



202828

PATENTE DE INVENCIÓN

I.C.I. CASE N° NI0472.

MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE NUEVOS ESTERES DEL
"ACIDO FOSFORICO".

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
residentes en: Millbank, LONDRES, S.W.1.,
Inglaterra.

Este invento se refiere a la obtención de
nuevos esteres del ácido fosfórico.

- De acuerdo con este invento el procedimiento
para la obtención de esteres de ácido aril-fosfórico
5. comprende el substituir uno de los átomos halógenos de
un dihaluro octil-paraterciario de ariloxi-fosforilo que
contenga solamente carbono e hidrógeno en su grupo arílico
por un radical alcoílico primario que contenga de 4 a 12
átomos de carbono, y el otro átomo halógeno por un radical
 10. alcoílico primario que contenga de 1 a 12 átomos de carbono.

202828



15. Si se desea, el dihaluro octil-paraterciario de ariloxi-fosforilo, puede tratarse con solamente una mol. de un alcohol alifático monohídrico que contenga de 4 a 12 átomos de carbono en su molécula, para reaccionar con un átomo halógeno de cada molécula de dicho dihaluro, a una temperatura superior a 40°C. (con eliminación de haluro de hidrógeno) y tratarse luego a una temperatura inferior a 10°C. con un exceso de alcohol alifático monohídrico que contenga de 1 a 12 átomos de carbono, para reaccionar con el otro átomo halógeno del dihaluro de fosforilo mencionado.

20. Como variante, el dihaluro octil-paraterciario de ariloxi-fosforilo puede tratarse con una mol. de un alcohol alifático monohídrico que tenga de 1 a 12 átomos de carbono en su molécula, para reaccionar con un átomo halógeno de cada molécula de dicho dihaluro de fosforilo a una temperatura superior a 40°C. y eliminando haluro de hidrógeno, y tratarse luego a una temperatura inferior a 10°C. con un exceso de alcohol alifático monohídrico, que tenga de 4 a 12 átomos de carbono, para reaccionar con el otro átomo halógeno del dihaluro de fosforilo mencionado.

25. Además, si se desea obtener un ester que contenga dos radicales alcoxílicos primarios idénticos, cada uno de los cuales tenga de 4 a 12 átomos de carbono, el dihaluro octil-paraterciario de ariloxi-fosforilo se trata a la temperatura de reacción con suficiente alcohol alifático monohídrico, que tenga de 4 a 12 átomos de carbono en su molécula, para reaccionar con ambos átomos halógenos de cada molécula de dihaluro de fosforilo mencionado.
- 30.
- 35.
- 40.

202828



Cuando el alcohol es líquido, resulta a menudo conveniente añadir el dihaluro octil-paraterciario de ariloxi-fosforilo a un exceso de alcohol, manteniendo la temperatura inferior a 10°C. en todo momento.

45. El exceso de alcohol y de haluro de hidrógeno puede eliminarse por lavado con agua o por destilación, con preferencia a presión reducida.

50. Preferentemente, el dihaluro octil-paraterciario de ariloxi-fosforilo es un bicloruro, tal como por ejemplo el bicloruro octil-paraterciario de fenoxi-fosforilo, o el bicloruro octil-paraterciario de cresoxi-fosforilo.

55. Como ejemplos de alcoholes líquidos alifáticos monohídricos, pueden citarse los siguientes: el alcohol butílico, el alcohol isobutílico, el alcohol amílico, el alcohol hexílico, el alcohol octílico y el alcohol monílico.

60. A veces, es conveniente llevar a cabo la condensación entre el dihaluro octil-paraterciario de ariloxi-fosforilo y el alcohol alifático monohídrico, en presencia de un haluro de hidrógeno "aceptor", tal como una amina terciaria, por ejemplo piridina o dimetil-anilina. Al llevar a cabo la reacción en presencia de un haluro de hidrógeno acepto, es conveniente emplear un disolvente orgánico común para el alcohol y el dihaluro octil-paraterciario de ariloxi-fosforilo.

65. La formación del ester terciario deseado de ácido fosfórico, va generalmente acompañada por la formación de una pequeña proporción de ester secundario de ácido fosfórico, en el que solamente uno de los dos átomos halógenos del dihaluro octil-paraterciario de ariloxi-fosforilo está substituído por el grupo alcoxílico OR, substituyén-
- 70.

202828

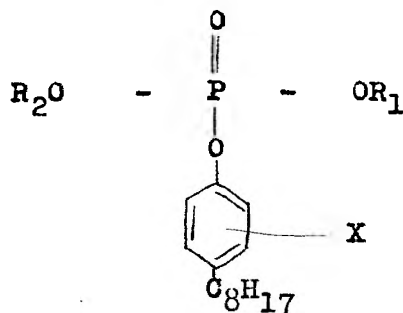
- 4 -



- dose el otro átomo halógeno en la reacción, por un grupo hidroxilo. Para muchos fines, la presencia de esta impureza puede despreciarse, pero si es preciso obtener el ester terciario deseado en condiciones de pureza, puede conseguirse ésto, por ejemplo, añadiendo agua y álcali suficiente para formar una sal del ester-ácido y lavando con agua hasta la eliminación de esta sal. El ester terciario puede obtenerse también algunas veces separándolo del ester secundario por destilación a presión reducida, ya que el ester secundario que contiene el hidroxilo, no es volátil prácticamente.
- 75.
- 80.

Los nuevos compuestos a que este invento se refiere, son esteres arílicos octil-paraterciarios de ácido fosfórico, de la fórmula general

85.



90.

en la que X es una substitución alcohólica opcional y R₁ y R₂ son radicales alcohólicos primarios, uno de los cuales contiene de 4 a 12 átomos de carbono y el otro contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

95.

Los esteres a que este invento se refiere están dotados de propiedades útiles, especialmente en cuanto se refiere a la mejora de las propiedades lubricantes de los aceites a presión extremada o a temperatura elevada entre superficies metálicas combinadas, y también al reducir la corrosión de los metales en las superficies de

100.

202828

- 5 -



actuación.

105. Estos esteres permiten además un aumento en la cantidad de cargas sólidas que pueden introducirse en las composiciones plásticas que contengan un elemento constitutivo líquido que comprende un líquido orgánico, especialmente un líquido orgánico de naturaleza "estérica" de tal modo que estas composiciones no pierdan su plasticidad, como se pone en evidencia por las composiciones descritas y reivindicadas en la Solicitud, pendiente de
110. aprobación nº 14.372/51 I.C.I. Caso N10473, de esta misma fecha.

115. Se ha comprobado también que la parafina líquida con un contenido de 3% aproximadamente de los esteres de este invento, no acusa cambio alguno, o lo presenta muy pequeño, en el coeficiente de fricción, en una zona de temperaturas comprendida entre 20 y 310°C. cuando se emplea para lubricar planchas de acero dulce.

Este invento se aclara más aún por los ejemplos siguientes:

120.

EJEMPLO 1 -

- A 548 ml. de n-butanol, se añaden gradualmente, con agitación, 323 gramos de bicloruro p-terciario-octil fenoxi-fosforílico. El tiempo de adición es de 45 minutos. y la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a
125. 5°C. (\pm 1°C.) La agitación a 5°C., se continúa durante otras dos horas y luego la mezcla se deja durante 21 horas a la temperatura ambiente. El exceso de alcohol butílico se separa a presión reducida (temperatura del baño 100°C.) y el producto residual se destila sometido a un vacío elevado. Se obtiene fosfato p-terciario de dibutil octilfenilo
- 130.



- en forma de un líquido incoloro neutro para el papel tornasol (punto de ebullición 172-174°C/0,15 mm.; $n_D^{20.5}$ 1.4790). Análisis elemental: C, 66.1; H, 10.1; P, 8.0%. Calculado para $C_{22}H_{39}PO_4$: C, 66.33; H, 9.8; P, 7.8%. El rendimiento es alrededor del 90% del teórico sobre la base de bicloruro octil para-terciario de fenoxi fosforilo empleado.

135.

EJEMPLO 2 -

140. Durante una hora y a una temperatura de 90-95°C., se añaden con agitación, 74 gramos de alcohol butílico a 323 g. de bicloruro octil p-terciario de fenoxi-fosforilo. Se continúa la agitación durante otra hora a 90°C. y la mezcla resultante se permite que se enfríe a la temperatura ambiente.
145. Esta mezcla se añade a continuación, gradualmente y con agitación, a 290 ml. de alcohol etílico absoluto, durante una hora y a una temperatura de 5°C. Después de otras dos horas de agitación a 5°C., la mezcla de reacción se deja durante 21 horas a la temperatura ambiente. A
150. continuación se elimina el exceso de alcohol, a presión reducida, y el residuo se destila sometido a vacío elevado. Se obtiene fosfato p-terciario de etil-butil octilfenilo, en forma de un líquido incoloro neutro para el papel tornasol (punto de ebullición 160°C/0.2 mm., $n_D^{20.5}$ 1.4802). Análisis elemental: C, 64.6; H, 9.2; P, 8.7%. Calculado para $C_{20}H_{35}PO_4$; C, 64.86; H, 9.46; P, 8.38%; el rendimiento es el 85% del teórico, sobre la base del bicloruro octil para-terciario de fenoxi-fosforilo empleado.

155.

EJEMPLO 3 -

160. A 840 g. de alcohol isobutílico se añaden, con

202828

- 7 -



165. agitación, 650 g. de bicloruro octil p-terciario de fenoxi-fosforilo, durante un período de 1,5 horas, manteniendo la temperatura de la mezcla de 4 a 6°C., por enfriamiento. La mezcla se deja que ascienda a la temperatura ambiente, que repose toda la noche y se calienta a 45°C. durante 50 minutos. El cloruro de hidrógeno liberado y el exceso de alcohol isobutílico, se destilan elevando la temperatura, gradualmente, a 100°C. bajo una presión de 12 mm., y queda como residuo un líquido oleaginoso que tiene un número ácido de 9, constituido, esencialmente, por fosfato p-terciario de di-iso-butil- octil-fenilo.
- 170.

EJEMPLO 4 -

175. Se añade, con agitación, una mezcla de 95 g. de alcohol n-octílico y 50 g. de benceno, a una mezcla de 100 g. de bicloruro octil p-terciario de fenoxi-fosforilo, 50 g. de benceno y 53 g. de piridina en un frasco enfriado con agua helada, durante un período de 45 minutos. La mezcla se agita durante otras 4 horas y se deja que gradualmente alcance la temperatura ambiente y permanezca en reposo durante la noche. Luego se separa por filtración el cloruro de piridina precipitado y a través del filtrado se hace pasar cloruro de hidrógeno seco, hasta que dejando precipitarse cristales de cloruro de piridina. A continuación se filtra el producto, se lava con ácido clorhídrico diluido y luego con agua, hasta quitarle todo el cloruro, y se seca en sulfato sódico anhidro. El producto es un líquido oleaginoso de "número ácido" 5.4 y contiene 0.06% de cloro.
- 180.
- 185.

- N O T A -

190. Descrita suficientemente la naturaleza del invento

202828



- así como el modo de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que los procedimientos anteriormente indicados son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Patente presentada en Inglaterra con fecha 18 de Junio de 1951, nº 14.371, acogiéndose, 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 OBTENCION DE NUEVOS ESTERES DEL ACIDO FOSFORICO"; caracterizándose por lo siguiente:
195. 1º - Procedimiento para la obtención de nuevos esterres del ácido fosfórico, caracterizado por comprender el substituir uno de los átomos halógenos de un dihaluro octil-paraterciario de ariloxi-fosforilo, que contenga solamente carbono e hidrógeno en su grupo arílico, por un radical alcoxílico primario que contenga de 4 a 12 átomos de carbono, y el otro átomo halógeno por un radical alcoxílico primario que contenga de 1 a 12 átomos de carbono.
200. 2º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque el dihaluro octil-paraterciario de ariloxi-fosforilo se trata con una mol. de un alcohol alifático monohídrico que tenga de 4 a 12 átomos de carbono en su molécula, para reaccionar con un átomo halógeno de cada molécula de dicho dihaluro fosforílico, a una temperatura superior a 40°C.; el haluro de hidrógeno se elimina durante la reacción, y el producto
205. 210. 215. 220.



resultante se trata, a una temperatura inferior a 10°C., con un exceso de alcohol alifático monohídrico que tenga de 1 a 12 átomos de carbono, para reaccionar con el otro átomo halógeno de dihaluro de fosforílico citado.

225. 3º - Procedimiento, según lo especificado en la

reivindicación 1, caracterizado porque el dihaluro octilparaterciario de ariloxi-fosforilo se trata con una mol. de un alcohol alifático monohídrico que tenga de 1 a 12

230.

átomos de carbono en su molécula, para reaccionar con un átomo halógeno de cada molécula de dicho dihaluro fosforílico, a una temperatura superior a 40°C.; el haluro de hidrógeno se elimina durante la reacción, y el producto

resultante se trata, a una temperatura inferior a 10°C.,

con una cantidad excesiva de alcohol alifático monohídrico,

235.

que tenga de 4 a 12 átomos de carbono, para reaccionar con el otro átomo halógeno del dihaluro fosforílico citado.

4º - Procedimiento, según lo especificado en la

240.

reivindicación 1, caracterizado porque el dihaluro octilparaterciario de ariloxi-fosforilo se trata, a la temperatura de reacción, con alcohol alifático monohídrico, que tenga de 4 a 12 átomos de carbono en su molécula, en cantidad suficiente para reaccionar con los dos átomos halógenos de cada molécula del dihaluro fosforílico citado.

245.

5º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4, caracterizado porque el alcohol es un líquido, y el dihaluro para-terciario de ariloxi-fosforilo se añade a un exceso de alcohol, manteniendo la temperatura inferior a 10°C. durante toda la reacción.

250.

6º - Procedimiento, según lo especificado en

202828

- 10 -



cualquiera de las reivindicación 2 a 5, caracterizado porque el exceso de alcohol y el haluro de hidrógeno formado en la reacción, se eliminan lavando con agua.

255. 7^º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicación 2 a 5, caracterizado porque el exceso de alcohol y el haluro de hidrógeno formado en la reacción, se eliminan por destilación.

260. 8^º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7, caracterizado porque la destilación se realiza a presión reducida.

9^º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el dihaluro octil-paraterciario de ariloxi fosforilo es un bcloruro.

265. 10^º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 9, caracterizado porque el bcloruro es el bcloruro octil-paraterciario de fenoxi-fosforilo.

270. 11^º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 9, caracterizado porque el bcloruro es el bcloruro octil-paraterciario de cresoxi-fosforilo.

275. 12^º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5, caracterizado porque el alcohol es el alcohol butílico, el alcohol isobutílico, el alcohol amílico, el alcohol hexílico, el alcohol octílico, o el alcohol nonílico.

13^º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un haluro de hidrógeno "acceptor".

280. 14^º - Procedimiento, según lo especificado en



202828

la reivindicación 13, caracterizado porque el haluro de hidrógeno "acceptor" es una amina terciaria.

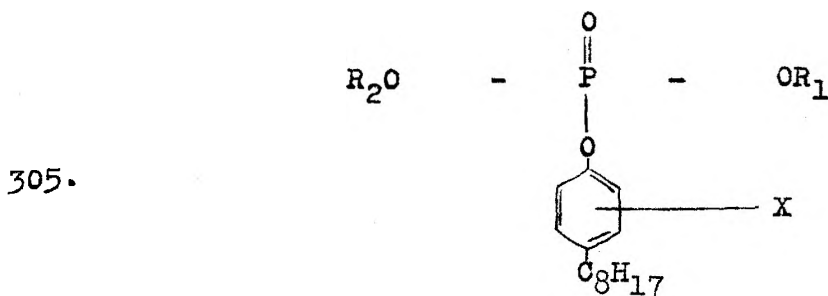
285. 15º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 14, caracterizado porque la amina terciaria es la piridina.

16º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 14, caracterizado porque la amina terciaria es la dimetil-anilina.

290. 17º - Procedimiento para la obtención de nuevos esteres del ácido fosfórico, caracterizado por aplicarse prácticamente, tal como se ha descrito y con referencia a los Ejemplos anteriores.

295. 18º - Procedimiento para la obtención de nuevos esteres del ácido fosfórico, caracterizado por proporcionar esteres octil-paraterciarios arílicos de ácido fosfórico al aplicarlo del modo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

300. 19º - Procedimiento para la obtención de nuevos esteres del ácido fosfórico, caracterizado por proporcionar esteres octil-paraterciarios arílicos de ácido fosfórico de la fórmula general:



310. en la que X es una substitución alcohólica opcional, y R₁ y R₂ son radicales alcohólicos primarios, uno de los

202828

- 12 -



cuales contiene de 4 a 12 átomos de carbono y el otro contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

20^o - Procedimiento para la obtención de nuevos esteres del ácido fosfórico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 4 ABR. 1952

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
P.P. de GOMEZ ACEBO y MODET