



PATENTE DE INVENCION

"Phosphites"
304531

Memoria Descriptiva
sobre

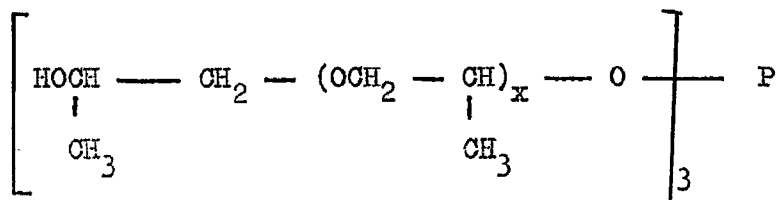
"Un procedimiento para la preparación de fosfitos
de alquil-hidroxi"

Solicitante: LANKRO CHEMICALS LIMITED,
entidad inglesa, residente en
Bentcliffe Works, Salters Lane,
P.O. Box 1, Eccles, Manchester,
Inglaterra.

Este invento se refiere a la prepara-
ción de fosfitos de alquil hidroxi y en particular
a ésteres fosfíticos terciarios de compuestos or-
gánicos dihidróxidos.

5. La memoria descriptiva de la patente de

- los Estados Unidos Nº 2,834,798 descubre, que el glicol etilénico, glicol propilénico 1:2 y materiales similares, reaccionan con fosfito trifenílico, para dar estructuras cíclicas y que cuando reaccionan tres mol gramos de glicol, por mol gramo de fosfito trifenílico, el producto es frecuentemente polimérico conteniendo más de un átomo fosfórico. Se ha propuesto también en la memoria descriptiva de la patente de los Estados Unidos número 3,009,939 hacer fosfitos glicólicos trihidroxipropileno de la fórmula general: -



- en la cual x varió principalmente entre 7 y 50, llegando a productos que tienen pesos mol gramos entre 1,500 y 10,000. Se descubrió también trifosfito (glicol dipropilénico). Se ha sugerido que estos materiales son estabilizadores para los poliuretanos contra la oxidación y degradación y sirven como plastificantes para los poliuretanos.

- Se ha descubierto también que los trifosfitos (glicol polipropilénico) reaccionan con isocianato en la producción de poliuretano fijándose de este modo la producción, con lo cual se degrada y fortalece la cadena polímera. Otras utilizaciones que se describen estas en las resinas epoxi,

324531



-39-

fluidos hidráulicos y fluidos por bombeo.

- Objeto del presente invento es producir nuevos fosfitos que se pueden incorporar en fórmulas las cuales se hacen fácilmente espuma para producir productos celulares de uretano con base poli-
5. etérica, soldables al calor. Otro objeto es producir nuevos fosfitos para su incorporación a espumas rígidas de uretano las cuales son incombustibles o auto-extinguibles pero que permanecen estables dimensionalmente en condiciones diferentes de trabajo.
10.

- Se conoce bien que los antioxidantes y retardadores de combustión lenta o piroretardadores, por ejemplo las moléculas que contienen fósforo, cloro o bromo, si se añaden en proporciones menores
15. a una fórmula flexible de uretano, darán una espuma flexible de poliéteruretano las cuales se termosoldarán a telas y tejidos.

- Importantes características secundarias son efecto del citado aditivo sobre la reacción espumante y sobre las propiedades físicas de la espuma resultante, el costo del aditivo y la velocidad del secado de la kiga-tejido-uretano después de la soldadura térmica cuando se utiliza el aditivo en
20. la fabricación de un producto soldable térmicamente. Algunos aditivos que dan espumas termo-soldables con buenas propiedades físicas son demasiado costosas para su utilización comercial.
25.

- Los fosfitos de más elevado peso molecular descritos en la memoria descriptiva de la paten-
30.



- te de los Estados Unidos nº 3.009.939 producen una espuma para liga de tejido que permanece viscosa durante un tiempo indebidamente largo. La incorporación de 5% en peso de tri-fosfito (glicol dipropilénico) basado sobre total contenido polietérico dá un resultado razonable, pero el sistema es más bien difícil de espumar puesto que tiende a aumentar la densidad de degeneración o enlace cruzado, que lleva a espumas que poseén una alta proporción de células cerradas que se encogen al enfriarse a temperatura ambiente. La mayor parte de los productos que se dan como ejemplos en la patente de los Estados Unidos nº 3.009.939 son demasiado elevados en peso molecular para utilizarse en espumas rígidas de uretano y ejercen una acción demasiado grande de suavización o plastificación antes de que se pueda incorporar suficiente fósforo para producir razonables propiedades pirorretardatorias. Ensayos para utilizar el tri-fosfito (glicol polipropilénico) de peso molecular relativamente bajo en el cual el glicol polipropilénico tiene un peso mol gramo que varía desde 200 a 300 han llevado a productos suaves y variables probablemente porque el glicol polipropilénico contenía inevitablemente una gran variedad de especies polímeras individuales. Un glicol tripropilénico destilado se puede obtener solamente en limitadas cantidades comerciales.

- Se ha hallado ahora que la mayor parte de estos problemas se pueden vencer mediante la utilización de ésteres fosfíticos terciarios como por

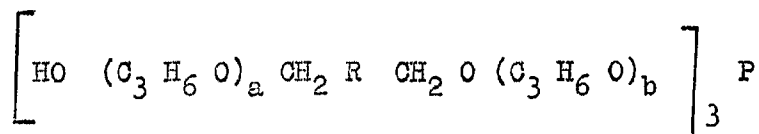
304531



-5-

- ejemplo los preparados por la reacción de nuevas composiciones dihidroxi las cuales se describen en nuestra solicitud co-pendiente serie nº 295819 con un fosfito como por ejemplo un fosfito tri-aril. Los citados nuevos compuestos dihidroxi tienen pesos moleculares entre 100 y 500, y tienen una distribución en peso molecular relativamente escasa, estando presentes los citados grupos hidroxílicos en una considerable extensión en forma de grupos hidroxílicos secundarios.
- 5.
- 10.

Según el presente invento se ha provisto nuevos fosfitos que tienen la fórmula general:



- en las cuales: (a + b tiene un valor medio que varía entre uno y cuatro y b puede ser cero, y R no puede existir, o un di-radical orgánico que tiene un peso molecular de menos de 140.
- 15.

- El invento también incluye un procedimiento para la preparación de los citados fosfitos, y comprende el citado procedimiento la transesterificación de un fosfito tri-aril, un fosfito tri-alquil, un fosfito di-alquil aril o un fosfito di-aril alquil con un compuesto orgánico dihidróxido que tiene un peso molecular que varía entre 100 y 500. El compuesto orgánico di-hidroxi se prepara preferentemente por la reacción aproximadamente de entre un mol gramo y cuatro mol gramos de óxido pro-
- 20.
- 25.



pilénico 1:2 en presencia de un catalizador alcalino con un mol gramo de un compuesto dihidroxi orgánico que tiene un peso molecular de menos de 210 y el cual tiene la fórmula

5. $\text{HOCH}_2\text{RCH}_2\text{OH}$, en la cual R puede ser no-existente o un di-radical orgánico que tiene un peso molecular de menos de 140.

10. Los compuestos orgánicos dihidroxi preferidos son los descritos en nuestra solicitud co-pendiente de número de serie 295819. El compuesto de arranque $\text{HOCH}_2\text{RCH}_2\text{OH}$ es preferentemente más de 95% en peso de una sola especie y puede ser con ventaja glicol etilénico; glicol dietilénico ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); glicol trietilénico $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$; diolbutano 1:4;
15. diol propan 1:3; diol propano 2,2' dimetil 1:3. De especial ventaja para la producción de espumas de uretano son los productos hechos por la reacción de glicol etilénico o glicol dietilénico con uno o bien dos mol gramos de óxido propilénico 1:2.

20. Los fosfitos que se pueden utilizar en el procedimiento mencionado anteriormente incluyen fosfito trifenílico, fosfito octílico difenílico, fosfito trioctílico, fosfito tricresílico, y fosfito trixilénico. El fosfito preferido es el fosfito trifenílico, ya que éste se puede preparar rápidamente por la reacción de tricloruro fosfórico con fenol. Tiene la ventaja de que solamente se desprende un alcohol, es decir, fenol, facilitando de este modo el fraccionamiento entre el fenol desprendido y los dioles de reacción.
- 25.
- 30.

304531

30



-7-

- La reacción entre el fosfito y el compuesto dihidroxi se cataliza por catalizadores alcalinos como son el metóxido potásico, el hidróxido sódico, carbonato potásico, fenolato sódico. En general se necesitará, 0,05 a 0,5% de catalizador. Otros catalizadores que se pueden utilizar en cantidades análogas incluyen fosfito de hidrógeno difenílico, ácido fosfórico, fosfito de hidrógeno dietílico. El catalizador preferido es el carbonato potásico el cual dá buenos productos coloreados con un mínimo de reacciones secundarias. La reacción se efectúa convenientemente a una temperatura elevada que varía entre 120° y 190°C. y una presión de 10 mm. Una columna de fraccionamiento y divisor de reflujo se pueden utilizar para estar seguros de que solamente se elimina el alcohol monovalente, es decir, el fenol como un producto de evaporación. Utilizando 0,1% en peso del catalizador preferido, el carbonato potásico, se mantiene convenientemente la temperatura a 120 hasta 140°C hasta que se ha eliminado el 90% del alcohol y después se calienta hasta llegar entre 160°C y 190°C para eliminar la cantidad teórica de un alcohol de punto de ebullición alto, como por ejemplo el fenol. Después de enfriarse, se pueden filtrar los productos al vacío para dar substancialmente líquidos blancos como el agua, es decir, transparentes.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Como se ha descubierto en la solicitud co-pendiente nº 295819, la reacción de un compuesto de alta pureza que contiene dos grupos hidroxílicos primarios con óxido propilénico 1:2 en presencia de
- 30.



- un catalizador, el cual es preferentemente sodio metálico o hidróxido potásico, conduce a un producto que contiene un gran porcentaje de grupos hidroxílicos secundarios y de escasa distribución en peso molecular. De este modo, la reacción de un alcano
5. con terminación diprimario hidroxil, glicol dietilénico o glicol trietilénico con dos mol gramos de óxido propilénico 1:2 en presencia de sodio metálico disuelto dá 1.4 mol gramos por ciento de material
10. de arranque no reaccionado, 18,9 mol gramos por ciento de material de arranque condensado con un mol gramo de óxido propilénico de 1:2, 60,6 mol por ciento de material de arranque condensado con dos mol gramos de óxido propilénico, 17,7 mol gramos de
15. porcentaje de material de arranque condensado con tres mol gramos de óxido propilénico y 1,4% condensado con cuatro mol gramos. La distribución polímera es considerablemente más escasa que cuando se reacciona
20. dos mol gramos de óxido etilénico con un mol gramo de glicol etilénico o propilénico, o cuando se reacciona dos mol gramos de óxido propilénico de 1:2 con un mol gramo de glicol propilénico de 1:2. En consecuencia, cuando el citado compuesto dihidroxil se utiliza en un procedimiento según el presente invento
25. los derivados individuales producidos en el nuevo fosfito trihidroxil son relativamente uniformes. La utilización del citado fosfito en la producción de espumas poliuretanas conduce a productos de uretano reproducibles.
30. Aun cuando los grupos hidroxílicos en los

30453



-9-

5. dioles, los cuales se pueden utilizar para hacer los nuevos fosfitos, tienen un gran porcentaje de grupos hidroxílicos secundarios, pueden, cuando se reaccionan solamente uno o dos mol gramos de óxido propilénico de 1:2 con el diol contener entre el 60% y el 20% de grupos hidroxílicos primarios.

10. Mas bien con sorpresa, en vista de la enseñanza de las dos memorias descriptivas de la patente de los EE. UU. que hemos mencionados anteriormente, estos grupos hidroxílicos primarios no conducen a bien estructuras cíclicas o polímeras como se hace evidente por la cantidad de fenol eliminado, el rendimiento en peso, el contenido fosfórico del producto y el peso molecular del producto cuando se determina mediante análisis del grupo final. Se cree que los grupos hidroxílicos primarios transesterifican de forma preferencial con el fosfito trifenílico dejando los fosfitos con los grupos hidroxílicos casi completamente secundarios, como se sugiere por
15. la reacción suave en la producción de espumas de uretano para dar una espuma rígida de uretano que tiene una estructura uniforme y una ausencia de células cerradas en una espuma flexible de uretano.
20.

25. El presente invento incluye un procedimiento para la producción de una espuma de uretano, cuyo procedimiento comprende la reacción de los compuestos para una espuma de uretano en presencia de un nuevo fosfito como se ha dicho anteriormente. Se conoce bien como hacer espumas de uretano de base polietérica mediante la reacción de un isocianato o
30.



- isotiocianato orgánico polifuncional de la fórmula general $R' (NCX)_{n+1}$ en la cual R' es un radical orgánico, X es un átomo de oxígeno o azufre y n es un número entero positivo con un éter glicólico polihidroxi polioxialquileno que contiene dos o más grupos hidroxílicos y agua en presencia de un catalizador apropiado junto con un estabilizador de espuma. Se puede subsistir una parte o toda el agua por un agente soplador auxiliar.
- 5.
10. Los éteres glicólicos polihidroxi polioxialquileno preferidos para hacer las espumas flexibles de poliuretano de acuerdo con este invento son los dioles polioxialquileno de peso molecular 1,000 a 3,000 y los trioles polioxialquileno de peso molecular 1,000 a 6,000. Los éteres glicólicos polihidroxi polioxialquileno preferidos para espumas rígidas son los éteres glicólicos tri o más elevado hidroxí polioxialquileno con pesos moleculares entre 500 y 1,200. Se pueden utilizar las mezclas de uno o más éteres glicólicos polihidroxi polioxialquileno.
- 15.
20. Los éteres glicólicos polihidroxi polioxialquileno se pueden hacer por los métodos conocidos y se hacen preferentemente por la reacción de óxido propilénico 1:2, en presencia de un catalizador metal alcalino con iniciadores de poco peso molecular convencionales los cuales pueden incluir agua, glicol propilénico 1:2, glicol dipropilénico para producir poliéteres de terminación dihidroxí; glicerol, propano trimetilol o triol hexano para producir éteres glicólicos trihidroxí, pentaeritritol o glucósido
- 25.
- 30.

304531



-11-

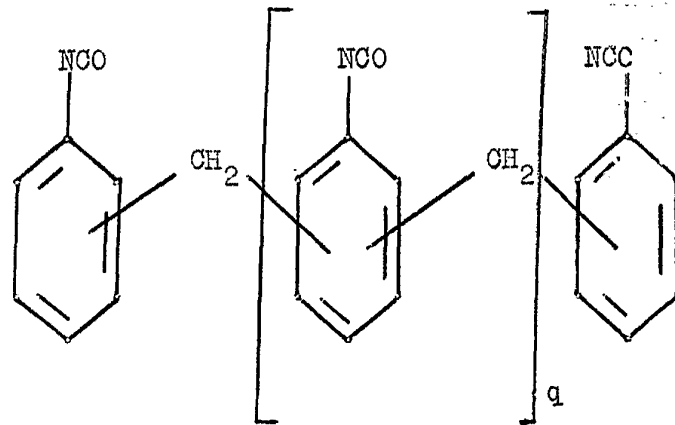
- alfa metil para producir tetroles y sorbita a producir hexoles. Aún cuando se prefieren los homopolímeros a partir de óxido propilénico 1:2, se pueden utilizar con ventaja en algunas formas del invento, los copolímeros de óxido etilénico y óxido propilénico 1:2 conteniendo hasta 20% en peso de residuos oxietilénicos. Se describen algunos de estos poliéteres en la memoria descriptiva de la patente pendiente nº 295186. Los catalizadores preferidos para la polimerización del óxido alquilénico son el sodio metálico disuelto en el iniciador para dar un alcoholato sódico, metóxido sódico, sosa cáustica o potasa cáustica, ya que éstos tienden a producir alcoholes secundarios a partir de la polimerización de óxido propilénico 1:2.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se puede utilizar nitrógeno conteniendo poliéteres en la producción de espumas de uretano y éstas se pueden hacer al utilizar tri-isopropanolamina, diamina etilénica, o triamina dietilénica como los iniciadores con los cuales se reacciona el óxido propilénico 1:2.
- El poli-isocianato orgánico o isotiocianato utilizado en la formación de uretano puede ser un compuesto alifático, aromático o ciclo alifático y puede contener grupos substituyentes siempre que los citados grupos no impidan la reacción del uretano. Los compuestos preferidos son los que contienen desde 2 á 6 grupos isocianato o isotiocianato. Ejemplos de los citados compuestos son el diisocianato de polimetileno y diisocianato; diisocianato hexa-



metilénico; diisocianato xilénico; diisocianato fenilénico 1 metil 2:4; diisocianato fenilénico 1 metil 2:6; metano difenil-diisocianato 4,4'. Los compuestos preferidos particularmente son los isocianatos aromáticos, para espumas flexibles son éstos los diisocianatos aromáticos en particular, el diisocianato tolileno que contiene aproximadamente 80% del diisocianato tolileno-2:4 y el diisocianato 20% tolileno-2:6. El isocianato preferido para las espumas rígidas tiene la fórmula general:-

5.

10.



en la cual q es desde 0 a 3. Estos isocianatos poli-
alquilonifil son mezclas estadísticas y se pueden hacer por el método descrito en la memoria descriptiva de la patente británica nº 687.055. Los isocianatos comerciales preferidos los cuales se creó que son de esta estructura general son "DESMODUR 44V" (un nombre comercial de la Farbenfabriken Bayer A.G.) y "P.A.P.I." (un nombre comercial de la Carwin Chemical Company).

15.

20.

Los catalizadores que se utilizan en

304531



-13-

- los procedimientos del presente invento incluyen los compuestos estannosos y aminas terciarias muy conocidas en la fabricación de espumas de uretano por el procedimiento de "una operación" (en el original "one shot" process". Estas incluyen sales estannosas de ácido orgánico que contiene más de cuatro átomos de carbono como por ejemplo octoato estannoso, oleato estannoso, la sal estannosa de ácido butírico gamma (2-metil, 4-cloro-fenoxi), la sal estannosa de ácido butírico gamma (terciario butil fenoxi), los compuestos organo estannosos con un enlace inmediato carbono-estaño como el dilaurato estaño-dibutil. Los catalizadores de estaño preferidos son la sal estannosa de ácidos orgánicos que contienen desde 6 a 10 átomos de carbono. Los catalizadores amina terciarios incluyen trietilamina; trietanolamina; morfolina N-metil; biciclo diaza 1:4, octano - 2 : 2 : 2 (diamina trietilénica); diamina butano N,N,N',N', tetrametil - 1 : 3. El catalizador amina preferido es diamina trietilénica. Se prefiere además utilizar catalizadores mixtos que consisten de uno o más compuestos estannosos con una o más aminas terciarias. La combinación de catalizadores preferida contiene una sal estannosa preferida y diamina trietilénica.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Las espumas flexibles se pueden hacer por el método de reaccionar un nuevo fosfito como se ha descrito anteriormente con un poliisocianato, un éter glicólico polihidroxi polioxialquileno y agua. La reacción entre grupos de isocianato y agua provee una degradación adicional en la estructura polímera
- 30.



5. y produce simultáneamente anhídrido carbónico utilizado como un agente soplador. Los agentes sopladores auxiliares, por lo general hidrocarburos halogenados, se utilizan ventajosamente para obtener espumas suaves pero elásticas. El agente soplador puede ser ventajosamente triclorofluorometano, diclorodifluorometano dicloruro metilénico. Las espumas rígidas que se utilizan como aislantes térmicos se hacen preferentemente utilizando solamente triclorofluorometano o este último mezclado con diclorodifluorometano como agentes soplantes.

10.

15. Las cantidades utilizadas de poliisocianato orgánico pueden estar entre el 80% y el 110% y preferentemente está entre 103% y 108% de la cantidad estequiométrica precisa para reaccionar con todos los grupos hidroxílicos y toda el agua presente en el sistema. La cantidad de agua utilizada para hacer las espumas de uretano pueden variarse entre cero para las espumas rígidas hasta 5,0 partes en peso por

20. 100 partes de éter glicólico polihidroxi polioxi-alquileo (al cual nos referiremos de ahora en adelante con el nombre de polioli).

25. Los estabilizadores de espuma preferidos que se pueden utilizar entre 0,25 y 3% basado sobre los polioli son los aceites silicónicos. El tipo de aceite silicónico preferido para una espuma flexible polietérica hecha en una sola operación ("one shot") es el copolímero polisiloxano polioxi-alquileo soluble en el agua. Un estabilizador de

30. espuma preferido que se cree es de este tipo es el

304531



-15-

producto vendido con el nombre de L-520 por la Unión Carbide Corporation.

5. El estabilizador de espuma preferido para una espuma flexible de tipo prepolímero es un polisiloxano con una viscosidad de 50 a 200 c. sts. a 25°C (c.sts. unidades de medida para la viscosidad cinemática de los fluidos). Los estabilizadores de espuma preferido para una espuma rígida son los derivados polisiloxano oxialquileno que son resistentes a la hidrólisis; un producto preferido que se crée es del tipo es el material DC 113 vendido por la Dow Corning Company de los Estados Unidos de América.
- 10.

15. En la producción de espumas flexibles de uretano de base poliéterica que poseen propiedades de soldadura térmica, los fosfitos preferidos del presente invento son los que tienen pesos moleculares en el orden de 600 a 1200 en los cuales los compuestos dihidroxi utilizados en su preparación han sido hechos reaccionando dos acuatro mol gramos de óxido propilénico con un mol gramo de glicol etilénico, glicol dietilénico o glicol trietilénico. Cuando se utiliza glicol monoetilénico, se prefieren las proporciones más elevadas de óxido propilénico. Recíprocamente, si se utiliza glicol trietilénico como iniciador para la reacción de condensación, se obtienen resultados altamente satisfactorios mediante la adición solamente de dos mol gramos de óxido propilénico. Los poliéteres polioxipropileno que incorporan de 5 a 10 por ciento en peso de los fosfitos
- 20.
- 25.
- 30.



5. preferidos se pueden espumar rápidamente para dar productos celulares que tienen densidades menos de 2 libras por pié cúbico los cuales poseén finas estructuras celulares regulares, que estan abiertas al paso del aire a través de los poros. Las espumas sueldan térmicamente con rapidez consigo mismo o con tejidos, secando rápidamente la soldadura al enfriarse con poca o ninguna pegajosidad residual.

10. Para la preparación de las espumas rígidas de uretano de combustión lenta los fosfitos preferidos tienen pesos moleculares en el orden de 400 a 650, habiéndose preparado por la reacción de un mol gramo de glicol etilénico con uno o dos mol gramos de óxido propilénico los compuestos dihidroxi utilizados en la preparación de los fosfitos, o un mol gramo de glicol dietilénico con un mol gramo de óxido propilénico.

15. Los fosfitos preparados a partir de estos compuestos dihidroxi son líquidos móviles que se pueden mezclar rápidamente con polioles polioxialquileno de más elevada funcionalidad a partir de los cuales se pueden preparar espumas rígidas poseyendo propiedades auto-extinguibles.

20. Los nuevos fosfitos del presente invento forman parte de la estructura polímera por la reacción de los grupos hidroxílicos con los isocianatos utilizados en las fórmulas de espuma. Es posible en el caso de espumas rígidas de uretano aumentar el grado de lentitud de combustión de las espumas que
25. contienen los nuevos fosfitos por la incorporación
30.

304531



-17-

- de pirorretardantes convencionales los cuales no son reactivos en los sistemas de espuma. De este modo, es posible utilizar una cantidad disminuída de los nuevos fosfitos, para un grado determinado de lentitud de combustión, si se utilizan pirorretardantes convencionales como adicionales por ejemplo los trifosfatos (dibromopropil 2:3) en la fórmula.
- 5.

- A continuación se dá una descripción a título de ejemplo de los métodos de preparación de los nuevos fosfitos hidroxil del presente invento. Los porcentajes son en peso.
- 10.

EJEMPLO 1 -

Fosfito derivado a partir del compuesto A dihidroxil

- Se cargaron 310 g. de fosfito trifenílico (1 mol gramo), 400 g (3,32 mol gramos; 10% exceso) del compuesto A dihidroxil (Tabla I) y 0,7 g de carbonato potásico anhídrido en un matraz de 3 golletes de 1 litro provista con una cavidad para el termómetro, agitador cerrado herméticamente y una columna de fraccionamiento de 12 pulgadas llenada con perlas. La cabeza de la columna de fraccionamiento se provió con un condensador vertical y dispositivo de eliminación o despegue para facilitar la graduación de la proporción del reflujo. Se calentó el matraz por media de una tapa eléctrica entre 110 a 120°C y se agitó el contenido. Se aplicó un vacío correspondiente a mercurio 8 mm. al sistema. Destiló una mezcla conteniendo una importante proporción de fenol y una pequeña proporción del compuesto 'A' dihidroxil del vaso de reacción durante un período de 6 horas. Los
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

304531 30



-18-

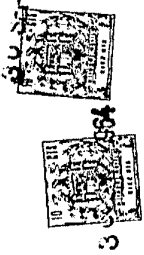
límites de cocción de la mezcla fué de 66°C a 74°C a una presión de mercurio de 8 mm y se registró una temperatura final de 140°C en el vaso de reacción.

5. El destilado total recuperado por el proceso (330 g) contenía 275 g de fenol (83,5% estimado por cromatografía líquido-gas) siendo compuesto 'A' di-hidroxilos restantes 55 gramos.

10. El producto no destilado ascendió a 380 g que representa el 97,9% teórico, mientras que la pérdida total en la reacción de 1,2 g. fué 0,2% en la carga.

Los rendimiento, los análisis químicos del producto y las propiedades físicas aparecen en la Tabla I.

POOR QUALITY



-15-

TABLE I

COMPOSICION Y PROPIEDADES DE COMPUESTOS DENTRADO UTILIZADOS EN LA PREPARACION DE FOLICULOS DE PIEL VIGORAL

304531

Referencia del compuesto	Compuesto de partida dihidroxido HO-CH ₂ -R-CH ₂ -OH, R	Liol gramos de óxido propilénico por mol Gramo de compuesto dihidroxido	Valor hidroxílico mg-KOH/g.	Viscosidad		Índice de refracción H D	Gravedades específicas para un cilindro a 25°C
				a 100°C	a 37,7°C		
A	Glicol etilénico	1	934	3.08	22.3	1.4450	1.063
B	Glicol etilénico	2	630	3.05	25.4	1.4450	1.043
C	Glicol etilénico	3	476	3.25	25.2	1.4470	1.031
D	Glicol etilénico	4	382	3.54	26.2	1.4470	1.027
E	Glicol dietilénico	2	505	3.45	25.2	1.4500	1.057
F	Glicol dietilénico	4	332	3.93	27.5	1.4500	1.040
G	Glicol trietilénico	2	422	3.95	27.5	1.4531	1.070
H	Glicol trietilénico	4	294	4.53	31.3	1.4521	1.049

a En la fórmula HO-CH₂-R-CH₂-OH, R está ausente o es un radical orgánico con un peso molecular de menos de 140.



En los ejemplos siguientes que ilustran la manera de preparación de los nuevos fosfitos hidroxilados se encontró poca o ninguna dificultad durante la recuperación del fenol debido a las diferencias substancialmente mayores en las temperaturas de cocción entre el fenol y los compuestos dihidroxilados. La estimación del fenol presente en el destilado indicó que la pureza del porcentaje era por lo menos del 97,5%.

5.

10.

EJEMPLO 2 -

Fosfito derivado a partir del compuesto B dihidroxilado

Se cargaron 626 g. de fosfito trifenílico (2,02 mol gramos), 1026 g (6,06 mol gramos) de compuesto B dihidroxilado (Tabla I) y 1,7 g de carbonato potásico en un vaso de reacción de 2 litros acoplado al aparato descrito en el Ejemplo 1.

15.

Se agitaron los reactivos y se calentaron a 130°C a presión mercúrica de 3 milímetros. Se recogió fenol a 58°C a esta presión, la temperatura final de reacción subió a 160°C. El tiempo total de la reacción fué 4½ horas durante las cuales se recogieron 586 gramos de fenol (99,5% teórico), siendo mayor la pureza del 98%, como se estimó calorimétricamente utilizando antipirina (fenazona) 4-amino como reactivo. La cantidad total de producto obtenido fué 1087 g.

20.

25.

EJEMPLO 3 -

Fosfito derivado a partir del compuesto C dihidroxilado

Se cargaron los reactivos y catalizador al aparato descrito en el Ejemplo 2 en las propor-

30.



ciones siguientes: -

	<u>Peso g.</u>	<u>Moles</u>
	310	1
5. Fosfite trifenílico	753	3
Compuesto C dihidroxi (Tabla I)	1,1	-
Carbonato potásico anhídrido		

Se agitaron los reactivos y se calentaron a 130°C llevándose hasta 140°C a una presión mercúrica de 3 mm y se elevó la temperatura hasta 160°C hacia el fin de la reacción para eliminar los últimos vestigios de fenol. En un tiempo de reacción de 2½ horas se recuperaron 275 g de fenol (97,5% teórico), con una pureza como mínimo del 98%. El peso total de producto recuperado fué 786,2 g y la pérdida en el proceso fué de 2,9 g. (esencialmente fenol no condensado).

10.

15.

EJEMPLO 4 -

Fosfite derivado a partir del compuesto D dihidroxi

La carga en el proceso en esta preparación fué como sigue:

	<u>Peso g.</u>	<u>Moles</u>
	310	1
20. Fosfite trifenílico	846	3
Compuesto D dihidroxi (Tabla I)	1,2	-
25. Carbonato potásico anhídrido		

20.

25.

30.

Se mantuvo la temperatura de reacción a 130°C a una presión mercúrica de 3 mm. durante 2½ horas y se elevó a 160°C durante 1 hora. Se destiló fenol durante todo el período del vaso de reacción, por medio de la columna de fraccionamiento y altura



piezométrica. Se recogió un total de 280 g. (99,2% teórico) de destilado, con un mínimo de pureza de 98%. El producto no destilado, 1157,2 g tenía las propiedades físicas que se demuestran en la tabla 2. La pérdida total en la reacción fué 2,2.

5.

EJEMPLO 5 -

Fosfito derivado a partir del compuesto E dihidroxi

10.

Se cargaron fosfito trifenílico en cantidad de 620 g. (2 mol gramos), carbonato potásico 2 g (0,1% en la carga total) y el compuesto E dihidroxi (Tabla 1) 1368 g (6 mol gramos) en un reactor de vidrio de 3 litros provisto con los accesorios descritos en el Ejemplo 1. Se calentó la masa de reacción y se agitó a una temperatura de 130°C al vacío (10 mm mercurio), destilando fenol del vaso de reacción entre 77°C y 80°C a esta presión. A medida que avanzaba la reacción, se elevó la temperatura de reacción a 180°C y se obtuvo durante 5 horas un total de 550 g de destilado. El análisis del destilado mostró que no contenía menos de 98% de fenol. La recuperación total de fenol fué de 97,5% teórico mientras que el producto obtenido pesó 1438 g.

15.

20.

EJEMPLO 6 -

Fosfito derivado a partir del compuesto F dihidroxi

25.

Se colocaron los siguientes reactivos en un matraz de 2 litros y reaccionaron juntos agitándolos y calentándolos al vacío (7 mm mercurio) a 150/160°C.

314531



-23-

	<u>Peso g.</u>	<u>Moles</u>
Fosfito trifenílico	310	1
Compuesto F dihidroxi	980	3
Carbonato potásico anhídrido	1,3	-

5: Tiempo de reacción total : $3\frac{1}{2}$ horas.

10: El fenol desprendido de la mezcla de reacción se destiló por medio de la columna de fraccionamiento y altura piezométrica del alambique descrito en el Ejemplo 1, a 66°C a una presión mercúrica de 7 mm. El fenol obtenido (276 g 98% teórico) tuvo una pureza mínima de 98% estimada por el procedimiento calorímetro. El producto fosfito pesó 1012 g y se registró una pérdida total en la reacción y destilación de 3,3 g. Esta pérdida asciende a 0,26% en la carga total y se debe probablemente a la condensación incompleta del fenol.

15:

EJEMPLO 7 -

Fosfito derivado a partir del compuesto G dihidroxi

20: Se calentaron y agitaron al vacío (2 mm mercurio) a 140°C hasta 150°C . utilizando el aparato descrito en el Ejemplo 6, 1 mol gramo (310 g.) de fosfito trifenílico, 3 mol gramos (775 g.) del compuesto G hidroxilado (Tabla I) y 1,1 g. de carbonato potásico anhídrido (0,1% en la carga). Se recuperó el

25: 99,3% de la cantidad teórica de fenol por el sistema en 3 horas utilizando una temperatura de reacción final de 190°C . La pureza del fenol obtenido fué 98% mínimo. El producto 804 g quedó en el matraz de reacción y se utilizó sin tratamiento ulterior (o

30: sin nuevo tratamiento) en la producción de espumas

30431

30



-24-

flexibles de uretano que poseen propiedades de soldadura térmica.

EJEMPLO 8 -

Fosfito derivado a partir del compuesto H dihidroxi

5. Se efectuó la preparación del tri fosfito (hidroxi alquil) utilizando el compuesto H dihidroxi de la composición dada en la Tabla I en una manera análoga a las preparaciones anteriores utilizando las siguientes cantidades de reactivos y condiciones de trabajo.
- 10.

	<u>Peso g.</u>	<u>Moles</u>
Fosfito trifenílico	244	0,787
Compuesto H dihidroxi	870	2,36
Carbonato potásico anhídrido	1,2	-

15. Temperatura de reacción

Inicial °C = 150

Final °C = 180

Presión de trabajo:

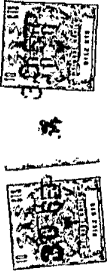
Mercurio mm. = 3

20. Tiempo de reacción: horas = 4

Se recuperó 220 g de fenol en 99% de rendimiento teórico y tuvo una pureza mayor del 98%.

La recuperación del producto fué 893 g. y la pérdida operativa en la reacción ascendió a 2,2 g es decir,

25. 0,2% en la carga total.



RENDIMIENTOS Y PROPIEDADES DE LOS FOSFOS ALQUIL HIDROXI PREPARADOS SEGUN LA PATENTE INTERNACIONAL

30

Número del ejemplo	Referencia del compuesto dihidroxilado (Tabla I)	% rendimiento del producto basado sobre la teoría	% de fenol recuperado basado sobre la teoría	% pérdida en la reacción	Análisis químico del producto				Constantes físicas de los productos			
					% total de fósforo		Número de átomos de fósforo por molécula	Valor hidroxílico		Viscosidad a 25°C	Índice de refracción a 25°C	Gravedad específica a 25°C
					Esperado	Hallado		Esperado	Hallado			
1	A	97.7	97.9	0.2	7.96	7.84	7.10	390	340	91.4	1.4620	1.132
2	B	100.4	99.5	0.1	5.73	5.57	5.44	310	280	374	1.4550	1.100
3	C	100.7	97.5	0.3	3.97	3.85	3.65	215	200	-	1.4560	1.072
4	D	100.1	99.2	0.2	3.54	3.44	3.30	192	196	365	1.4500	1.062
5	E	101.0	97.5	0.1	4.36	4.24	4.07	238	228	337	1.4542	1.101
6	F	100.4	98.0	0.3	3.53	2.89	2.74	166	166	361	1.4610	1.069
7	G	100.1	99.3	0.2	3.85	3.67	3.53	209	208	341	1.4558	1.108
8	H	100.1	99.0	0.2	2.73	2.69	2.39	148	134	411	1.4616	1.075

304531

30 SEP 1954



-26-

Los siguientes ejemplos 9 a 15 ilustran la utilización de los nuevos fosfitos hidroxialquil en las fórmulas que llevan a la producción por una parte de espumas flexibles de uretano polietérico, que poseen propiedades de laminación de la llama, y por otra parte de la producción de espumas rígidas de uretano polietérico sin propiedades combustibles o auto-extinguibles.

5.

EJEMPLO 9 -

10.

Produjo una espuma flexible de buena estructura y porosidad relativamente buena el tri fosfito (valor hidroxílico = 228), (glicol dietileno dioxipropilado), preparado como en el Ejemplo 5 cuando se utiliza como una substitución del 5% de un triol polioxialquilenos con base de glicerol de peso molecular 3,000 (valor hidroxilo = 56).

15.

La fórmula de espuma comprendida fué como sigue:-

	<u>Porcentaje en peso</u>
20. Triol polioxipropilénico (Valor OH = 56)	95
Tri fosfito (glicol dietileno - dioxipropilado)	5
Octoato estannoso	0,15
25. agua	3,6
Dabco ^{1.}	0,2
Aceite silicónico L-520 ²	1,4
Di-isocianato toluilénico 80/20 (índice TDI = 105)	44

30.

1. DABCO (diazabicyclo-octano) es un nombre comercial de la Houdry Process Corporation.

304531



1984

-27-

2. Aceite silicónico, L-520 es vendido en el mercado por la Unión Carbide Chemical Corporation.

La cantidad de 80/20 di-isocianato toli-
lénico en p.e.p. necesaria para reaccionar con 100
5. p.e.p. de componente o componentes de polihidroxi
y el agua presente en el sistema se calcula por la
fórmula: -

$F = 0,155$ (valor hidroxílico) + $9,67$ (contenido de
agua total del sistema)

10. en la que $F = \frac{\text{Índice T.D.I.}}{100}$

El valor hidroxílico representa el valor promedio
hidroxílico del componente o componentes polihidro-
xi expresados como mg KOH/g.

15. El contenido de agua total del sistema incluye el agua
presente en cualquier componente más el agua adicional
añadida en la fórmula.

20. El índice T.D.I. representa el exceso
de porcentaje de di-isocianato toli-
lénico sobre el teórico preciso para la reacción con los componen-
tes polihidroxi y el contenido total de agua del
sistema. En los sistemas de espuma convencional
es corriente utilizar un índice T.D.I. de 102 a
110.

25. La densidad de la espuma producida por
un experimento de mezclado a mano basado sobre
300 g de poliétercombinado, fué 1,9 libras por
pié cúbico. Esta sería reducida en algún 10%
utilizando la misma fórmula en una máquina de



espumado en bloque en gran escala.

5. La espuma se probó en un laboratorio para la adherencia a tejido de algodón poniendo en contacto tiras de espuma de 10 milímetros de grosor con una plancha caliente aproximadamente a 450°C durante $\frac{1}{2}$ segundo. La superficie de la espuma se fundió en estas condiciones. Se retiró inmediatamente la pieza de prueba y se colocó sobre la superficie del tejido durante diez segundos con la presión de la mano. Se halló que la espuma se había adherido al tejido al ser examinada después de un período de 2 minutos. Ensayos para eliminar la espuma del tejido de algodón dieron por resultado que se desgarró la misma espuma más bien que romperse la liga espuma/tejido.
- 10.
- 15.

- La rapidez de la adherencia depende sobre la proporción de tri fosfito (glicol dietileno dioxipropileno) incorporado. Ensayos para incorporar 10 p.b.w. del mismo fosfito a la fórmula dieron por resultado una espuma de estructura relativamente cerrada. Mientras que no mostró tendencia al encogimiento en la curación, poseía la espuma una alta resistencia al paso de aire a través de su estructura.
- 20.

25. EJEMPLO 10 -

- Se utilizó en dos diferentes concentraciones en fórmulas utilizadas para producir espumas flexibles de uretano mediante la técnica de "una sola operación" (original "one-shot") tri fosfito (glicol dietileno tetraoxipropilado) pre-
- 30.



parado en la forma descrita en el Ejemplo 6 y teniendo un valor hidroxílico de 166 (mg./KOH/gm.).

Las fórmulas comprendidas en la preparación de las espumas flexibles fueron las siguientes:-

	<u>Porcentaje en peso</u>	<u>i. id.</u>
	<u>p.e.p.</u>	<u>p.e.p.</u>
5.	Triol polioxipropilénico (Valor OH = 56)	90
10.	Tri fosfito (glicol dietileno tetraoxipropilado)	10
	Octoato estannoso	0,15
	Agua	3,6
	Dabco	0,2
	Aceite silicónico I-520	1,4
15.	Di-isocianato tolilénico 80/20 (índice T.D.I. = 105)	44,4

Las fórmulas básicas son idénticas en cada caso, haciéndose la graduación a la cantidad de di-isocianato tolilénico 80/20 para acomodar el cambio en el valor promedio hidroxílico de la mezcla de triol polioxipropilénico y el añadido fosfito alquil hidroxil como se indica en el Ejemplo 9.

Las dos espumas tuvieron una estructura fina, uniforme a través de la cual podía pasarse aire con poca o ninguna obstrucción. Las densidades de espuma obtenidas fueron 1,9 libras por pie cúbico en cada caso. Se consiguió buena adherencia al tejido de algodón al soldarse térmicamente a la adición del nivel del 5% de fosfito hidroxil alquil en un período de menos de dos minutos. Con



10% del tri fosfito (glicol dietileno tetraoxipropilado) presente en el poliéter combinado, se logró una buena adherencia aproximadamente un minuto después de la aplicación al tejido de algodón.

5.

EJEMPLO 11 -

10. Se utilizó el fosfito hidroxialquil del Ejemplo 7 con un valor hidroxílico de 208 mg.KOH/gm para subsistir el 5% y 10% de un triol polioxipropilénico de un peso molecular de 3,000 en las fórmulas dadas en detalle en el Ejemplo 10. Se hicieron correcciones a las cantidades de di-isocianatos tolulénico 80/20 utilizado en cada caso según la ecuación en el Ejemplo 9 mediante la substitución de los respectivos valores promedios hidroxílicos de la mezcla de poliéteres en la fórmula. Utilizando 95 p.e.p. de triol polioxipropilénico (Valor OH. = 56) y 5 p.e.p. de tri fosfito (glicol trietilénico dioxipropilado) (Valor OH. 208) la cantidad utilizada de di-isocianato tolulénico 80/20 fué 43,8 p.e.p. La cantidad necesitada de di-isocianato tolulénico 80/20 por una mezcla de 90 p.e.p. del mismo triol polioxipropilénico y 10 p.e.p. de tri fosfito (glicol trietilénico dioxipropilado) fué 45,0 p.e.p. Espumas de muy buena estructura abierta se produjeron en cada caso, aún cuando la espuma basada sobre la mezcla polietérica conteniendo el 10% del nuevo fosfito hidroxialquil hizo más limitación al paso del aire a través de ella que la que tiene solamente el 5% presente del nuevo fosfito hidroxialquil.
- 15.
- 20.
- 25.
30. La última espuma presentó un grado acep-



table de adherencia al material de algodón en soldadura térmica dentro de los dos minutos de aplicación. La espuma preparada del poliéter conteniendo 10% del tri fosfito (glicol tri-etilénico dioxipropilado) dió muy buena adherencia dentro de un minuto de aplicarse.

5.

EJEMPLO 12 -

Se utilizó en este Ejemplo tri fosfito (glicol trietilénico tetraoxipropilado) de valor hidroxílico 154 mg.KOH/gm como se preparó en el Ejemplo 8. Las fórmulas utilizadas en la preparación de espumas flexibles utilizando substituciones de 5% y 10% de un triol polioxipropilénico de valor hidroxílico 56 mg.KOH/gm son como sigue:-

	p.e.p. (porcentaje en peso)	p.e.p. (porcentaje en peso)
15.		
	Triol polioxipropilénico (Valor OH. = 56)	95
	Tri fosfito (glicol trietilénico tetraoxipropilado)	5
20.	Octoato estannoso	0,15
	Agua	3,6
	Dabco	0,2
	aceite silicónico L-520	1,4
25.	Di-isocianato toлилénico 80/20 (Índice T.D.I. = 105)	43,4
		44,4

Se obtuvieron espumas flexibles poseyendo buena estructura celular completamente abierta al paso del aire, siendo la densidad promedio de la espuma 1,9 libras por pié cúbico en cada ejemplo.

30.

Las pruebas efectuadas de una manera idén-



1964

-32-

5. tica a las descritas en el Ejemplo 9 indicaron que la espuma obtenida con 5% presente del nuevo fosfito polietérico dió una buena adherencia dentro de dos minutos, mientras que al nivel del 10%, se logró la adherencia en menos de un minuto.

EJEMPLO 13 -

Espumas rígidas que son auto-extinguidoras o de auto-extinción

10. Se utilizó en la preparación de una espuma rígida de auto-extinción tri fosfito (glicol etilénico-oxipropilado) preparado a partir del compuesto A dihidroxi (Tabla I) por transesterificación en presencia de fosfito trifenílico con eliminación simultánea de fenol.

15. La fórmula comprendida en la preparación de la espuma rígida fué como sigue:

	Porcentaje en peso (p.e.p.)
20. Polioliol oxipropilénico con base de sorbita (Valor OH - 700)	18,4
Fosfito con base de Poliéter del Ejemplo I (Valor OH - 340)	18,4
P.A.P.I. ^a (Contenido de isocianato 31,3%)	48,2
25. Triclorofluorometano	15
Dabco	0,4
Aceite silicónico L-520	0,4

30. ^a P.A.P.I. es un poliisocianato-poliaril vendido en el mercado por la Carwin Company, North Haven, Connecticut.



- Se dispersó el Dabco en los poliéteres mezclados calentando y agitando . Se añadió el aceite silicónico a la mezcla a temperatura ambiente, seguido aproximadamente por la mitad de un agente soplador, el triclorofluorometano (TCFM). El resto del T.C.F.M. se añadió a la P.A.P.I. mezclándose completamente antes de ponerse en contacto esta mezcla con el componente polietérico. Después del mezclado, se vertió la mezcla en una caja adecuada. La espuma subió a una altura máxima aproximadamente en 3 minutos y se hizo sólida. Al enfriarse, se cortó la espuma en tajadas muy delgadas para la determinación de la densidad, resistencia a la compresión y prueba de combustión. La última se efectuó según los métodos de la American Society for Testing and Materials Test, A.S.T.M.: D 1692-59T, los cuales especifican las condiciones precisas en las cuales se pueden clasificar los materiales como "no-combustibles", "de auto-extinción" o combustibles".
- En la pequeña escala de operación utilizada para producir esta espuma, se registró una densidad de 2,3 libras por pié cúbico. La espuma tuvo una resistencia a la compresión de 31,9 libras por pulgada cuadrada a 10% de compresión, aumentando a 37, libras por pulgada cuadrada a 50% de compresión (Método 1621-59T de la A.S.T.M.). Se clasificó la espuma como "de auto-extinción" por el método A.S.T.M. D 1692-59T. La extensión de la combustión fué 1,3 pulgadas, se extinguió el frente de las llamas 10 segundos después de la eliminación de la llama de inflama-



ción.

EJEMPLO 14 -

Se incorporó en la siguiente fórmula para la producción de una espuma rígida con una velocidad de combustión reducida el fosfito, descrito en el Ejemplo 2, y con un valor hidroxílico de 280.:-

	porcentajes en peso (p.e.p.)
10. Poliol oxipropilénico con base de sorbita Valor OH - 700	19
Poliéter con base de fosfito del Ejemplo 2 Valor OH - 280	19
P.A.P.I. (Contenido de isocianato - 31,3%	47
15. Triclorofluorometano	15
DABCO	0,4
Aceite silicónico I-520	0,4

Se mezclaron los componentes como se ha descrito en el anterior Ejemplo 13, la subida de la espuma fué completa en 3 minutos y después de una cura durante toda la noche a temperatura ambiente tuvo la espuma las siguientes propiedades:-

- 20. Densidad libras por pié cúbico 1,88
- Resistencia a la compresión 10% 27,4 (ASTM D 1621-59M)
- 25. Resistencia a la compresión 50% 33,2
- Prueba de inflamabilidad Combustión (ASTM D 1692-59M)
- Velocidad de combustión 3,5 pulgadas por minuto.

30. Aun cuando se clasificó la espuma como

304531



-35-

"combustible por esta prueba" la velocidad de combustión fué menos de 50% que la de una espuma análoga no conteniendo nada del aditivo fosfítico.

EJEMPLO 15 -

5. Se incorporó a la fórmula de espuma que se dá a continuación el fosfito hidroxialquil del Ejemplo 2, junto con un halógeno conteniendo fosfato del tipo sin combinación, es decir, tri fosfato (dibromopropil 2-3). El último se vende en el mercado con el nombre comercial de Firemaster T. 23P. por la Michigan Chemical Corporation. St. Louis, United States of America.

	Porcentaje en peso (p.e.p.)
15. Poliol oxipropilénico con base de sorbita Valor OH - 700	24,0
Fosfito basado sobre el poliéter del Ejemplo Valor OH-280	11,0
Tri fosfato (dibromopropil)	5,0
20. Contenido de isocianato P.A.P.I.-	31,3%
Triclorofluorometano	15
DABCO	0,4
Aceite silicónico I-520	0,4

25. El ignífugo convencional adicional del tipo sin-combinación, es decir, el fosfato (dibromopropil 2:3) se puede añadir a uno o al otro del componente polietérico que contiene DABCO y aceite silicónico, o al origen del isocianato, P.A.P.I. junto con el agente soplador. Una espuma producida
30. según la fórmula anterior subió aproximadamente en



5. 3 minutos a su altura máxima. La densidad de la espuma fué de 2,0 libras por pié cúbico y tuvo una resistencia a la compresión de 10% de 26 libras por pulgada cuadrada. En la prueba de inflamabilidad del método A.S.T.M. se clasificó la espuma como de auto-extinción, siendo la extensión de la combustión 1,4 pulgadas.

10. Los ejemplos anteriores 9 a 15 ilustran un número de usos en los cuales son de valor los nuevos poliéteres al hacerse fórmulas de espuma flexible con base de poliéter para propósitos de laminación de las llamas y la producción de espumas rígidas de auto-extinción las cuales encuentran utilizaciones en el ramo de empaquetado y como materiales de construcción.

15. En vista de los Ejemplos anteriores los cuales ilustran la adaptabilidad de las espumas flexibles producidas por las mezclas de reacción que contienen los nuevos fosfitos de este invento
20. en las aplicaciones de soldadura térmica, se ha de comprender que el invento incluye también métodos de soldadura térmica como por ejemplo las espumas de poliuretano a otros materiales como los tejidos.

N O T A

25. 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 constar que el invento
30.

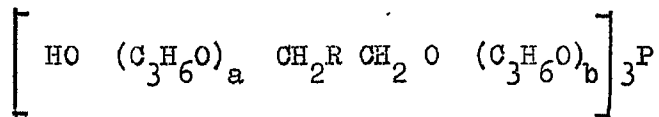
304531

30



-37-

- corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra nº 38555/63 de fecha 1ª de octubre de 1963 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FOSFITOS DE ALQUIL HIDROXI"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
10. 1ª - Un procedimiento para la preparación de fosfitos de alquil-hidroxi, convenientes para usarlos en la producción de una espuma flexible o rígida de uretano con base polietérica, caracterizado porque comprende la transesterificación de un fosfito tri-aril, como por ejemplo el fosfito tri-fenil, el fosfito tricresil o el fosfito tri-xilenil, un fosfito trialquil como por ejemplo el fosfito trioctil, un fosfito di-alquil aril o fosfito di-aril alquil como el fosfito difenil octil, con un compuesto orgánico dihidroxi en presencia de un catalizador alcalino como el carbonato potásico y preferentemente a una temperatura que varía entre 120°C y 190°C y a presión reducida, como por ejemplo 10 mm, caracterizado porque el compuesto orgánico dihidroxi tiene un peso molecular que varía entre 100 y 500, y tiene la fórmula general $\text{HO} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_a \text{CH}_2\text{RCH}_2\text{O} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b$, de forma que se produzcan fosfitos con las fórmulas generales: -
- 15.
- 20.
- 25.





en las cuales (a + b) tiene un valor promedio que varía entre uno y cuatro y b puede ser cero, y R es no-existente o un diradical orgánico con un peso molecular de menos de 140.

5. 2ª - Un procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto orgánico dihidroxi esté preparado por la reacción que varía entre un mol y cuatro moles de óxido propilénico 1:2 en presencia de un catalizador alcalino con un mol gramo de un compuesto dihidroxi orgánico con un peso molecular de menos de 210 y que tiene la fórmula $\text{HOCH}_2 \text{RCH}_2 \text{OH}$, en la cual R puede ser no-existente o un diradical orgánico con un peso molecular de menos de 140.

10. 3ª - Un procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el compuesto dihidroxi orgánico que tiene la fórmula $\text{HO} \text{CH}_2 \text{RCH}_2 \text{OH}$ contiene por lo menos 95% en peso de una sola clase, como por ejemplo glicol etilénico, glicol dietilénico, glicol trietilénico, diol butano 1 : 4, diol propano 1 : 3, o diol propano 2,2' dimetil 1 : 3.

15. 4ª - Un procedimiento para la preparación de fosfitos de alquil hidroxilo, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

20. Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 SEP 1964

LANKRO CHEMICALS LIMITED,

I. GOMEZ ACERO Y COLA