



1330972

CERTIFICADO DE ADICION

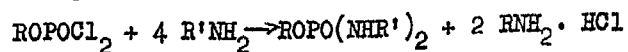
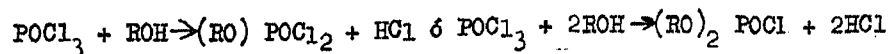
a favor de:

FAREWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) Hoechst (República Federal Alemana) por:

"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 316038 por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALQUILAMIDAS DE ACIDO FOSFORICO".

Memoria descriptiva

5 Para la preparación de esteramidas de ácido fosfórico se parte en la actualidad de los compuestos halogenados del fósforo, lo más sencillo del oxiclорuro de fósforo. En una primera reacción, éste es hecho reaccionar con un alcohol para obtener el halogenuro de ester fosfórico y, luego, con amoníaco o amina, se prepara de él la esteramida, a saber, según las dos ecuaciones:

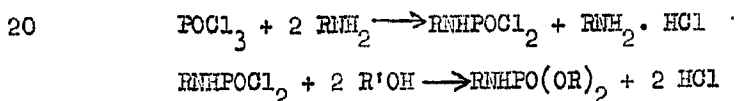




1967

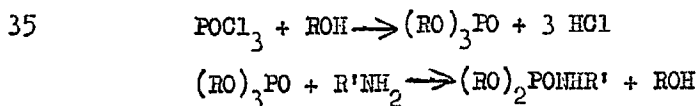
La reacción se lleva a cabo en disolventes secos inertes (véase G.M.
10 Kosolapoff "Organophosphorus Compounds", editado por Chapman & Hall,
Londres 1950, 279-286; Liebigs Annalen der Chemie 326, 129 (1903); Berichte
der Deutschen Chemischen Gesellschaft 8, 1235 (1875) 41, 146 (1908); I.
R. van Waser "Phosphorus and its Compounds", Interscience Publishers,
15 Nueva York, vol. I. (158) 831, Am. Chem. J. 15, 198 (1893), 16, 123, 154
(1894).

Por otra parte, los compuestos halogenados del fósforo pueden también
hacerse reaccionar primero con amoníaco o aminas para obtener amido-halo-
genuros de ácido fosfórico y hacer reaccionar luego éstos con alcoholes,
aproximadamente de acuerdo con las dos ecuaciones:



(Liebigs Annalen der Chemie 326, 129 (1903)). Se trabaja también en es-
te caso en disolventes orgánicos inertes. De cualquier modo, el rendimien-
to se indicó como de 30 al 35% referido al oxícloruro de fósforo empleado.
25 Con mejores rendimientos se realiza la segunda reacción en presencia de
piridina (Kosolapoff et col., Waser et col. J Am Chem. Soc. 63, 2117
(1941), 64 1337, 1553 (1942), Berichte der Deutschen Chemischen Gesells-
chaft 73, 47 (1940).

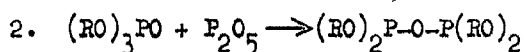
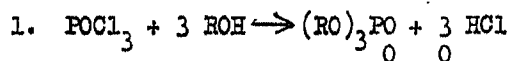
Se sabe, además, hacer reaccionar ésteres terciarios de ácido fosfó-
30 rico que como es sabido, son accesibles también sólo a través del oxíclo-
ruro de fósforo, con amoníaco o aminas primarias para obtener ácidos ami-
dofosfóricos (Am. Chem. J. 16, 123, 154 (1894); Russ. Phys. Chem. Soc. 44,
1106 (1912); US Patent No. 2.151.380 (1939). El procedimiento de prepara-
ción transcurre a través de las siguientes etapas:



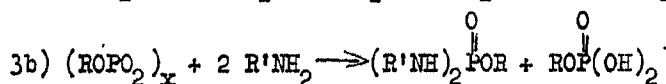
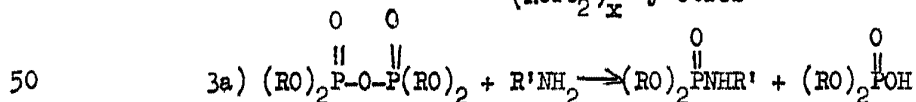
Finalmente, se conoce todavía el siguiente método engorroso que, de ma-
nera conocida, prepara un éster terciario a partir de oxícloruro de fós-
foro y alcohol (la siguiente ecuación 1), a partir de él, por ulterior



40 reacción con P₂O₅, obtiene ésteres de los ácidos meta-, piro- y poli-
 fosfórico (la siguiente ecuación 2) (Chem. Industries, 51, 517 (1942),
 US Patent No. 2.402.703 (1946) y, en una tercera reacción, hace reaccio-
 45 nionar entonces estos ésteres con la amina para obtener las ester ami-
 das fosfóricas (la siguiente ecuación 3) (J. Chem. Soc. 1947, 674;
Berichete der Deutschen Chemischen Gesellschaft 44, 2076 (1911); J. Chem.
Soc. 1929, 279 US Patent No. 2.406.423 (1946).



↙
 (ROPO₂)_x y otros



En su conjunto, todos los procedimientos conocidos arriba descritos para
 la preparación de ester-amidas fosfóricas son de varias fases o etapas y,
 por tanto, caros. Además, las reacciones sólo pueden llevarse a cabo en
 55 disolventes inertes; no pueden evitarse entonces pérdidas de rendimiento.
 Las principales dificultades nacen del empleo, necesario en todos los
 procedimientos, de halogenuros de fósforo, en especial de oxiclorigo de
 fósforo. La eliminación del cloruro de hidrógeno forzosamente resultante
 es a menudo muy engorrosa. Por lo común, sólo con un importante derroche
 60 técnico pueden obtenerse completamente exentas de cloro las esteramidas
 de ácido fosfórico producidas.

En contraste con esto, se ha descubierto que, por medio de una sen-
 cilla reacción cuantitativa de una etapa, de pentóxido de fósforo con
 alcoholamina y alcoholes o, respectivamente, fenoles, puede llegarse a
 65 las correspondientes esteramidas del ácido fosfórico.

El objeto del invento lo constituye un procedimiento para la prepa-
 ración de ésteres de ácido amidofosfórico a partir de alcoholaminas, ca-
 racterizado porque como agente de fosforilación se emplea pentóxido de
 fósforo y, o bien



1967

70 primero se incorpora pentóxido de fósforo en ausencia de un disolvente o diluyente en alcoholamina fundida, las fosforoalcoholamidas que se forman entonces se hacen reaccionar a 80-90° con alcoholes o fenoles o sus derivados oxialcoholados, y la reacción se lleva a término a 120-200°, preferiblemente a 140°,

75 o bien,

se reúnen alcoholamina y alcoholes o fenoles o sus derivados oxialcoholados y se hacen reaccionar conjuntamente con pentóxido de fósforo a 50-100° con exclusión de un disolvente y la reacción se lleva a término a 120-200°, preferiblemente a 140°,

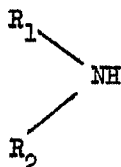
80 o bien,

se hacen reaccionar primero alcoholes o fenoles o sus derivados oxialcoholados con pentóxido de fósforo sin disolvente para obtener ésteres ácidos de ácido fosfórico y se hacen reaccionar éstos a 120-200°, preferiblemente a 140°, con alcoholamina.

85 La característica más importante del invento es el empleo de pentóxido de fósforo como agente de fosforilación con ausencia simultánea de un disolvente o diluyente.

De acuerdo con el nuevo procedimiento, se incorpora primero pentóxido de fósforo en alcoholamina fundida y se prepara así la alcoholamida de ácido fosfórico, primordialmente la diamida del ácido pirofosfórico. A 80-90° se añade entonces el correspondiente alcohol o el correspondiente fenol o sus derivados oxialcoholados y la reacción se lleva a término a 140°. También pueden reunirse el alcohol o el fenol o sus derivados oxialcoholados y la alcoholamina y hacerse reaccionar juntos con pentóxido de fósforo, pero también, a temperatura moderada, partiendo del alcohol o el fenol o sus derivados alcoholados y pentóxido de fósforo, pueden prepararse de manera conocida ésteres ácidos de ácido fosfórico y, a continuación, llevarse a cabo la reacción con alcoholamina a 120-200°, preferiblemente a 140°.

100 Son aminas apropiadas todas las alcoholaminas primarias y secundarias de la fórmula general



105



1961

110 donde R_1 es un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo $C_1 - C_4$, sobre todo metilo, y R_2 es un grupo alcoholo con 8 a 26 átomos de carbono, por ejemplo, n-octilamina, dodecilamina, etilhexilamina, metildodecilamina, metil-, etil- y butil-heptadecilamina, aminas grasas y primarias y secundarias, como laurilamina, oleilamina, amina de aceite de soja, estearilamina y amina de grasa de sebo. Son especialmente apropiadas las aminas grasas metiladas, de fácil acceso industrial. También pueden emplearse mezclas de aminas.

115 Como compuestos que contienen grupos hidroxilo son apropiados todos los alcoholes primarios, secundarios y terciarios, mono- y poli-valentes, éter-alcoholes, así como fenoles y sus derivados oxialcoholados; por ejemplo, sin pretender ser completos, citaremos: propanoles, butanoles, octanoles, los denominados alcoholes grasos, alcoholes oxialcoholados como oxialcoholados de laurilo, de estearilo y de oleilo y, además, fenoles, cloro- y nitro-fenoles y sus oxialcoholatos.

120 Los productos preparados de acuerdo con el nuevo método son sustancias tensioactivas sobresalientes. Pueden emplearse de por sí como sustancias de actividad biocida o como productos intermedios o junto con otros productos para los fines técnicos más diversos, por ejemplo, como agentes antiestáticos para plásticos. Los fósforoesteramidas preparadas según el nuevo procedimiento arriba descrito y empleadas como agentes antiestáticos poseen, frente a los compuestos preparados de la manera hasta ahora usual a partir de $POCl_3$, la gran ventaja técnica de la absoluta ausencia de cloro. Gracias a la ausencia de cloro se evita la indeseable formación de la película de corrosión en las máquinas elaboradoras y la costosa separación de los hidrocloruros de amina que se producen como productos secundarios.

125 Ejemplo 1.

135 En un matraz de 4 litros, calentado por el exterior, provisto de agitador y termómetro, se funden 475 partes en peso de alurilamina (peso molecular medio 190) y, a 120° , en el espacio de 2 horas, se incorporan en porciones 142 partes en peso de pentóxido de fósforo. Se produce una masa fundida transparente. En esta masa fundida se incorporan a 100° 1900 partes en peso de éter laurílico de poliglicol de laurilo (alcohol laurílico más 10 EO) agitando constantemente y haciendo pasar a su través

140



1967

145 nitrógeno seco. Se forman primero dos capas. Después de algún tiempo-
duración de la reacción unas 8 horas- se produce una masa fundida homo-
génea y transparente, de amarilla a ligeramente parda. Finalmente, la
reacción se lleva a término a 140°. La reacción secundaria a 140° dura
unas 2-3 horas. La masa fundida solidifica a temperatura normal para
formar una cera blanda.

Ejemplo 2.

150 De manera análoga al ejemplo 1 se hacen reaccionar 498 partes en
peso de metildodecilamina con 143 partes en peso de pentóxido de fósfo-
ro a 140° en el espacio de 1 hora, con agitación vigorosa, hasta obtener
una masa fundida transparente amarilla clara. Después de enfriar a 100°
se añaden 500 partes en peso de butanol anhidro y la esterificación se
realiza a reflujo al punto de ebullición del butanol en el espacio de 5
horas. A continuación, se expulsa por destilación completamente el butanol
155 que no haya reaccionado. Queda una masa fundida amarilla y transparente,
que a temperatura normal solidifica en forma de cera amarilla clara. Como
se ha podido determinar por destilación en vacío y análisis, se obtienen
mezclas de diversas esteramidas.

Ejemplo 3.

160 En la masa fundida obtenida de 540 partes en peso de una metiles-
tearilamina técnica de peso molecular medio de 270 se incorporan a 120° en
el espacio de 2 horas 142 partes en peso de pentóxido de fósforo en pequeñas
porciones. A continuación se calienta todavía media hora a 140° para ter-
minar la reacción. En la masa fundida transparente así obtenida se añaden
165 a 90-100° 2150 partes en peso de éter poliglicólico de dodecanol con 8
moles de óxido de etileno. La separación en dos capas que se obtiene al
principio desaparece a una temperatura de reacción de 120° al cabo de al-
gunas horas. A 140° tiene lugar una reacción inmediata, obteniéndose un
producto unitario transparente, por lo común de color pardo claro que,
170 incluso a temperatura más baja (por ejemplo, 100°) no se separa ya en ca-
pas. A temperatura normal, el producto solidifica en forma de una cera
grasa amarilla.

Ejemplo 4.

En 510 partes en peso de una estearilamina técnica se incorporan a



1967

175 120° 142 partes en peso de pentóxido de fósforo. Una vez que ha reaccio-
nado la mayor parte del pentóxido de fósforo, se añaden a la masa fundi-
da 810 partes en peso de alcohol estearílico en trozos. Al cabo de un
tiempo de reacción de 8 horas a 120°, y de un tiempo de reacción secun-
daria de dos horas a 140°, todo el pentóxido de fósforo ha reaccionado
180 y se ha producido una solución transparente amarilla clara que, a tempe-
ratura normal, se solidifica para dar una cera dura y clara.

Ejemplo 5.

De manera análoga al ejemplo 2, se hacen reaccionar 490 partes en
peso de N-etilhezadecilamina con 142 partes en peso de pentóxido de fósforo
185 a 120° para obtener una masa fundida transparente y, a continuación, al pun-
to de ebullición del butanol, se realiza la esterificación con 500 partes
en peso n-butanol anhidro en el espacio de 5 horas. A continuación, sin
expulsar por destilación el exceso de butanol, se añaden 310 partes en
peso de etilenglicol y se calienta todavía durante 6 horas a reflujo del
190 butanol hirviente, hasta que, finalmente, a 130°, se expulsa el butanol
por destilación y se lleva a término la transesterificación con glicol.
Para finalizar, se eliminan en el vacío los restos del butanol que queda
libre y del glicol que no ha reaccionado. Este tipo de transesterificación
de esteramida de ácido fosfórico resulta muy bueno en general y con él
195 pueden evitarse reacciones secundarias que podrían presentarse en la es-
terificación.

Ejemplo 6.

Puede procederse también, empleando las mismas cantidades de produc-
tos que en el ejemplo 3, haciendo reaccionar la metilestearilamina junto con
200 el éter dodeciliglicólico a 80-90° con pentóxido de fósforo. Para evitar
fuertes cambios de color, la adición del pentóxido de fósforo debe hacerse
muy lentamente y en pequeñas porciones, la cual exige unas 8 horas. A
continuación, se sigue haciendo reaccionar a 140° durante 6 horas. Los
producto de reacción obtenidos corresponden en sus propiedades a los que
205 se obtuvieron en los ejemplos 3 y 4.

Ejemplo 7.

Se obtiene el mismo producto descrito en el ejemplo 3 si, primero a
80-90°, se hacen reaccionar 2150 partes en peso de un éter dodeciligli-



210 cólico (con 8 moles de óxido de etileno con 142 partes en peso de pentó-
xido de fósforo hasta obtener el ester fosfórico ácido y, a continuación,
a 140-160°, se lleva a cabo la reacción con 540 partes en peso de metiles-
tearilamina. El período de reacción asciende en este caso a unas 18 horas.
Para evitar una fuerte decoloración del producto y conseguir una reacción
215 más rápida, es necesario hacer pasar nitrógeno seco a través de los produc-
tos de la reacción o trabajar en el vacío.

Ejemplo 8.

400 partes en peso de metildodecilamina anhidra y pura se hacen reac-
cionar en estado fundido a 120° con 142 partes en peso de pentóxido de
fósforo. Cuando ha reaccionado la mayor parte del pentóxido de fósforo,
220 lo cual ocurre después de unas 2 horas, se añaden 395 partes en peso de
2,4,5-triclorofenol a las mismas temperatura, en porciones. Después de
otras 4 horas de tiempo de reacción se calienta finalmente otras 2 horas
a 160° obteniéndose un producto homogéneo, transparente, coloreado débil-
mente de amarillo.

225 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el día 10 de
Septiembre de 1.965, bajo el número F 47 144 IVb/12o, se acoge a los be-
neficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial
y del artículo 4º del Convenio de la Unión

230

REIVINDICACIONES

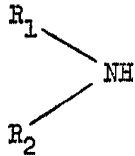
1). Perfeccionamientos introducidos en el objeto de la Patente principal
Nº 316038. por: "Procedimiento para la obtención de alquilamidas de ácido
fosfórico" caracterizados porque se emplea pentóxido de fósforo como agente
de fosforilación y, o bien se incorpora primero pentóxido de fósforo en al-
235 cohilamina fundida en ausencia de un disolvente o diluyente, las alcohila-
midas de ácido fosfórico entonces resultantes se hacen reaccionar a 80-90°
con alcoholes o fenoles o sus oxialcoholderivados y la reacción se lleva
a término a 120-200°, preferiblemente a 140°, o se reúnen alcohilamina y
alcoholes o fenoles o sus derivados oxialcoholados y se hacen reaccionar
240 conjuntamente con pentóxido de fósforo a 50-100° en ausencia de un disol-
vente y la reacción se lleva a término a 120-200°, preferiblemente a 140°
o se hacen reaccionar primero alcoholes o fenoles o sus derivados oxial-
coholados con pentóxido de fósforo sin disolvente para obtener los ésteres



1967

245 fosfóricos ácidos y éstos se hacen reaccionar a 120-200º, preferiblemente a 140º con alcoholamina.

2). Perfeccionamientos según la reivindicación 1). caracterizados porque se hacen reaccionar aminas primarias y secundarias de la fórmula general



250

significando R_1 un átomo de hidrógeno o un grupo de alcoholilo $C_1 - C_4$, sobre todo metilo, y R_2 un grupo alcoholilo con 8-26 átomos de carbono.

255 3). "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 316038 POR: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALQUILAMIDAS DE ACIDO FOSFORICO".

Este Certificado consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 7 de Septiembre de 1966