivaatimuksissa.

#### Esimerkki 1

##### Tetrahydro-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi-hydrokloridi

Liuosta, jossa oli 2,5-dihydrotiofeeni-1,1-dioksidia (50,0 osaa) 29-%:sessa  $\text{NH}_4\text{OH}$ :ssa (180 ml) lämmitettiin litran tilavuudessa ruostumattomasta teräksestä tehdyssä autoklaavissa  $80-86^\circ\text{C}$ :ssa 7 tuntia. Seos konsentroidiin vakuuissa keltaiseksi öljyksi, joka suodatettiin, liuotettiin etanoliin (150 ml) ja käsiteltiin väkevän  $\text{HCl}$ :n (100 ml) kanssa. Lisättäessä saatuun seokseen etyylietteriä (100 ml) saostui kiteistä hydrokloridia joka koottiin talteen, pestiin eetterillä ja kuivattiin vakuuissa  $\text{P}_2\text{O}_5$ :n päällä. Sp.  $220^\circ\text{C}$ . Saanto 54,9 g (75,5 % teoreettisesta).

#### Esimerkki 2

##### N-metyylitetrahydro-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi-hydrokloridi

Toistettiin esimerkin 1 menetelmä korvaamalla esimerkissä 1 käytetty ammoniumhydroksidi 50-%:sella monometyyliamiinin vesiliuoksella (174 ml). Saatiin 64,7 grammaa valkeata kiteistä kiinteätä ainetta saannon ollessa 2,5-dihydrotiofeeni-1,1-dioksidin perusteella laskien 82,2 % teoreettisesta määrästä. Kiinteä aine sublimoituu yli  $180^\circ\text{C}$ :ssa ja sulaa välillä  $205-210^\circ\text{C}$ .

#### Esimerkki 3

##### N-hydroksietyylitetrahydro-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi-hydrokloridi

Toistettiin esimerkin 1 menetelmä korvaamalla esimerkin 1 ammoniumhydroksidi 95-%:sella monoetanoliamiinilla (28,6 osaa). Suolahapolla käsittelyn jälkeen sitä ennen tarttuisi kiinteä aine suodatettiin erilleen ja sen paino oli vakuuissa  $\text{P}_2\text{O}_5$ :n päällä kuivaamisen jälkeen 59,6 g (78,5 % teoreettisesta), sp.  $122-124^\circ\text{C}$ .

#### Esimerkki 4

##### Tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi

#### Menetelmä 1:

Seosta, jossa oli tetrahydro-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi-hydrokloridia (171,6 osaa, 1,0 moolia) 258 osaa 70-%:ista ortofosforihapokkeen vesiliuosta (2,2 moolia) ja 73,4 osaa 90-%:sta paraformaldehydiä (2,2 moolia) kiehutettiin 3 tuntia. Jäähdyttämisen jälkeen seos sekoitettiin 750 ml:aan etanolia. Saatu valkea, tarttuissa sakka trituroitiin etanolin kanssa, jolloin saatiin suodatettavissa olevaa

valkeata, hygroskooppista kiinteätä ainetta, jonka paino oli vakuu-  
missa eksikaattorissa  $P_2O_5$ :n päällä kuivaamisen jälkeen 163,7 g  
(50,6 % teoreettisesta) .

#### Menetelmä 2:

Tetrahydro-3-tiofenamiini-1,1-dioksidin joukkoon (270,4 osaa, 2,0 moolia) lisättiin väkevää suolahappoa (197,2 osaa, 2,0 moolia) sellaisella nopeudella, että lämpötila saatiin pidetyksi  $50^{\circ}C$ :n alapuolella. Tämän jälkeen lisättiin 70-%:tista ortofosforihapokkeen vesiliuosta (468,6 osaa, 4,0 moolia). Saatu seos lämmitettiin  $60-65^{\circ}C$ :seen, jossa lämpötilassa siihen lisättiin 30-40 minuutin ku-  
luessa 37-%:tista formaldehydin vesiliuosta (356,8 osaa, 4,4 moolia) Lämmittämistä jatkettiin ja lämpötila kohosi  $108^{\circ}C$ :seen ja seosta kiehutettiin tunnin ajan formaldehydin lisäämisen päätyttyä. Saatiin otsikon yhdisteen 50-%:tista vesiliuosta.

#### Esimerkki 5

#### Tetrahydro-N-metyyli-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi

Seosta, jossa oli N-metyylitetrahydro-3-tiofenamiini-1,1-di-  
oksidi-hydrokloridia (37,2 osaa, 0,20 moolia), 90-%:tista para-  
formaldehydiä (6,8 osaa, 0,22 moolia), ortofosforihapoketta (18,0  
osaa, ,022 moolia) ja vettä (30 osaa) lämmitettiin kiehumislämpöti-  
lassaan 3 tuntia. Jäähdyttämisen jälkeen liuos sekoitettiin etano-  
liin (150 ml) ja tarttuisaa, valkeata sakkaa trituroitiin käyttämällä  
enemmän etanolia. Vakuumissa  $P_2O_5$ :n päällä kuivaamisen jälkeen tuote  
painoi 42,0 g (saanto 86,3 %), sp.  $222-225^{\circ}C$ .

#### Esimerkki 6

#### Tetrahydro-N-(2-hydroksietyyli)-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1- dioksidi

Liuosta, jossa oli esimerkin 3 tetrahydro-N-hydroksimetyyli-3-  
tiofenamiini-1,1-dioksidi-hydrokloridia (21,5 osaa 0,1 moolia)  
90-%:sta paraformaldehydiä (3,7 osaa 0,11 moolia), 70-%:sta orto-  
fosforihapokkeen vesiliuosta (12,9 osaa, 0,11 moolia) ja vettä (6,0  
osaa) lämmitettiin kiehumislämpötilassaan 3 tuntia. Tuotetta ei voitu  
eristää suodatettavissa olevana kiinteänä aineena johtuen sen hydros-  
kooppisuudesta. Liuosta, jossa oli 61,9 % otsikonyhdistettä, käytet-  
tiin kokeissa enempää puhdistamatta.

Esimerkki 7N,N'-metyleenibis(tetrahydro-3-tiofenamiini)1,1,1',1'-tetraoksidi

Tätä väliyhdistettä valmistettiin kiehattamalla liuosta, jossa oli esimerkin 1 tetrahydro-3-tiofenamiini-1,1-dioksidia (13,5 osaa, 0,1 moolia) ja 90-%:sta paraformaldehydiä (1,7 osaa, 0,05 moolia) metanolissa (50 ml) 5 tunnin ajan. Seoksen jäähtyessä huoneen lämpötilaan muodostui kerman väristä kiteistä tuotetta. Saanto 68 %, sp. 180 - 184°C.

Esimerkki 8N,N'-metyleenibis-(tetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini)-1,1,1',1'-tetraoksidi

Seosta, jossa oli esimerkin 7 N,N'-metyleenibis(tetrahydro-3-tiofenamiini)-1,1,1',1'-tetraoksidia (14,1 osaa, 0,05 moolia), 90-%:sta paraformaldehydiä (3,7 osaa, 0,11 moolia), 70 %:sta ortofosforihapokkeen vesiliuosta (12,9 osaa, 0,11 moolia) ja väkevää suolahappoa (4,6 osaa, 0,05 moolia) kiehutettiin 3 tuntia. Jäähtynyt liuos kaadettiin etanoliin ja trituroitiin siinä. Saatiin nahanuskeata kiinteätä ainetta, joka painoi 8,7 g (saanto 36 %). Tuote identifioitiin tyypillisten IR-huippujensa perusteella.

Esimerkki 9N,N'-etyleenibis(tetrahydro-3-tiofenamiini)1,1,1',1'-tetraoksidi

Seosta, jossa oli 2,5-dihydrotiofeeni-1,1-dioksidia (236,4 osaa, 2,0 moolia), etyleenidiamiinia (480,8 osaa, 8 moolia) ja vettä (600 ml) lämmitettiin 70-80°C:ssa 4 tuntia. Vesi ja reagoimaton etyleenidiamiini tislattiin pois vakuuissa. Jäännökseen lisättiin bentseeniä (750 ml) ja loppuosa vedestä poistettiin aseotrooppitislauksen avulla. Bentseenin poistamisen jälkeen saatiin punertavanväristä viskoosista öljyä 375 g (saanto 63 %), joka muuttui jäähtyessään kiinteäksi.

Esimerkki 10N,N'-etyleenibis-(tetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini)-1,1,1',1'-tetraoksidi

Toistettiin esimerkin 8 menetelmä korvaamalla esimerkin 8 metyleenibisyhdiste N,N'-etyleenibis(tetrahydro-3-tiofenamiini)1,1,1',1'-tetraoksidilla (29,6 osaa, 0,1 moolia). Saatiin 26,2 gramman saannoin (54,1 % hydroskooppista, valkeata kiinteätä ainetta).

Esimerkki 113-hydratsiinotetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidi-hydrokloridi

Seosta, jossa oli hydratsiinihydraattia (64 % hydratsiinia, 250 ml) ja 2,5 dihydrotiofeeni-1,1-dioksidia (150,0 osaa, 1,27 moolia) lämmitettiin 60-63°C:ssa 5 tuntia. Ylimääräinen hydratsiini poistettiin vakuuissa. Viskoosinen, lievästi värjäytynyt jäännös liuotettiin metanoliin (500 ml) ja tehtiin happameksi väkevällä suolahapolla. Hydrokloridi kuivattiin vakuuissa P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:n päällä, sp. 193-194°C, painoi 219,9 g (saanto 92,6 %).

Esimerkki 123-hydratsiinotetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)tiofeeni-1,1-dioksidi

Seosta, jossa oli 3-hydratsiinotetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidi-hydrokloridia (56,0 osaa, 0,3 moolia), 90-%:sta paraformaldehydiä (22,1 osaa, 0,66 moolia), 70-%:tista ortofosforihapokkeen vesiliuosta (77,3 osaa, 0,66 moolia) ja vettä (236,6 osaa) lämmitettiin kiehumislämpötilassa 3 tuntia. Tummaa liuosta, jossa oli 25,86 % otsikon yhdistettä, koestettiin tuotetta eristämättä.

Esimerkki 133,4-diaminotetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidi-dihydrokloridi

Suspensiosta, jossa oli 3,4-dibromitetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidia (139,0 osaa) 29-%:sta ammoniumhydroksidissa (250 ml) lämmitettiin yhden litran ruostumattomasta teräksestä tehdyssä autoklaavissa 80-86°C:ssa 2 tuntia. Saatu kirkas liuos konsentroidiin vakuuissa, keltaiseksi, viskoosiseksi nesteeksi, joka suodattiin, liuotettiin etanoliin (75 ml) ja tehtiin happameksi väkevällä suolahapolla, jolloin saatiin otsikon yhdistettä valkeana, kiteisenä, kiinteänä aineena. Saanto oli keho, noin 5 % teoreettisesta määrästä.

Esimerkki 14Tetrahydro-N,N,N',N'-tetrakis(fosfonometyyli)-3,4-tiofeenidiamiini-1,1-dioksidi

Seosta, jossa oli 3,4-diaminotetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidi-dihydrokloridia (2,0 osaa, 0,0089 moolia), 90-%:sta paraformaldehydiä (1,31 osaa, 0,039 moolia), 70-%:sta ortofosforihapokkeen vesiliuosta (4,2 osaa, 0,035 moolia) ja vettä (2 osaa) lämmitettiin kiehumislämpötilassa puolitoista tuntia. Saatu viskoosinen neste kaadettiin etanoliin ja saostunut kiinteä aine suodatettiin erilleen. Otsikon yhdiste identifioitiin luonteenomaisten IR-huippujen ja molekyylipainomäärityksen perusteella. Saanto 33 %.

Ilmiöitä, joka tunnetaan nimellä "kynnysvaikutus", on käytetty vuosia karstasaostuman kontrolloinnin yhteydessä. "Kynnysvaikutuksella" tarkoitetaan saostuman estymistä sellaisten karstaa muodostavien kiinteiden aineiden kuten kalsiumkarbonaatin, kalsiumsulfaatin ja bariumsulfaatin ylikyllästyneistä liuoksista käytettäessä inhibiittoria hyvin pienin määrin, tavallisesti muutamia osia miljoonaa osaa kohden. Polyfosfaatit aiheuttavat tämän ilmiön, mutta nämä yhdisteet eivät ole pysyviä vesiliuoksessa ja muuttuvat takaisin ortofosfaateiksi. Olemme koestaneet tämän keksinnön aminoalkyleenifosfonihappojen tämän "kynnysvaikutuksen" suhteen ja seuraavat esimerkit osoittavat, että nämä uudet yhdisteet ehkäisevät karstan muodostumisen "kynnysvaikutuksen" ollessa tätä luokkaa.

#### Esimerkki 15

##### Kalsiumkarbonaatin saostumisen estämiskokeet

Jotta voitaisiin arvioida tämän keksinnön aminoalkyleenifosfonihappojen vaikutus kalsiumkarbonaatin saostumiseen, mitatut tilavuudet fosfonihappojen tai niiden natriumsuolojen varastoliuosta (valmistettu käyttämällä vettä, josta suolat oli poistettu) lisättiin 100 ml:n kalsiumkloridiliuos-eriin (0,2936 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :ta 100 ml:ssa liuosta). Sitten kuhunkin kalsiumkloridiliuos-erään lisättiin 100 ml natriumvetykarbonaattiliuosta (0,168 g  $\text{NaHCO}_3$  100 ml:ssa liuosta). Sen jälkeen koeliuoksia sekoitettiin pyörivällä tärypöydällä 18 tuntia  $25^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa. Tämän ajan kuluttua liukenematon aines poistettiin suodattamalla Millipore-membraanisuodattimen läpi ja suodoksen kalsiumionipitoisuus määritettiin atomiabsorptio-spektrofotometrillä. Laskettiin estoprosentti ja tulokset ovat taulukossa 1.

Koestetut yhdisteet olivat seuraavat:

- A. Tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi (30 %)
- B. A:n trinatriumsuolan 30-%:nen liuos
- C. Liuos, jossa oli 15 % A:n trinatriumsuolaa ja 15 % poly(akryylihappoa), jonka molekyylipaino oli noin 4000
- D. Tetrahydro-N,N,N',N'-tetrakis(fosfonometyyli)-3,4-tiofeenidiamiini-1,1-dioksidi (30 %)
- E. 3-hydratsiinotetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)tiofeeni-1,1-dioksidi (30 %)
- F. Tetrahydro-N-(2-hydroksietyyli)-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi (30 %).

Taulukko 1

Kalsiumkarbonaatin saostumisen estyminen pH:n ollessa 8,5 ja 9,0

Konsentraatio miljoonasosia	Kokeen pH	estymis-%					
		A	B	C	D	E	F
1	8.5	83	92	88	78	82	27
3		84	87	92	73	82	25
5		78	92	92	73	77	27
10		85	91	93	71	79	25
25		73	93	92	70	100	38
50		71	94	91	70	91	32
1	9.0	--	9	18	--	78	--
3		--	11	21	--	79	--
5		--	89	23	--	79	--
10		--	85	80	--	79	--
25		--	16	94	--	70	--
50		--	86	77	--	86	--

Esimerkki 16

Kalsiumsulfaatin saostumisen estämiskokeet

Kalsiumsulfaatin saostumisen estyminen tämän keksinnön amino-alkyleenifosfonihappojen vaikutuksesta arvioitiin lisäämällä halutut tilavuusmäärät fosfonihappojen tai niiden natriumsuolojen varastoliuosia (valmistettu käyttämällä vettä, josta suolat oli poistettu) tasaosiin 10 ml:n tilavuisia kalsiumkloridiliuoksia, joissa oli litraa kohden 162,9 g CaCl<sub>2</sub>:a. Kunkin tilavuus säädettiin 175 ml:ksi vedellä, josta suolat oli poistettu ja pH säädettiin arvoon 7,0 laimealla NaOH:lla tai HCl:lla. Sitten kuhunkin lisättiin 25 ml:n tasaosaerät natriumsulfaattiliuosta (83,84 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> litrassa). Koeliuoksia pidettiin 18 tuntia 50°C:n lämpötilassa. Kustakin suodatettiin kuumaerä liukenemattoman aineksen poistamiseksi ja suodoksesta analysoitiin kalsium atomiabsorptiokojeen avulla. Laskettiin estoprosentti ja tulokset ovat taulukossa 2.

Tässä kokeessa käytetyt yhdisteet B, E ja F olivat samat kuin esimerkissä 15 selostetut. Yhdistelmä G oli liuos, jossa oli 20 % tetrahydro-N,N -bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidin trinatriumsuolaa ja 10 % poly (akryylihappoa), jonka molekyylipaino oli noin 4000. Yhdistelmä H oli liuos, jossa oli 15 % tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidia ja 15 % poly (akryylihappoa), jonka molekyylipaino oli noin 4000.

### Taulukko 2

Kalsiumsulfaatin saostumisen estyminen pH:n ollessa 7

Konsentraatio	B	G	H	E	F
miljoonasosia	estymis-%				
1	40	50	38	38	41
3	52	59	41	38	38
5	55	83	43	38	39
10	78	91	56	38	43
25	95	91	91	40	61
50	100	92	100	45	88

### Esimerkki 17

Bariumsulfaatin saostumisen estämiskokeet

Jotta voitaisiin arvioida tämän keksinnön aminoalkyleenifosfonihappojen kyky estää bariumsulfaatin saostumista halutut tilavuusmäärät fosfonihappojen tai niiden natriumsuolojen varastoliuoksia (valmistettu käyttämällä vettä, josta suolat oli poistettu) lisättiin 10 ml:n tasaeriin bariumkloridiliuosta, jossa oli 5,35 g  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :ta litrassa. Kunkin tilavuus säädettiin 175 ml:ksi vedellä, josta suolat oli poistettu ja pH säädettiin arvoon 7,0 laimealla NaOH:lla tai HCl:lla. Sen jälkeen kuhunkin lisättiin 25 ml:n tasaosat natriumsulfaattiliuosta (1,24 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  litrassa). Koeliuoksia sekoitettiin pyörivällä tärypöydällä 18 tuntia  $25^\circ\text{C}$ :ssa. Tämän ajan kuluttua liukenematon aines poistettiin suodattamalla ja bariumionikonsentraatio määritettiin atomiabsorptiokojeella. Laskettiin estoprosentti ja tulokset ovat taulukossa 3. Yhdistelmä C on selostettu esimerkissä 15 ja yhdistelmä H on selostettu esimerkissä 16. Yhdistelmä I oli vesi-

liuos, jossa oli 22,5 % tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidin trinatriumsuolaa ja 7,5 % poly(akryylihappoa), jonka molekyylipaino oli noin 4000. Yhdistelmä J oli vesiliuos, jossa oli 7,5 % tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidia ja 22,5 % poly(akryylihappoa), jonka molekyylipaino oli noin 4000. Koska estoprosentti-tulokset olivat alhaisemmat kuin esimerkeissä 15 ja 16 saadut, tässä kokeessa käytettiin vertailua varten hyvin tunnettua karstan muodostumisen estoainetta. Täten yhdistelmänä K on 50-%:nen vesiliuos, jossa on nitriilotris(metyleenifosfonihappoa) ja tämän yhdisteen tehokkuus oli huonompi kuin tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi-pitoisten yhdistelmien.

Taulukko 3

Bariumsulfaatin saostumisen estyminen pH:n ollessa 7

Konsentraatio	I	C	J	H	K
miljoonasosia	estymis-%				
5	1	1	1	10	5
10	2	1	1	16	5
25	11	15	12	21	6
50	20	11	14	18	12

#### Esimerkki 18

Tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidin korrosiota ehkäisevät ominaisuudet yhdistelmänä poly(akryylihapon) ja vesiliukoisten sinkki-yhdisteiden kanssa

Tämä esimerkki kuvaa tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidin, poly(akryylihapon) (molekyylipaino 4000) ja vesiliukoisten sinkkiyhdisteiden yhdistelmien korrosiota ehkäiseviä ominaisuuksia.

Koelaitteisto käsitti altaan, kiertojohdon, kiertopumpun ja kuumentimen. Koenesteenä oli kaupungin City of Memphis vesijärjestelmästä otettu vesijohtovesi. Vesi ei joutunut kosketuksiin minkään metallin kanssa lukuun ottamatta koelappuja, jotka oli sijoitettu kiertovirtaukseen siten, että jäljiteltiin virtaus-, eroosio- ja allasolosuhteita. Normaalin allaslapun lisäksi teräksinen lisälappu yh-

distettiin kuparilapun kanssa ja sijoitettiin altaaseen. Koelaput olivat pehmeätä terästä 1010, ja kiertoveden kalsium-kovuus  $\text{CaCO}_3$ :na 25 osaa miljoonaa kohden magnesium-kovuus  $\text{CaCO}_3$ :na 18 osaa miljoonaa kohden, kloridi Cl:na 10 osaa miljoonaa kohden ja sulfaatti  $\text{SO}_4$ :nä 2,5 osaa miljoonaa kohden.

Lämpötila pidettiin kokeen ajan noin  $50^\circ\text{C}$ :ssa ja pH säädettiin kokeen alussa arvoon 6,5. Vettä kierrätettiin yhtäjaksoisesti systeemin läpi, jossa laput olivat, 72 tunnin ajan. Sen jälkeen teräslaput poistettiin ja tutkittiin niissä oleva karsta. Mitään karstaa ei havaittu missään lapuista, jotka oli suojattu tämän keksinnön yhdistelmillä. Sen jälkeen laput puhdistettiin, punnittiin ja korrosiomäärät laskettiin painohäviö-milligrammoina neliödesimetriä ja päivää kohden. Korrosiomäärät ovat taulukossa 4.

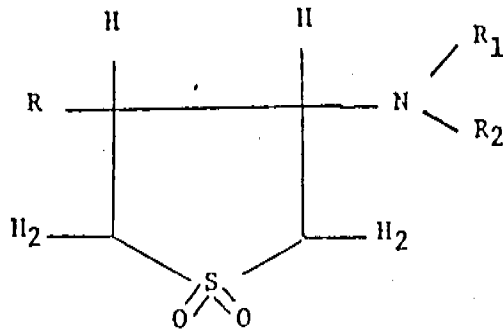
Taulukko 4

Korrosion ehkäiseminen tuotteilla, jotka sisältävät tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidia

Korrosioinhibiittori		Korrosion määrä milligrammoina				
Fosfoni happo	Poly(akryylihappo)	Sinkki	$\text{dm}^2$ :ä kohden päivässä			
osaa/miljoona			Virtaus	Eroosio	Allas	Kuparipari
ei	ei	ei	384	221	300	300
10	ei	2	32	34	19	30
20	ei	4	6	6	3	8
10	10	2	15	25	7	41
20	20	4	4	6	2	4
20	20	ei	8	9	5	14

## Patenttivaatimukset:

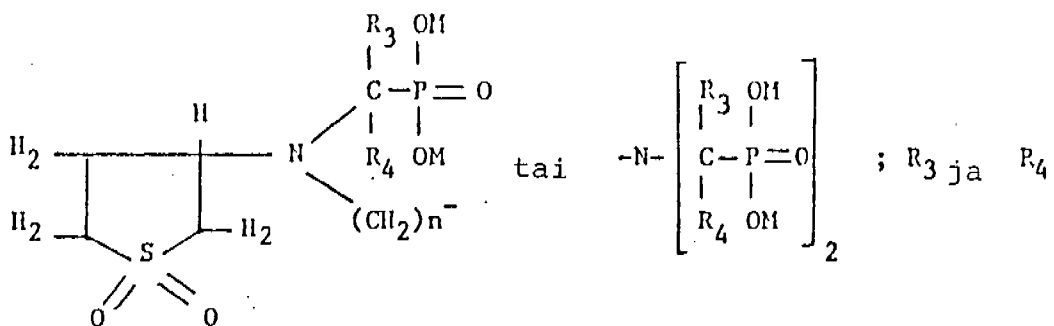
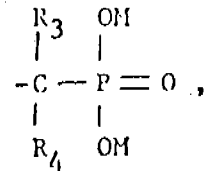
1. Uutena aineyhdisteenä aminoalkyleenifosfonihappo tai sen alkalimetallisuola, jonka kaava on



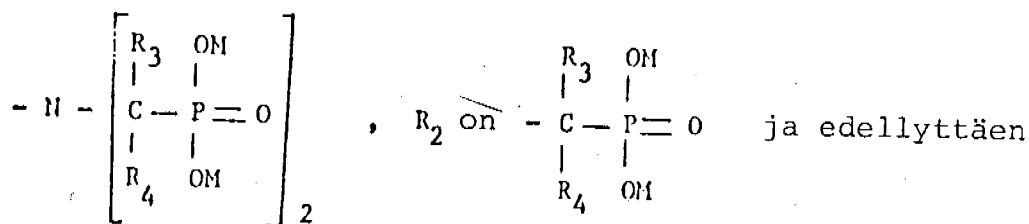
jossa R on vety tai  $-N-\left[ \begin{array}{c} R_3 \quad \text{OM} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{P}=\text{O} \\ | \quad | \\ R_4 \quad \text{OM} \end{array} \right]_2$ , R<sub>1</sub> on vety tai

$\begin{array}{c} R_3 \quad \text{OM} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{P}=\text{O} \\ | \quad | \\ R_4 \quad \text{OM} \end{array}$ , R<sub>2</sub> on alkyyli-ryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia, 2-

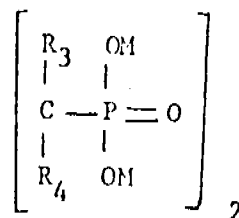
hydroksietyyli, 2-hydroksipropyli, 3-kloori-2-hydroksipropyli



$R_3$  ja  $R_4$  voivat olla samoja tai erilaisia ja valitut ryhmästä, jonka muodostavat vety ja alkyyliryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia;  $n$  on 1 tai 2;  $M$  on vety tai alkalimetalli; edellyttäen, että kun  $R$  on



edelleen, että  $R_1$  on vety ainoastaan kun  $R_2$  on



2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi tetrahydro-N-metyyli-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi N-etyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi tetrahydro-N-(fosfonometyyli)-N-propyyli-3-tioedenamiini-1,1-dioksidi.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi tetrahydro-N-isopropyyli-N-(fosfonometyyli)-3-tioedenamiini-1,1-dioksidi.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi N-n-butyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi N-sek-butyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi N-isobutyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi N-tert-butyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi tetrahydro-N-(2-hydroksietyyli)-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi tetrahydro-N-(2-hydroksipropyli)-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi N-(3-kloori-2-hydroksipropyli)tetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi N,N'-dimetyleenibis- $\bar{\zeta}$ tetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini $\bar{\zeta}$ 1,1,1',1'-tetraoksidi.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi N,N'-etyleenibis- $\bar{\zeta}$ tetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini $\bar{\zeta}$ 1,1,1',1'-tetraoksidi.

16. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi 3-hydratsiinotetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-tiofeeni-1,1-dioksidi.

17. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, joka on identifioitu yhdisteeksi tetrahydro-N,N,N',N'-tetrakis(fosfonometyyli)-3,4-diofeenidiamiini-1,1-dioksidi.

18. Menetelmä karstan ja lietteen estämiseksi saostumasta jäähdytysvesijärjestelmien ja kattiloiden lämmönsiirtopintoihin, t u n n e t tu siitä, että mainittuihin järjestelmiin lisätään patenttivaatimuksen 1 mukaista yhdistettä niin suuri määrä, että se ehkäisee karstan ja lietteen saostumisen mainittuihin pintoihin.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

20. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N-metyyli-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

21. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminialkyleenifosfonihappo on N-etyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.
22. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N-(fosfonometyyli)-N-propyyli-3-tiofenamiini-1,1,-dioksidi.
23. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N-isopropyyli-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.
24. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N-n-butyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.
25. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N-sek-butyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.
26. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N-isobutyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.
27. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N-tert-butyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.
28. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N-(2-hydroksietyyli)-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.
29. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N-(2-hydroksipropyyli)-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.
30. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N-(3-kloori-2-hydroksipropyyli)tetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.
31. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N,N'-metyleenibis[ $\bar{t}$ etrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini] $\bar{t}$ -1,1,1',1'-tetraoksidi.
32. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N,N'-etyleenibis[ $\bar{t}$ etrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini] $\bar{t}$ 1,1,1',1'-tetraoksidi.

33. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on 3-hydratsiinotetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-tiofeeni-1,1-dioksidi.

34. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N,N,N',N'-tetrakis(fosfonometyyli)-3,4-tiofeenidiamiini-1,1-dioksidi.

35. Menetelmä veden kanssa kosketuksiin joutuvien metallipintojen korrosion estämiseksi ja karstan ja lietteen saostumisen estämiseksi jäädytysvesisysteemien lämmönsiirtopintoihin ja kattiloihin, t u n n e t tu siitä, että mainittuihin systeemeihin lisätään patenttivaatimuksen 1 mukaisia yhdisteitä korrosioinhibiittorien yhteydessä, jotka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat:

vesiliukoiset sinkkisuolat, 2-merkaptobentsotiatsoli, bentso-triatsoli, tolyylitriatsoli, fosfaatit, polyfosfaatit, vesiliukoiset orgaaniset polymeerit, silikaatit, dialkyyliiditiokarbamaatit, nitriitit, oksatsolit, imidatsolit, ligniinit, lignosulfonaatit, tanniinit, fosforihappoesterit, boorihappoesterit, epäorgaanisten molybdeeni- ja kromiyhdisteiden alkalimetallisuuolat, sellaisiin määrin, että korrosio ja karstan ja lietteen saostuminen mainituille pinnoille saadaan estetyksi.

36. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

37. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

38. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N-etyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

39. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N-(fosfonometyyli)-N-propyyli-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

40. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N-isopropyyli-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

41. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N-n-butyyliitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

42. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N-sek-butyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

43. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N-isobutyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

44. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N-tert-butyylitetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

45. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N-(2-hydroksietyyli)-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

46. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N-(2-hydroksipropyyli)-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

47. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N-(3-kloori-2-hydroksipropyyli)tetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini-1,1-dioksidi.

48. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N,N'-metyleenibis/tetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini/1,1,1',1'-tetraoksidi.

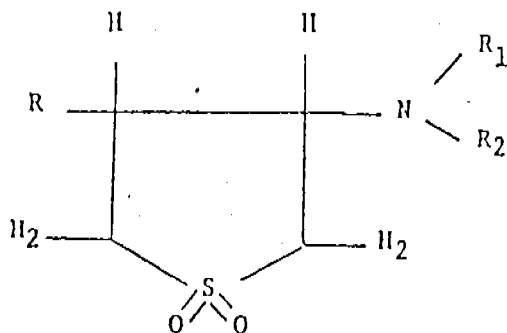
49. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on N,N'-etyleenibis/tetrahydro-N-(fosfonometyyli)-3-tiofenamiini/1,1,1',1'-tetraoksidi.

50. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on 3-hydratsiinotetrahydro-N,N-bis(fosfonometyyli)tiofeeni-1,1-dioksidi.

51. Patenttivaatimuksen 35 mukainen menetelmä, jossa aminoalkyleenifosfonihappo on tetrahydro-N,N,N',N'-tetrakis(fosfonometyyli)-3,4-tioksidi.

## Patentkrav:

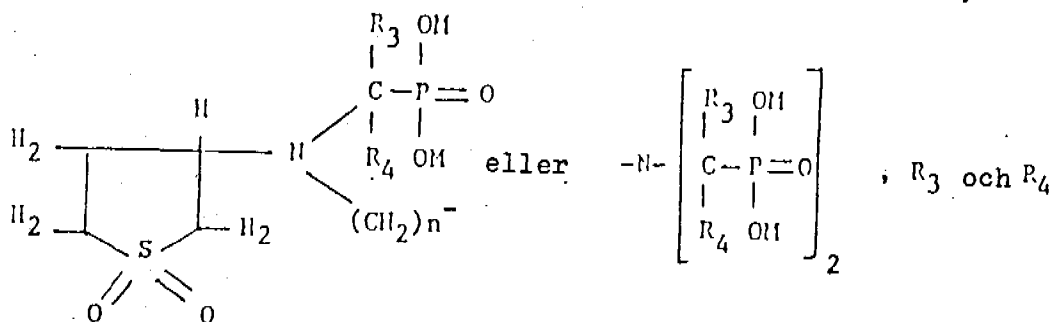
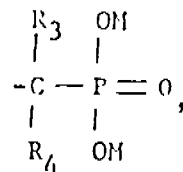
1. Förening, k ä n n e t e c k n a d av att den utgöres av en aminoalkylenfosfonsyra eller ett alkalimetallsalt därav med formeln:



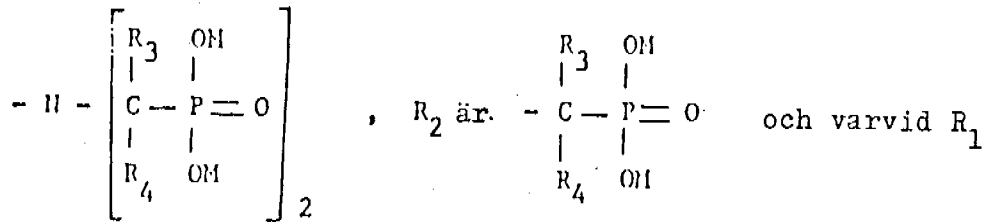
vari R betecknar väte eller  $-N-\left[ \begin{array}{c} R_3 \text{ OH} \\ | \quad | \\ C-P=O \\ | \quad | \\ R_4 \text{ OH} \end{array} \right]_2$ ,  $R_1$  betecknar väte eller

$\begin{array}{c} R_3 \text{ OH} \\ | \quad | \\ -C-P=O \\ | \quad | \\ R_4 \text{ OH} \end{array}$ ,  $R_2$  betecknar en alkylgrupp innehållande 1-4 kolatomer, 2-

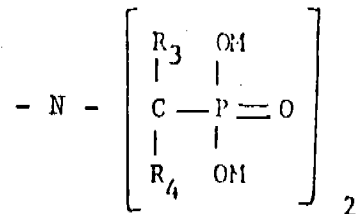
hydroxietyl, 2-hydroxietyl, 2-hydroxietyl, 3-kloro-2-hydroxietyl



kan vara lika eller olika och betecknar väte eller en alkylgrupp innehållande 1 - 4 kolatomer, n betecknar 1 eller 2, M betecknar väte eller en alkalimetall, varvid R betecknar



betecknar väte endast då  $R_2$  betecknar



2. Förening enligt krav 1. k ä n n e t e c k n a d av att den utgöres av tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-metyl-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-etyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-(fosfonometyl)-N-propyl-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-isopropyl-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-n-butyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-sek-butyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-isobutyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-tert-butyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-(2-hydroxietyl)-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-(2-hydroxi-propyl)-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-(3-kloro-2-hydroxi-propyl)-tetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N,N'-metylenbis [tetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin]1,1',1',1'-tetraoxid, N,N'-etylenbis [tetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin]1,1',1',1'-tetraoxid, 3-hydrazinotetrahydro-N,N-bis(fosfonometyl)tiofen-1,1-dioxid eller tetrahydro-N,N,N',N'-tetrakis(fosfonometyl)-3,4-tiofendiamin-1,1-dioxid.

3. Förfarande för inhibering av avsättning av pannsten och slam på värmeöverförande ytor i kylvattensystem och pannor, k ä n n e t e c k n a t av att till systemet sättes en komposition enligt krav 1 i tillräckligt stor mängd för inhibering av avsättningen av pannsten och slam på dessa ytor.

4. Förfarande enligt krav 3, k ä n n e t e c k n a t av att den använda aminoalkylenfosfonsyran utgöres av tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-metyl-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-etyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-(fosfonometyl)-N-propyl-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-isopropyl-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-n-butyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-sek-butyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-isobutyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-tert-butyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-(2-hydroxietyl)-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-(2-hydroxietyl)-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-(2-hydroxietyl)-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-(3-kloro-2-hydroxietyl)tetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N,N'-metylenbis[ $\overline{\text{tetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin}}$ ]/1,1,1',1'-tetraoxid, N,N'-etylenbis[ $\overline{\text{tetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin}}$ ]/1,1,1',1'-tetraoxid, 3-hydrazinotetrahydro-N,N-bis(fosfonometyl)tiofen-1,1-dioxid eller tetrahydro-N,N,N',N'-tetrakis(fosfonometyl)-3,4-tiofendiamin-1,1-dioxid.

5. Förfarande för inhibering av korrosion av metallytor i kontakt med ett vattenhaltigt system och avsättning av pannsten och slam på värmeöverförande ytor i kylvattensystem och pannos, k ä n n e t e c k n a t av att till systemet sättes en förening enligt krav 1 i kombination med korrosionsinhibitorer bestående av vattenlösliga zinksalter, 2-merkaptobenzotiazol, bensotriazol, tolyltriazol, fosfater, polyfosfater, vattenlösliga organiska polymerer, silikater, dialkylditiokarbamater, nitriter, oxazoliner, imidazoliner, ligniner, lignousulfonater, tannin, fosforsyraestrar, borsyraestrar, alkalimetallsalter av oorganisk molybden- och/eller kromföreningar i tillräckligt stor mängd för inhibering av korrosion och avsättning av pannsten och slam på ytorna.

6. Förfarande enligt krav 5, k ä n n e t e c k n a t av att aminoalkylenfosfonsyran utgöres av tetrahydro-N,N-bis(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-metyl-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-etyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-(fosfonometyl)-N-propyl-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-isopropyl-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-n-butyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-sek-butyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-isobutyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-tert-butyltetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-(2-hydroxietyl)-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, tetrahydro-N-(2-hydroxietyl)-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N-

-(3-kloro-2-hydroxipropyl)tetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin-1,1-dioxid, N,N'-metylenbis/tetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin/1,1,1',1'-tetraoxid, N,N'-etylenbis/tetrahydro-N-(fosfonometyl)-3-tiofenamin/1,1,1'-1'-tetraoxid, 3-hydrazinotetrahydro-N,N-bis(fosfonometyl)tiofen-1,1-dioxid eller tetrahydro-N,N,N',N'-tetrakis(fosfonometyl)-3,4-tiofendiamin-1,1-dioxid.