

266736

30 JUN 1961



266736

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 19 de Abril de 1961, con el núm. 266.736.

en

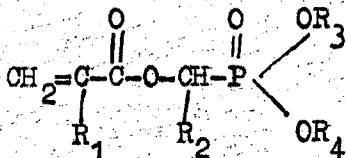
ESPAÑA

por DIEZ años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, - Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACRILATOS Y METACRILATOS DE DIALCOHIL-FOSFONOALCOHILO"

Esta invención se refiere a esteres acrílicos o metacrílicos de hidroxialcohol fosfonatos de dialcohol, - polimerizables, que tienen la fórmula general:



en la cual R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R₂ es un átomo de hidrógeno o un grupo alcohol que tiene de uno a tres átomos de carbono, y R₃ y R₄ representan cada uno de ellos, un grupo alcohol que tiene de --

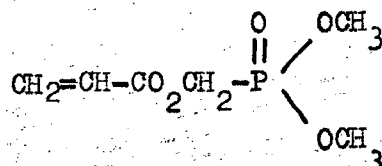
286736



uno a cuatro átomos de carbono.

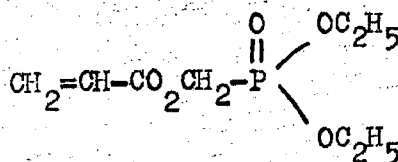
Son compuestos típicos, dentro del objeto de la --
presente invención, los representados por las siguientes
fórmulas estructurales y nombres:

5



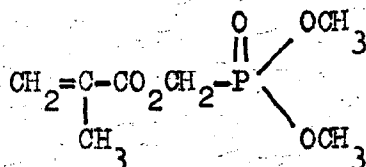
Acrilato de dimetilfosfonometilo

10



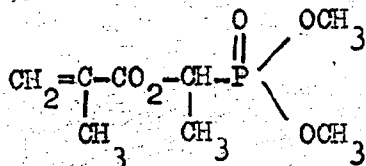
Acrilato de dietilfosfonometilo

15



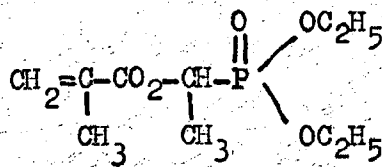
Metacrilato de dimetilfosfonometilo

20

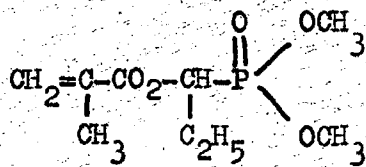


Metacrilato de 1-dimetilfosfonoetilo

25



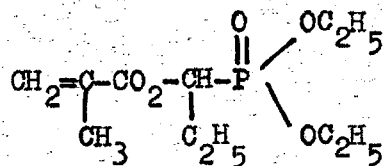
Metacrilato de 1-dietilfosfonoetilo



Metacrilato de 1-dimetilfosfonopropilo

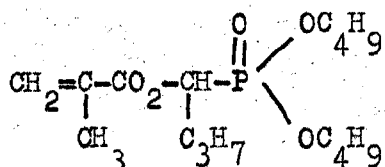


286736



Metacrilato de 1-dietilfosfonopropilo

5

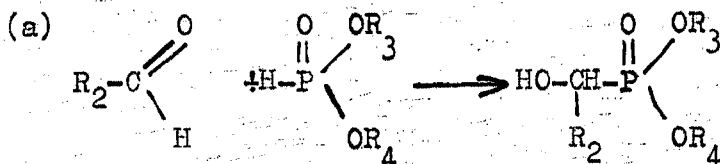


Metacrilato de 1-dibutilfosfonobutilo

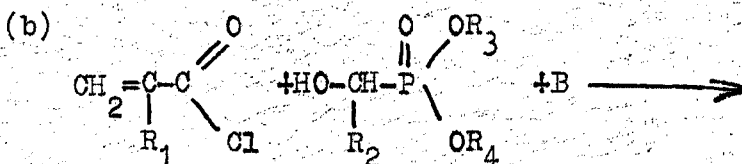
Tales compuestos pueden prepararse por adición de un fosfito de dialcohol hidrógeno a un aldehído, para formar el 1-hidroxi alcohol fosfonato de dialcohol, seguido de la reacción del último compuesto intermedio, con cloruro de acrililo o metacrililo en presencia de un aceptor de cloruro de hidrógeno, como la piridina o el carbonato sódico. El procedimiento de la síntesis, se ilustra con las siguientes ecuaciones:

10

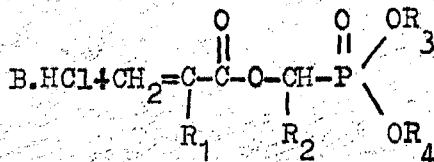
15



20



25



Ejemplo 1

30

Metacrilato de dimetil-fosfonometilo

266736



Una mezcla de 66 g. (2 moles) de paraformaldehido de 90% y 220 g. (2 moles) de fosfito de dimetil hidrógeno, se calentó a 80-90°C, con agitación, durante dos horas, obteniéndose un rendimiento cuantitativo de dimetil hidroximetilfosfonato. A una solución de 70 g. de dimetil hidroximetilfosfonato crudo, 200 ml. de benceno anhidro y 63 g. de carbonato sódico anhidro, se añadieron 53 g. de cloruro de metacrililo a 25-35°C, durante un período de 40 minutos. Se continuó la agitación durante 24 horas a 25-35°C y finalmente, se elevó la temperatura hasta 50°C, durante una hora. La mezcla de reacción se filtró, separándose el benceno a presión reducida, en presencia de 2,0 g. de N, N'-di-2(1,4-naftoquinonil)-p-fenilendiamina. El metacrilato de dimetilfosfonometilo (13,7% de rendimiento), destiló a 80-5°C/0,04 mm., $n_D^{25} = 1,4347$, 14,0% P (teoría 14,9% P)

Ejemplo 2

Metacrilato de dietilfosfonometilo.

Una mezcla de 84 g. (0,5 moles) de dietil hidroximetilfosfonato (preparado a partir de paraformaldehido y fosfito de dietil hidrógeno, P.E. 112-23°C/0,5 mm., 17,6% P (teoría 18,5%), $n_D^{25} = 1,4250$), 200 ml. de benceno seco y 44 g. (0,55 moles) de piridina anhidra, se introdujo en un matraz de 3 bocas, de un litro de capacidad, equipado con un agitador, termómetro, un embudo de adición, un condensador y un tubo con un desecante. Se añadieron 53 g. (0,5 moles) de cloruro de metacrililo, durante un período de 30 minutos, mientras se mantenía la temperatura a 0,5°C por medio de un baño de agua y hielo. La mez-



266736

5 cla de reacción se mantuvo durante una hora a 0-5°C, y -
después se dejó en reposo durante 24 horas, a la tempera-
tura ambiente de 25-35°C. La solución bencénica se decan-
tó, separándola del sólido bastante pegajoso, el cual se
10 disolvió en agua, se saturó con cloruro sódico y la solu-
ción acuosa resultante, se extrajo dos veces con benceno.
Después de secar los extractos reunidos de benceno, so-
bre sulfato de magnesio, se separó el benceno a presión
reducida, en presencia de 2,0 g. de N, N'-di-2(1,4-nafto-
quinonil)-p-fenileno diamina. El metacrilato de dietil-
fosfonometilo, 72 g. (61% de rendimiento), destiló a ---
87-102°C/0,05 mm., $n_D^{25} = 1,4383$, 13,9% P (teoría 13,12 %
P), índice de saponificación 468 (teórico 475).

15 Ejemplo 3

Metacrilato de l-dimetilfosfonoetilo.

Se añadieron 0,5 g. de sodio, a una mezcla de 220
g. (2 moles) de fosfito de dimetil hidrógeno y 95 g. ---
(2,16 moles) de acetaldehído. Se produjo una reacción ---
20 fuertemente exotérmica, y se mantuvo la temperatura a ---
30-40°C por medio de un baño de agua helada. La mezcla -
de reacción se dejó entonces en reposo a la temperatura
ambiente, de 25-35°C, durante 24 horas, obteniéndose un
rendimiento cuantitativo de dimetil l-hidroxietilfosfona-
25 to crudo. A una solución de 77 g. (0,5 moles) de dimetil
l-hidroxietilfosfonato crudo, 53 g. (0,5 moles) de car-
bonato sódico y 200 ml. de benceno anhidro, se añadieron
53 g. (0,5 moles) de cloruro de metacrililo a 25-35°C, -
durante un período de 40 minutos. Después de agitar du-
30 rante 24 horas a temperatura de 25-35°C, se calentó la -



206738

30

mezcla de reacción hasta 50°C durante una hora, se enfrió y se filtró. Se separó el benceno bajo presión reducida, en presencia de 1,5 g. de N, N'-di-2(1,4-naftoquinonil)-p-fenilenodiamina y destilaron 78 g., 70% de rendimiento, de metacrilato de l-dimetilfosfonoetilo, a temperatura de 78-84°C/0,07 mm., $n_D^{25} = 1,4419$, 13,74% P (teórico 13,96%)

Ejemplo 4

Metacrilato de l-dietilfosfonoetilo.

Se añadieron 0,5 g. de sodio, a una mezcla de 276 g. de fosfito de dietil hidrógeno y 95 g. de acetaldehído. La temperatura se mantuvo a 30-40°C, por medio de un baño de agua helada. Después de agitar a 25-35°C durante 24 horas, se obtuvo un rendimiento cuantitativo de dietil l-hidroxietilfosfonato crudo. A una solución de 182 g. (1 mol) de dietil l-hidroxietilfosfonato crudo, 106 g. (1 mol) de carbonato sódico anhidro y 400 ml. de benceno anhidro, se añadieron 106 g. (1 mol) de cloruro de metacrililo a 25-35°C, durante un periodo de 40 minutos. Después de una agitación durante 4 horas a 30°C, la solución se puso muy espesa y se añadieron 100 ml. más, de benceno anhidro. Después de un reposo de 24 horas a 25-35°C, se filtró la mezcla de reacción y se separó el benceno bajo presión reducida, en presencia de 2,5 g. de N, N'-di-2(1,4-naftoquinonil)-p-fenilenodiamina. La destilación proporcionó 105 g. (42 % de rendimiento) de metacrilato de l-dietilfosfonoetilo, P.E. 70-90°C/0,02 mm., $n_D^{25} = 1,4365$, 11,9% P (teórico 12,4 %)



Ejemplo 5

266736

Metacrilato de l-dimetilfosfonopropilo.

La adición de un pequeño trozo de sodio, a una mezcla de 58 g. (1 mol) de aldehído propiónico y 110 g. de fosfito de dimetil hidrógeno, provocó una subida de temperatura hasta los 85°C. Entonces se aplicó calor exteriormente, y se mantuvo la temperatura a 100°C durante dos horas. La destilación proporcionó un rendimiento del 74 % en dimetil l-hidroxipropilfosfonato, P.E. 111-113°C/0,5 mm., $n_D^{25} = 1,4395$, 19,1 % P (teórico 18,5 % P), 36,10 % C (teórico 35,71% C), 8,00% H (teórico 7,74% H). A una solución de 84 g. (0,5 moles) de dimetil l-hidroxipropilfosfonato, 40 g. de piridina y 300 ml. de benceno anhidro, se añadieron 53 g. (0,5 moles) de cloruro de metacrililo a 25-35°C, durante un período de 30 minutos. Después de agitar a 28°C durante 3 horas, la mezcla reaccionante se dejó en reposo durante la noche a la temperatura ambiente. La solución bencénica se decantó, separándola del sólido pegajoso, el cual se disolvió entonces en agua y la solución acuosa se saturó con cloruro sódico, y se extrajo con benceno. Se separó el benceno de los extractos reunidos, después de un secado sobre sulfato de magnesio, destilando a presión reducida, en presencia de 2,0 g. de N, N'-di-2(1,4-naftoquinonil)-p-fenilendiamina. La destilación del residuo proporcionó un 22% de rendimiento en metacrilato de l-dimetilfosfonopropilo, P.E. 88-100°C/0,06 mm., $n_D^{25} = 1,4423$, 12,2 % P (teoría 13,2 % P).



266736

Ejemplo 6

Metacrilato de l-dietilfosfonopropilo.

Se añadieron 0,5 g. de sodio, a una mezcla de 120 g. de aldehído propiónico y 276 g. de fosfito de dietil hidrógeno, manteniéndose la temperatura a 30-40°C, por medio de un baño de agua helada. Después de un reposo a 25-35°C durante 72 horas, se obtuvo un rendimiento cuantitativo de dietil l-hidroxipropilfosfonato crudo.

A una solución de 98 g. de dietil l-hidroxipropilfosfonato crudo, 53 g. de carbonato sódico y 200 ml. de benceno, se añadieron 53 g. de cloruro de metacrililo a 30-35°C, durante un período de 40 minutos. Después de agitar a 25-35°C durante 24 horas, la mezcla reaccionante se calentó hasta 50-55°C, durante una hora. Se obtuvo un rendimiento de 35 % en metacrilato de l-dietilfosfonopropilo, que destiló a 88-100°C/0,01 mm., $n_D^{25} = 1,4365$, -- 12,0 % P (teórico 11,75 % P)

Ejemplo 7

Acrilato de dimetilfosfometilo.

A una mezcla de 140 g. (1,0 moles) de dimetil hidroximetilfosfonato y 106 g. (1,0 moles) de carbonato sódico en 400 ml. de benceno seco, se añadieron 90,5 g. -- (1,0 moles) de cloruro de acrililo a 25-30°C. Después de una agitación de la mezcla reaccionante a la temperatura ambiente durante 24 horas, se separaron las sales insolubles por filtración. Después de la separación del benceno a presión reducida, en presencia de 0,5 g. de hidquinona, se obtuvieron 175 g. (90% de rendimiento) de un

266736



aceite amarillo, que se identificó como acrilato de dimetilfosfonometilo.

De manera semejante, la reacción de cloruro de acrililo con dimetil 1-hidroxietilfosfonato, proporcionó acrilato de 1-dimetilfosfonoetilo.

Ejemplo 8

Polímeros típicos, que contienen los nuevos monómeros de fosfonato.

Una mezcla, que contiene 6,0 g. de metacrilato de dimetilfosfonometilo, 14 g. de metacrilato de metilo y 0,02 g. de azodiisobutironitrilo, se calentó a 60°C durante 24 horas. El polímero resultante, transparente, duro, e incoloro, se apagó por sí mismo, después de 5 intentos de ignición de 30 segundos cada uno, realizados por medio de un mechero Bunsen.

El grado de resistencia a la llama y las propiedades físicas del polímero, pueden sufrir amplias alteraciones, variando la composición del copolímero.

Utilidad de la invención.- Los compuestos objeto de la patente, son monómeros útiles para la polimerización y copolimerización con otros esteres acrílicos, para proporcionar plásticos, recubrimientos, acabados para textiles, etc., resistentes a la llama.

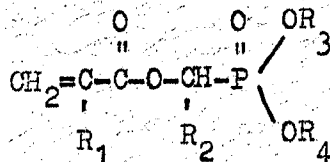
N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Intro-

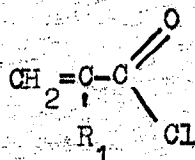


ducción, por DIEZ años, son los siguientes:

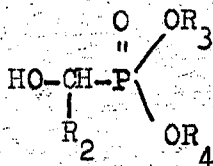
1º.- Un procedimiento para preparar un compuesto -
de la fórmula



en la cual R_1 es un miembro de la clase consistente en -
hidrógeno y metilo, R_2 es un miembro de la clase consis-
tente en hidrógeno y un grupo alcohol con 1 a 3 átomos
de carbono, y R_3 y R_4 son cada uno un miembro de la cla-
se consistente en grupos alcohol de no más de cuatro á-
tomos de carbono, que comprende hacer reaccionar entre -
sí en presencia de un aceptor para el cloruro de hidróge-
no, un compuesto de la fórmula



y un compuesto de la fórmula



donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen los significados anteriores.

2º.- Un procedimiento para preparar metacrilato de
1-dietilfosfoncetoilo, que comprende hacer reaccionar clo-
ruro de metacrililo con 1-hidroxietilfosfonato de dieti-
lo en presencia de carbonato sódico.

3º.- Un procedimiento para preparar metacrilato de

266736



1-dietilfosfeno propilo, que comprende hacer reaccionar cloruro de metacrililo con 1-hidroxipropilfosfonato de dietilo en presencia de carbonato sódico.

5 4º.- Un procedimiento para preparar metacrilato de 1-dimetilfosfonopropilo, que comprende hacer reaccionar cloruro de metacrililo con 1-hidroxipropilfosfonato de dimetilo en presencia de piridina.

10 5º.- Un procedimiento para preparar acrilato de 1-dimetilfosfonometilo, que comprende hacer reaccionar cloruro de acrililo con 1-hidroximetilfosfonato de dimetilo en presencia de carbonato sódico.

6º.- Un procedimiento para preparar acrilatos y metacrilatos de dialcohol-fosfonoalcoholo.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 JUNI 1961

Alberto de Eizab

G.D.S.