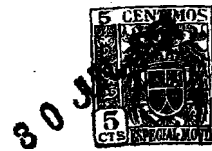


198573

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case N.10160.-

198573



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de un nuevo éster del ácido
"ortofosfórico y otras sales".

=====

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
residentes en Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

La presente invención se refiere a la producción de nuevos ésteres alcarílicos primarios de ácido fosfórico y sus sales, tales como el fosfato paraterciario octil-fenílico y el fosfato bihídrico octil-cresílico, y sus sales correspondientes de metales alcalinos y bases monovalentes no metálicas.

Se ha comprobado que no es posible producir fosfato paraterciario octil-fenílico ni fosfato bihídrico octil-cresílico en forma substancialmente pura y no deliquescente simplemente efectuando la hidrolisis del clorhidrato paraterciario octil-

198573

- 2 -



fenólico y del clorhidrato cresoxi-fosforílico respectivamente por simple tratamiento de dichos clorhidratos con agua. Tales procedimientos dan lugar a productos impuros y licuables, suponiéndose que ello es debido a la formación de octil-fenol paraterciario u octil cresol paraterciario, según el caso, así como a la formación de ácido fosfórico libre.

15. Según la presente invención, el procedimiento para la producción de fosfato octil-fenil-paraterciario y fosfato bihídrico octil-cresílico, comprende el ir añadiendo gradualmente 2 moléculas de agua a 1 molécula de clorhidrato paraterciario octil-fenólico o clorhidrato cresoxi-fosforílico a una temperatura de reacción, extrayendo el cloruro de hidrógeno formado y conservando la mezcla de reacción fluida hasta que se completa la reacción.

20. Se comprenderá que al ejecutar la invención será necesario comunmente añadir un ligero exceso de agua para compensar las pérdidas debidas, por ejemplo, a la evaporación.

25. El fosfato bihídrico paraterciario octilfenílico obtenido de este modo es una substancia cristalina blanca no higroscópica con una temperatura de fusión de unos 115° C. Recristalizándole en ligroina forma cristales blancos que tienen un punto de fusión de 125° C.

30. Una mezcla de sus homologos mono-metílicos obtenidos como un derivado de cresol comercial es una solución viscosa transparente en estado seco.

35. Estos ésteres primarios, son especialmente adecuados en operaciones de flotación espumosa como agentes colectores para un determinado número de minerales. Flotan, por ejemplo, espatofluor, baritas, calcita, cromita e ilmenita,

40.

198573

- 3 -



80 JUN 5

pero no cuarzo.

- Son tambien especialmente utiles como agentes de flotación si se precisa una ligera espuma y tienen la ventaja especial de retener sus propiedades espumantes por la proporción completa de acidez del medio acuoso en que se emplean, extendiéndose a un pH tan bajo como 1,0 , mientras que en la forma de sus antedichas sales, manifiestan propiedades espumantes a un valor pH que se extiende sobre un pH de aproximadamente 8.0. Los ésteres ácidos son capaces de hacerse solubles en agua y manifiestan sus propiedades espumantes en concentración completamente reducida, por ejemplo de 0.05 a 0,5%. Al preparar sus soluciones acuosas lo más conveniente es disolver el compuesto en agua caliente y después diluir la solución en agua fría. Sus soluciones acuosas concentradas se parecen a soluciones de jabón demostrando una estructura micelar. Los ésteres ácidos obtenidos según la presente invención , son fácilmente solubles en acetona, y alcohol etílico y tambien, en mayor o menor extensión, en tolueno, xileno y otros hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Son prácticamente no volátiles y no pueden ser destilados.
- Estos ésteres ácidos en pequeñas concentraciones, tienen tambien la propiedad valiosa de ser anti-corrosivos a los metales ferrosos y tambien para varios metales no ferrosos, especialmente cuando ván asociados en presencia de un aceite.
- Para convertir el éster ácido en sus sales puede ser mezclado con el éster fundido en condiciones de una solución acuosa refrigerante de una base ,por ejemplo, de hidróxido sódico en la cantidad de agua justamente suficiente que permita que la solución resultante ^{de la sal} se obtenga en forma de una pasta.
- Se comprenderá que si esta sal se emplea como un agente
- 45.
- 50.
- 55.
- 60.
- 65.
- 70.

198573

- 4 -



- espumante deberá emplearse una predeterminada cantidad de hidróxido sódico para obtener el pH necesario. Las soluciones acuosas de dichas sales además de manifestar propiedades espumantes en soluciones neutras y tan solo ligeramente alcalinas, también proporcionan propiedades de superficie anti-deslizantes cuando se deja evaporar una película delgada invisible en una superficie lisa por ejemplo de metales, cristal, azulejos u otros materiales bruñidos o alisados.
75. Soluciones de concentraciones muy bajas son suficientes para llevar a cabo dicho efecto que es muy útil para el revestimiento de fibras artificiales para la hilatura y para el tratamiento de materiales suaves para pisos.
- 80.

- Al ejecutar la hidrólisis del clorhidrato paraterciario octilfenólico, o clorhidrato paraterciario octil-cresólico fosforílico, es conveniente hacer pasar a través del medio de reacción una corriente de un gas indiferente, por ejemplo, nitrógeno, aire o dióxido carbónico para ayudar a la extracción del cloruro de hidrógeno, y también se puede aplicar convenientemente una agitación mecánica para facilitar la distribución de cada gota de agua a través del clorhidrato. Al principio, la mezcla de reacción se mantiene, preferentemente, a una temperatura de 85° a 90° C. pero según va avanzando la reacción puede llegar a ser necesario elevar la temperatura por encima del punto de ebullición del agua y hacia el final de la reacción, la temperatura puede ser convenientemente de 120° a 140° C. para retener el producto formado sobre su punto de fusión.
- 85.
- 90.
- 95.

- La invención va ilustrada en los ejemplos siguientes en los que las partes están tomadas en peso excepto donde otra cosa se indique.
- 100.

198573

- 5 -



EJEMPLO 1.-

- A una molécula de clorhidrato paraterciario octil-fenoxi-fosforílico (punto de ebullición 142° C. a 0.8 mm, 190-192° C. a 10 mm.) contenida en un recipiente provisto
105. de un agitador y condensador de reflujo equipado con un tubo de salida para el gas emanado se vá añadiendo gradualmente a través de un embudo cuentagotas 2.1 mols. de agua, calentándose el recipiente por medio de un baño de aceite y manteniéndose la temperatura del contenido al principio a unos 85° a
110. 90° C. y elevándose gradualmente a medida que vá progresando la reacción, de modo que se mantenga líquido el contenido del recipiente, agitándose continuamente la mezcla de reacción. El agua se vá añadiendo en forma de gotas durante un periodo de 6 horas aproximadamente y debe tenerse cuidado de
115. asegurarse bien de que no se acumula ninguna capa acuosa. Hacia el final de la reacción, la temperatura en el baño es de 140° C. El calentamiento continúa a esta temperatura a una presión de 12 mm. para extraer los últimos vestigios de cloruro de hidrógeno. El contenido líquido del recipiente se vierte después
120. sobre un recipiente de aluminio y se deja solidificar. El ortofosfato paraterciario octil-bihídrico ^{resultante} se fija a una temperatura ligeramente inferior a 115° C. formando un producto cristalino no higroscópico aproximadamente blanco que tiene un tinte ligeramente rosado. Contiene alrededor de 1%
125. de material extraño. El producto se cristaliza con ligroina caliente, con lo cual dá unos cristales aciculares incoloros de sistema ortorrómbico con un punto de fusión de 125° C. Análisis elementales dán: P = 10.97%; C = 57.7%; H = 8.0% (Calculado para $C_{14}H_{23}PO_4$, P = 10.84%; C = 58.04%; H = 8.04%. El
130. compuesto es soluble en acetona, éter, cloroformo, alcohol etílico,

198573

- 6 -



metílico y benceno, 1 gm. del producto disuelto en 50 cc. de agua caliente forma una solución opaca de apariencia jabonosa que flota profusamente al agitarle. La solución se diluye en 500 cc. de agua fría, y dicha solución diluida al agitarse forma una espuma profusa que se puede mantener durante varias horas. La adición de 5 cc. N/1 de clorhidrato o ácido sulfúrico a la solución no afecta a su fuerza espumante.

La tensión interfacial entre soluciones acuosas de diferentes concentraciones de fosfato paraterciario bihidrico octil-fenílico preparado según el Ejemplo 1 y el medio fluido consistiendo respectivamente en aire y parafina líquida medicinal en cada caso a 20.2° C., se determinan, examinando fotográficamente el contorno de las gotas de dichas soluciones acuosas suspendidas en el medio fluido de un tubo capilar y se registran como sigue:

Concentración de solución.	Medio líquido.	Tensión en dynas por cm. cuadrado.
0% (agua)	aire	69.3
0.2%	"	27.31
1.0%	"	25.60
0%	parafina	45.40
0.2%	"	3.64
1.0%	"	1.36

EJEMPLO 2.

A 1 mol. de clorhidrato paraterciario octil-cresoxi-fosforílico (punto de ebullición 146 a 0.3 mm. de presión, obtenido mediante calentamiento de octil-cresol paraterciario con un exceso de oxiclорuro fosfórico en presencia de un catalizador de hierro metálico, se añadieron 2.1 mols. de agua del modo que se ha descrito en el Ejemplo 1.

198573

- 7 -

198573



El producto resultante es un líquido viscoso de color de paja que posee características de solubilidad similares al producto descrito en el Ejemplo 1 y que manifiesta generalmente una superficie de propiedades activas, similar.

165.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace

170.

constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 3 de agosto de 1950, nº 19.405, acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de un nuevo éster del ácido ortofosfórico y otras sales"; caracterizándose por lo siguiente:

175.

180. 1º.- Procedimiento para la obtención de un nuevo éster del ácido ortofosfórico y otras sales, caracterizado porque se añaden gradualmente 2 mols. de agua a 1 mol. de clorhidrato paraterciario octil-fenólico o clorhidrato cresoxi-fosforílico a una temperatura de reacción, extrayendo el cloruro de hidrógeno formado y manteniendo la mezcla de reacción fluida hasta que la reacción se completa.

185.

2º.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque se hace pasar una corriente de un gas indiferente a través de la mezcla de reacción.

190. 3º.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el gas indiferente es nitrógeno, aire o



bióxido de carbono.

4^a.= Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque la mezcla de reacción se agita mecánicamente.

195.

5^a.= Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque al principio la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene de 85° a 90° C.

200.

6^a.= Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque la temperatura hacia el final de la reacción es 120 a 140° C.

205.

7^a.= Procedimiento, según reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque comprende el mezclar los fosfatos bihídricos con una solución acuosa de una base con justamente la suficiente cantidad de agua para hacer que la solución resultante de la sal se obtenga en forma de una pasta.

210.

8^a.= Procedimiento, según reivindicación 7^a, caracterizado porque la cantidad de hidróxido sódico añadida es menor que la cantidad teóricamente calculada para la formación de sal bisódica.

9^a.= Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, tal y como se ha descrito con referencia a los Ejemplos que se citan.

215.

10^a.= Procedimiento para la obtención de un nuevo éster del ácido ortofosfórico y otras sales; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 de junio de 1951.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, LIMITED.

P. P. de J. GOMEZ ACEBO