

CAS 3-2407/MA 1266.



341.946

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ESTERES FOSFATICOS",
a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G. de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la producción de ésteres de compuestos orgánicos aromáticos, y en particular a la producción de ésteres fosfáticos de fenoles alquilados.

- Las mezclas de fosfatos de triarilo tiene un valor
5. acreditado como plastificantes para los polímeros de cloruro de vinilo. Estas mezclas de fosfatos de triarilo se habían preparado hasta ahora fosforilando fenoles alquilados preformados, asequibles en el comercio, por ejemplo mezclas que comprenden cresoles o xilenoles obtenidos por destilación del
10. alquitrán de hulla. Nosotros hemos descubierto ahora que



pueden producirse plastificantes de propiedades mejoradas, en particular que vuelven notablemente estables a la luz los polímeros termoplásticos a los cuales se los incorpora, si se fosforila, en lugar de los fenoles alquilados preformados,

5. un producto fenólico alquilado obtenido del fenol en una etapa preliminar de alquilación.

Por consiguiente, este invento proporciona, en un procedimiento para la producción de plastificantes mejorados de fosfato de triarilo por fosforilación de fenoles alquilados, la mejora que consiste en fosforilar un producto fenólico alquilado obtenido poniendo en contacto fenol con un agente alquilante que contiene de dos a dieciseis átomos de carbono por molécula, en una proporción de agente alquilante que se halle en la gama de 5% a 65% en peso respecto al peso del fenol con que se pone en contacto.

10.

15.

Según este invento, un procedimiento para producir ésteres de fosfato comprende poner en contacto fenol con un agente alquilante que contiene de dos a dieciseis átomos de carbono por molécula y poner en contacto el producto fenólico alquilado con un agente fosforilante, para producir un éster de fosfato de triarilo o una mezcla de dos o más de tales ésteres, hallándose la proporción de agente alquilante dentro de la gama de 5% a 65% en peso respecto al peso del fenol con que se pone en contacto. Este invento comprende también

20.

25.



miento.

- El material fenólico de partida es con ventaja fenol derivado de la descomposición de hidroperóxido de cumeno o de la sulfonación de benceno. Preferentemente, el fenol se halla en forma libre, o prácticamente libre, de fenoles alquilados.
- 5.

- El agente alquilante puede elegirse en cualquier clase apropiada de compuestos orgánicos convencionalmente utilizados en la alquilación de fenoles por la reacción de Friedel-Crafts y puede ser, por ejemplo, un haluro de alquilo, un alcohol o una olefina. Si se usa un haluro de alquilo, el grupo alquílico es preferentemente un grupo alquílico de cadena lineal o ramificada, que contiene de uno a seis átomos de carbono, o un grupo cicloalquílico que contiene de seis a doce átomos de carbono, siendo el halógeno cloro o bromo. Si se usa un alcohol, éste puede ser un alcohol primario, secundario o terciario que contenga de uno a seis átomos de carbono por molécula; en particular, isopropanol, alcohol butílico terciario, alcohol amílico terciario o ciclohexanol,
- 10.
- 15.

- El agente alquilante preferido es, sin embargo, una olefina que contenga de dos a dieciseis átomos de carbono por molécula. La olefina puede ser de cadena lineal o ramificada o cíclica; pero preferentemente es un monoeno y en particular un monoeno que contiene de tres a ocho átomos de carbono, prefiriéndose en especial el propileno, el isobutileno y
- 20.
- 25.



el diisobutileno. Ejemplos de olefinas que pueden usarse como agente alquilante en este procedimiento son los siguientes:

5. etileno, propileno, buteno-1, buteno-2, isobutileno penteno-1, 2-metilbuteno-1, hexeno-1, ciclohexeno, hepteno-1, 2-metilpenteno-1 (dímero propilénico), octeno-1, cicloocteno, noneno-1, deceno-1, ciclodeceno, undeceno-1, dodeceno-1, ciclododeceno, tetradeceno y hexadeceno.
10. La olefina puede ser una olefina sola o una mezcla de dos o más de ellas. Ejemplos de mezclas que resultan particularmente aptas para usar como agentes alquilantes a causa de su fácil asequibilidad son el capileno (una mezcla de octenos isómeros), el propileno trímero (una mezcla de nonenos, isómeros), el propileno tetrámero (una mezcla de dodecenos isómeros), el diisobutileno (una mezcla de 2,4,4-trimetilpenteno-1 y 2,4,4-trimetilpenteno-2), el tri-isobutileno (una mezcla de dodecenos constituida predominantemente por el 2,4,4,6,6-
15. -pentanetilhepteno-1) y el tetra-isobutileno (una mezcla de hexadecenos constituida predominantemente por el 2,4,4,6,6,8,8-
20. -heptanetilnoneno-1).
25. Si se usa como agente alquilante una olefina, en general el grupo alquílico introducido en la molécula fenólica es un grupo alquílico que contiene el mismo número de áto-



- mos de carbono que se hallan en la molécula de la olefina. Sin embargo, si la olefina utilizada es el di-isobutileno, el tri-isobutileno o el tetra-isobutileno, en una proporción bastante inferior a la proporción equimolar respecto al fenol con que se hace reaccionar la olefina, el producto fenólico alquilado contiene a lo menos un poco de un fenol terciario alquilado que presenta un sustituyente butílico terciario en el núcleo fenólico, presumiblemente por desproporcionamiento del correspondiente fenol terciario alquilado superior con fenol no reaccionado.

- La alquilación del fenol puede efectuarse de manera convencional según Friedel-Crafts. De preferencia, por lo tanto, la alquilación se efectúa en ausencia de cantidad importante de agua. La alquilación se realiza preferentemente a temperatura del orden de 15° a 250°C , y se prefiere en particular una temperatura del orden de 40° a 175°C , dependiendo de la naturaleza de los reactivos la elección de la temperatura de reacción. La alquilación puede efectuarse a la presión atmosférica o a presión elevada; por ejemplo, si se usa etileno como agente alquilante, la reacción puede desarrollarse convenientemente a presión supraatmosférica, hasta 200 atmósferas.

- La alquilación del fenol se efectúa convenientemente en presencia de un catalizador de la alquilación, el cual es de preferencia un ácido de Lewis o un ácido de Bronsted. Ejemplos de ácidos de Lewis que pueden utilizarse son el cloruro de aluminio, el cloruro férrico, el cloruro estánnico,



- el cloruro de zinc, el trifluoruro de boro y sus complejos y el tetracloruro de titanio. Ejemplos de ácidos de Bronsted que pueden usarse con el ácido sulfúrico, el ácido ortofosfórico, el ácido p-toluensulfónico, el ácido perclórico, las
5. resinas de poliestireno sulfonadas u otras formadas ácidas de resinas cambiadoras de iones, montmorillonita tratada con ácido y otras arcillas y tierras activadas. La proporción de catalizador presente se halla de preferencia en la gama de 0,001% a 10% en peso, y especialmente de 0,05% a 5% en peso,
10. respecto al peso del fenol presente en la mezcla reaccional.
- La alquilación se lleva a cabo de preferencia en presencia de haluro de hidrógeno gaseoso, particularmente si se usa como catalizador de la alquilación un ácido de Lewis. Por ejemplo, si el catalizador es el cloruro de aluminio, la
15. alquilación se efectúa preferentemente en presencia de cloruro de hidrógeno, el cual puede agregarse a la mezcla reaccional o formarse por descomposición de una parte del catalizador de cloruro de aluminio.
- La proporción de agente alquilante respecto a la
20. del fenol con que se pone en contacto de acuerdo con el invento se halla en la gama de 5% a 65% en peso de agente alquilante respecto al peso del fenol o la mezcla fenólica. Si esta proporción es bastante inferior al 5%, la cantidad de fenol no reaccionado en el producto de la alquilación resulta,
25. después de la fosforilación, ser suficiente para causar la



- formación de cantidades relativamente grandes de fosfato trifenílico sólido en el producto de éster fosfático, y la presencia de este material sólido es inaceptable si el éster ha de usarse como plastificante o para otro fin en que se requiera un éster homogéneo o una mezcla de ésteres homogénea. Si la proporción de agente alquilante respecto a fenol es bastante superior al 65%, el éster fosfático resultante que se produce resulta tener viscosidad y gama de ebullición demasiado altas para permitir que se le purifique con facilidad o se le use como plastificante para los polímeros o los copolímeros de cloruro de vinilo, y el éster puede tener la ulterior desventaja de ser incompletamente compatible con el material polimérico.
- 5.
- 10.

- Las proporciones preferidas de agente alquilante respecto a fenol se hallan en la gama de 7% a 50% en peso de agente alquilante respecto al peso del fenol, prefiriéndose en especial una proporción dentro de la gama de 10% a 40% en peso, ya que los ésteres fosfáticos producidos con estas proporciones tienen propiedades plastificantes especialmente buenas cuando se los incorpora al cloruro de polivinilo. En particular, los ésteres de fosfato producidos con estas proporciones vuelven extraordinariamente estable a la luz el cloruro de polivinilo, al que se incorporan como plastificantes.
- 15.
- 20.

25. El producto fenólico alquilado que se produce al



poner en contacto el fenol con el agente alquilante puede ser un producto completamente alquilado, obtenido al proseguir la reacción hasta que no se produce más absorción de agente alquilante; pero de preferencia es una mezcla de fenol no reaccio-

5. nado con uno o más fenoles alquilados con grupos alquílicos que tienen cada uno el mismo número de átomos de carbono que se contiene en la molécula del agente alquilante.

- El procedimiento de este invento puede llevarse a cabo convenientemente haciendo reaccionar con el agente fosforilante prácticamente todo el producto resultante de la alquilación del fenol con el agente alquilante, para producir el éster o los ésteres fosfáticos de fenol alquilado. El producto fenólico alquilado procedente de la etapa de alquilación puede utilizarse, por ejemplo, como material de partida en
10. la etapa de fosforilación, si se desea con adición de más fenol o con adición de más fenol alquilado que se haya preparado ya por el procedimiento de alquilación. En alternativa, el producto fenólico alquilado puede recuperarse de la reacción de alquilación y (si se desea, después de purificarlo)
15. usarse como material de partida en la etapa de fosforilación.
- 20.

- El producto de la alquilación fenólica puede, por ejemplo, exonerarse en parte o por completo de cualquier catalizador de alquilación presente; parte del catalizador o todo él, puede eliminarse ventajosamente si hubiera de
25. obstaculizar el curso de la reacción de fosforilación subsi-



- guiente, y reemplazarse por otro ácido de Lewis, por ejemplo para evitar la desactivación o la contaminación del catalizador o para proporcionar a la reacción de fosforilación un catalizador más eficaz. Asimismo, una parte o todo el fenol que no haya reaccionado puede eliminarse del producto fenólico alquilado resultante de la alquilación, y el fenol no reaccionado que así se separa puede ser reciclizado a la etapa de alquilación, con adición, o sin ella, de otra cantidad más de fenol, para establecer un proceso continuo. Sin embargo,
5. si se desea usar el mismo catalizador tanto para la etapa de alquilación como para la etapa de fosforilación, un catalizador particularmente preferido es el cloruro de aluminio.
- 10.

- La fosforilación del producto fenólico alquilado obtenido por la reacción del fenol con el agente alquilante puede efectuarse en una amplia gama de condiciones convencionales de reacción de fosforilación. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador constituido por un ácido de Lewis, éste puede ser distinto del catalizador utilizado en la etapa de alquilación, pero es preferible que sea el mismo. El catalizador de fosforilación preferido es, sin embargo, el cloruro de aluminio. La proporción de catalizador presente se halla de preferencia en la gama de 0,001% a 5% en peso, y especialmente de 0,05% a 1% en peso, respecto al peso del fenol presente en el producto fenólico alquilado que se hace reaccionar con el agente fosforilante. El agente fosfo-
- 15.
- 20.
- 25.



rilante preferido es el oxiclорuro de fósforo; pero pueden emplearse también el oxibromuro de fósforo o el ácido fosfórico.

5. La fosforilación se lleva a cabo de preferencia a temperatura del orden de 15° a 250°C , prefiriéndose en particular una temperatura de reacción del orden de 100° a 225°C para obviar el uso de mayores proporciones de agente de fosforilación respecto al fenol alquilado, lo cual puede ser necesario para asegurar buenos rendimientos del éster de fosfato deseado cuando se efectúa la reacción a temperaturas más bajas.

10. La proporción de agente fosforilante respecto a la del fenol alquilado puede variarse dentro de amplios límites según la naturaleza de los reactivos y las condiciones de reacción; pero de preferencia se halla en la gama de 1 a 5 moles, y particularmente en la gama de 2,5 a 3,5 moles, de fenol alquilado por mol de agente fosforilante.

15. Los fosfatos de fenol alquilado producidos de acuerdo con este invento son valiosos para una amplia variedad de usos. Por ejemplo, hallan aplicación como plastificantes u otros aditivos de los polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, poliolefinas, ésteres de celulosa u otros polímeros sintéticos; en la formulación de flúidos hidráulicos u otros flúidos funcionales; como regulador de la ignición u otros aditivos para combustibles;



y como aditivos de presión extrema u otros aditivos para los lubricantes. Además, los ésteres de fosfato producidos de acuerdo con este invento tienen propiedades toxicológicas satisfactorias, en comparación con los ésteres de fosfato producidos por procedimientos ya en uso comercial.

5.

Una ventaja del procedimiento de este invento radica en que, regulando la adición del agente alquilante respecto al fenol, la proporción de grupos alquílicos así obtenidos en el fenol alquilado puede ajustarse de manera que se obtenga, una vez efectuada la etapa de fosforilación subsiguiente,

10.

un producto de éster fosfático especialmente apto para cualquier aplicación particular que se desee. Por ejemplo, es bien sabido que si un éster de fosfato ha de tener utilidad óptima como plastificante para los polímeros o los copolímeros

15.

de cloruro de vinilo, la proporción de grupos alquílicos presentes en el éster o la mezcla de ésteres del plastificante tiene que hallarse dentro de ciertos límites, los cuales pueden depender de la naturaleza de la composición plastificada. Este invento proporciona un procedimiento que es

20.

particularmente apto para la producción de tales ésteres o mezclas de ésteres, por cuanto el grado de alquilación requerido se logra con facilidad regulando la adición del agente alquilante respecto al fenol.

25.

Este invento proporciona también composiciones de materiales orgánicos que comprenden para proporción funcional-



mente eficaz de un éster de fosfato producido por un procedimiento del invento. La composición puede comprender, por ejemplo, polímero sintético, como son los polímeros y los copolímeros de cloruro de polivinilo, las poliolfinas o

5. los ésteres de celulosa, y una proporción plastificante del éster. El material orgánico puede ser también, por ejemplo, un fluido hidráulico u otro fluido funcional; un combustible hidrocarburo líquido y una proporción de un éster fosfático

10. del invento suficiente para proporcionar un aditivo regulador de la ignición; o un lubricante, en especial un lubricante sintético a base de ésteres orgánicos complejos, y una proporción de un éster fosfático del invento suficiente para proporcionar un aditivo de presión extrema.

Los ejemplos que siguen contribuyen a ilustrar

15. este invento. En ellos, las partes en peso se hallan en la misma relación respecto a los volúmenes que los kilogramos respecto a los litros. Las partes y los porcentajes se entienden en peso a menos que se indique otra cosa.

20. E J E M P L O 1.

Se depositaron en un reacto provisto de agitador, tubo de admisión de gas, termómetros y condensador de reflujo

25. 940 partes de fenol. Después de calentar el reactor a 50°C, se añadieron 44,5 partes de cloruro de aluminio anhidro. Luego,



mientras se agitaba enérgicamente la mezcla reaccional, se introdujo isobutileno hasta que se hubieron absorbido 71 partes de éste. Durante la adición del isobutileno, se mantuvo la temperatura del contenido del reactor a 50°C por medio de refrigeración externa.

5. El producto de la reacción, que comprendría 81,2% de fenol y 18,8% de p-tercibutil-fenol, se enfrió hasta 15°C, y, en el curso de 45 minutos, y mientras se mantenía la mezcla reaccional a 50°C, se le añadieron 537,0 partes de oxiclорuro fosfórico. Se calentó gradualmente a 150°C, en el curso de cuatro horas, la mezcla resultante y luego se mantuvo ésta a 150°C por otro período de cuatro horas.

10. Al producto resultante, una vez enfriado, se añadieron 1500 volúmenes de tolueno y se lavó la mezcla con una mezcla de 100 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y 2000 volúmenes de agua, durante 30 minutos y a 60°C. Luego se la lavó con una mezcla de 50 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y 2000 volúmenes de agua, durante 10 minutos y a 60°C. A este lavado ácido siguió un lavado por cinco veces con 2000 volúmenes de agua, durante 10 minutos y a 60°C. Luego se destiló el tolueno presente y se sometió al producto a destilación fraccionada.

15. Se recogió la fracción que pasó en la gama de ebullición de 218° a 256°C con 0,7 milímetros de presión de mercurio, fracción que ascendía a 998 partes. Se lavó esta fracción primeramente con una mezcla de 30 partes de solución de

20.
25.



hidróxido sódico al 46% y 1335 partes de agua, durante 3 horas y a 40°C, y en segundo lugar con una mezcla de 15 partes de solución de hidróxido sódico al 46% y 1335 partes de agua, durante una hora y a 40°C. A este lavado alcalino siguió el

5. lavado por dos veces con 2000 partes de agua, durante 30 minutos y a 40°C, para eliminar todo el hidróxido sódico presente. El producto resultante se secó por calentamiento a temperatura de 95 a 100°C y con presión de 12 a 15 milímetros de mercurio.

El éster fosfático producido resultó un líquido

10. oleoso casi incolor, constituido por una mezcla de fosfato de trifenilo, fosfato de tri-p-tercibutil-fenilo y fosfatos mixtos derivados tanto del fenol como del p-tercibutil-fenol en diversas proporciones, y tenía un índice de acidez menor de 0,1 (En todos los ejemplos de esta descripción, los
15. índices de acidez se expresan como miligramos de hidroxilo por gramo).

EJEMPLO 2.

20. Se repitió el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1, salvo que se prosiguió la introducción de isobutileno en el reactor caldeado hasta que se hubieron absorbido 176 partes, mientras eran esencialmente las mismas las proporciones de los reactivos y las condiciones de reac-
25. ción y de recuperación.



- El producto de reacción obtenido de la alquilación del fenol con el isobutileno resultó constituido por 57,7% de fenol y 42,3% de p-tercibutil-feno. El éster fosfático producido resultó un líquido oleoso casi incoloro, con una
5. gana de ebullición de 196° a 258°C y 10,3 milímetros de presión de mercurio, que ascendía a 1131 partes y tenía un índice de ácido de 0,2. El éster producido estaba constituido fundamentalmente por fosfato de trifenilo, fosfato de trip-
-tercibutil-fenilo y fosfatos mixtos derivados tanto del
10. fenol como del p-tercibutil-fenol en diversas proporciones.

E J E M P L O 3.

- Se repitió el procedimiento que se ha descrito en
15. el Ejemplo 1, salvo que se usó el propileno como agente alquilante en lugar del isobutileno y se introdujo el propileno en el reactor que contenía el fenol y el cloruro de aluminio hasta que se hubieron absorbido 168 partes de él. Las proporciones de los reactivos y las condiciones de reac-
20. ción y recuperación fueron por otra parte esencialmente las mismas.

- El producto de reacción obtenido de la alquilación del fenol con el propileno resultó constituido por fenol sin reaccionar y fenol isopropilado. El éster fosfático pro-
25. ducido era un líquido oleoso, casi incoloro, con una gana de



ebullición de 185° a 210°C a la presión de 1 a 1,5 milímetros de mercurio, que ascendía a 1100 partes y tenía un índice de acidez de 0,19. El éster producido estaba constituido por fosfato de trifenilo, fosfato de tri-isopropil-fenilo y

5. fosfatos mixtos derivados tanto del fenol como del fenol isopropílico, en diversas proporciones.

Para demostrar las propiedades superiores de los ésteres de fosfato producidos por los procedimientos que se han descrito en los Ejemplos 1 a 3 sobre los ésteres de fosfato

10. producidos por fosforilación similar de fenoles alquilados preformados, asequibles en el comercio, en lugar del fenol alquilado producido como una primera etapa en dichos Ejemplos, se exponen los Ejemplos comparativos A a D que siguen, completando por una descripción de las pruebas comparativas
15. que se hicieron con los siete productos de éster fosfático en película de cloruro de polivinilo plastificado.

E J E M P L O COMPARATIVO A.

20. Se procedió a la fosforilación del Ejemplo 1 utilizando 1080 partes de cresol del que se halla en el comercio, obtenido de la destilación del alquitrán de hulla y constituido por



	o-cresol	0,8%
	p-cresol	33,9%
	m-cresol	54,5%
	2,4-xilenol	9,2%
5.	2,6-xilenol	1,5%

por lo demás, fueron esencialmente iguales el fenol alquilado que se usó, las proporciones de reactivo y las condiciones de reacción y de recuperación.

10. El éster fosfático producido resultó un líquido oleoso amarillo, con un índice de acidez inferior a 0,1, que ascendía a 1054 partes y tenía una gama de ebullición de 202° a 210°C a presión de 0,7 milímetros de mercurio.

E J E M P L O C O M P A R A T I V O 3.

15.

- Se realizó el procedimiento descrito en el Ejemplo comparativo A, con la salvedad de que el cresol utilizado como material de partida se había sometido a purificación por tratamiento con ácido sulfúrico y destilación del producto antes de la reacción. Por lo demás, las proporciones de los reactivos y las condiciones de reacción y recuperación fueron en esencia las mismas.
- 20.

- El éster fosfático producido resultó un líquido oleoso, con un índice de acidez 0,1 y un color amarillo más pálido que el del producto del Ejemplo comparativo A.
- 25.



EJEMPLO COMPARATIVO C.

Se realizó el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo comparativo A, con la salvedad de que los reactivos utilizados en la fosforilación fueron 1145 partes de xilenol comercial, producido por la destilación de alquitrán de hulla y constituido por:

	2,3-xileno	4,0%
10.	2,4-xilenol	19,2%
	2,5-xilenol	15,4%
	2,6-xilenol	0,5%
	3,4-xilenol	6,8%
	3,5-xilenol	18,3%
15.	o-cresol	0,6%
	m-cresol	13,2%
	p-cresol	12,1%
	desconocido	9,9%

20. más 42,5 partes de cloruro de aluminio anhidro y 512,0 partes de oxiclорuro fosfórico, mientras que las condiciones de reacción y de recuperación fueron en esencia las mismas.

El éster de fosfato producido, constituido por una mezcla de fosfatos de triarilo derivados de xilenoles y cresolos, ascendió a 1212 partes con una gama de ebullición de

25.



207° a 237° C a presión de 0,3 milímetros de mercurio y un índice de acidez de 10,4.

EJEMPLO COMPARATIVO D.

5.

Se realizó el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo comparativo C, con la salvedad de que el xileno utilizado en la fosforilación se había purificado con tratamiento con ácido sulfúrico y destilación del producto, mientras las proporciones de los reactivos y las condiciones de reacción y recuperación fueron esencialmente las mismas.

10.

El éster de fosfato producido, constituido por una mezcla de fosfatos de triarilo derivados de xilenoles y cresoles, ascendió a 1126 partes, con una gama de ebullición de 198° a 225° C a presión de 0,2 milímetros de mercurio y con un índice de acidez de 0,1.

15.

Se formularon de manera convencional unas muestras de cada uno de los siete ésteres de fosfato producidos en los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos comparativos A a D, formando una película de polivinilo, cuya composición fue en cada caso la siguiente:

20.

65 partes de cloruro de polivinilo "Breon 111"

35 partes del éster fosfático en examen

25.

3 partes de estabilizador "Ferroclore 1820".



Luego se ensayaron las muestras de película para comprobar la estabilidad al calor y a la luz.

Las pruebas de estabilidad frente al calor se efectuaron en una estufa caldeada a 180°C. Los resultados demostraron que el cloruro de polivinilo que contenía los ésteres de fosfato de este invento presentaba estabilidad al calor igualmente buena que la de las muestras que contenían los ésteres de fosfato hechos por los procedimientos convencionales descritos en los Ejemplos comparativos A a D.

- 5.
10. Las pruebas de estabilidad frente a la luz se efectuaron exponiendo a una lámpara "Xenotest" muestras comprimidas de las mismas formulaciones de cloruro de polivinilo que se usaron en las pruebas de estabilidad frente al calor, con un espesor de 0,05 pulgadas. Aún después de
15. 600 horas de exposición, las muestras de película que contenían como plastificantes los ésteres de fosfato producidos por los procedimientos de los Ejemplos 1 a 3, no mostraron cambio perceptible importante en el color, mientras que las muestras de película que contenían como plastificante
20. los ésteres de fosfato producidos por los procedimientos de los Ejemplos comparativos A a D manifestaron marcado amarillizo.

E J E M P L O 4.

25. Se depositaron en un reactor 282 partes de fenol y 13,3 partes de cloruro de aluminio anhidro y se elevó



- hasta 120°C la temperatura del contenido del reactor, luego se introdujo propileno en la mezcla por un período de 1 1/2 horas, después del cual la absorción de propileno fue de 42 partes (equivalente a 1 mol por 3 moles de fenol). A continuación se enfrió hasta 15°C la mezcla reaccional y se le añadieron 161,4 partes de oxiclورو fosfórico, lo que representaba 5% de exceso sobre la proporción equimolar de fenol, en el curso de 30 minutos y mientras se mantenía el reactor a 15°C. Se calentó la mezcla reaccional a 150°C
- 5.
10. en el curso de 4 horas y luego se la mantuvo a la misma temperatura por un período de 4 horas más, durante el cual se desprendió cloruro de hidrógeno gaseoso. Al producto resultante se añadieron, después del enfriamiento, 250 partes de tolueno y se lavó la mezcla con ácido clorhídrico acuoso,
15. a 60°C, y luego con agua. A continuación se eliminaron por destilación bajo presión de 0,2 milímetros de mercurio el tolueno y todos los vestigios de agua.
20. Se recogió la fracción destilante en la gama de ebullición de 190° a 238°C y se la lavó con solución acuosa de hidróxido sódico y con agua a 40°C. Se eliminaron los vestigios de agua por destilación bajo presión de 12 a 15 milímetros de mercurio y el éster fosfático producido, constituido por fosfato de trifenilo y fosfatos fenílicos isopropilados, se trató con carbón activado, y por último se filtró.
25. De esta manera se obtuvieron 290,4 partes de



producto purificado, lo que representó un rendimiento de 78,5% respecto a la cantidad de propileno introducido en el reactor. El producto tenía un índice de acidez de 0,07.

5. EJEMPLO 5.

- Se realizó el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 4 utilizando 63 partes de propileno, que se introdujeron en el reactor a 120°C durante $2.3/4$ horas, mientras que las proporciones y las condiciones de reacción y recuperación fueron en esencia las mismas. El producto presentó una gama de ebullición de 175° a 206°C con presión de 1 milímetro de mercurio y se obtuvieron 336,7 partes, lo que representa un rendimiento del 87%. El éster obtenido, constituido por una mezcla de fosfato de trifonilo y fosfatos fenílicos isopropilados, tenía un índice de acidez de 0,0,8.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 6.

20. Se realizó el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 4 utilizando 84 partes de propileno, que se introdujo en el reactor en el curso de $3.1/2$ horas, mientras que fueron en esencia las mismas las proporciones y las condiciones de reacción y recuperación.
25. Se obtuvieron 336 partes del éster de fosfato



- purificado, lo que representa un rendimiento de 79,6%. El producto estaba constituido por una mezcla de fosfato de trifenilo y fosfatos fenólicos isopropilados y tenía un índice de acidez de 0,01.

5.

EJEMPLOS 7 a 9.

- Se realizó el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 4, con la salvedad de que se introdujeron en la mezcla de fenol y cloruro de aluminio las cantidades de isobutileno que se exponen en la Tabla I, en lugar del propileno que se utilizó en dicho Ejemplo durante los períodos en cuestión, mientras que las proporciones y las condiciones de reacción y recuperación fueron en esencia las mismas.
- 10. En la Tabla I se muestran las gamas de ebullición y las cantidades de los óxidos fosfáticos purificados que se obtuvieron, constituidos esencialmente en cada caso por una mezcla de fosfato de trifenilo, fosfato de trip-*p*-tercibutil-fenilo y fosfatos mixtos que contenían a la vez fenol y *p*-tercibutil-fenol en diversas proporciones.
 - 15.
 - 20.



T A B L A 1.

Ejemplo	7	8	9
5. Partes de isobutileno introducidas:	33.7	42.1	50.5
Introducido en (minutos):	25	35	50
10. Gama de ebullición:	185° a 218° C (0,1 milímetro).	200° a 235° C (0,6 milímetros).	216° a 252° C (1 milímetro)
Partes de éster obtenidas:	257.8	292.5	332.8

15. E J E M P L O S 10 a 13.

Se realizó el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 4, con la salvedad de que se introdujo en la mezcla de fenol y cloruro de aluminio isobutileno en lugar del propileno empleado en dicho Ejemplo y de que la temperatura del contenido del reactor se mantuvo a 50° C durante la alquilación en vez de 120° C. Las proporciones y las condiciones de reacción y recuperación fueron por lo demás fundamentalmente las mismas.

25. Las gamas de ebullición y las propiedades de los



ésteres de fosfato purificados que así se obtuvieron, constituidos esencialmente en cada caso por una mezcla de fosfato de trifenilo y fosfatos fenílicos tercibutilados, fueron en esencia las mismas que en los Ejemplos 7 a 9.

5.

EJEMPLOS 14 a 16.

- Se realizó el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 4, con la salvedad de que se usó como agente alquilante di-isobutileno (una mezcla constituida por 75% de 2,4,4-trimetilpenteno-1 y 25% de 2,4,4-trimetilpenteno-2) en lugar del propileno que se usó en dicho Ejemplo; las cantidades de di-isobutileno introducidas en la mezcla de fenol y cloruro de aluminio están expuestas en la Tabla II, mientras que las proporciones y las condiciones de reacción y de recuperación fueron en esencia las mismas.
- 10.
- 15.

- Los ésteres de fosfato purificados que así se obtuvieron comprendían en cada caso fosfato de trifenilo, fosfato de tri-p-terciobutil-fenilo y fosfatos mixtos que contenían a la vez fenol y p-terciobutil-fenol en diversas proporciones.
- 20.



T A B L A I I

Ejemplo	14	15	16
5. Partes de di- isobutileno introducidas:	33.6	42.0	50.4
Partes de éster obtenidas:	297.6	353.5	330.0

15. El análisis del hidrolizado obtenido del éster de fosfato no reveló la presencia de ningún fenol octilado que pudiera haberse esperado del uso de un octano como agente alquilante, indicando el desproporcionamiento completo respecto al análogo butílico terciario.

20. Como comparación con los Ejemplos 14 a 16 del invento, se intentó en dos pruebas separadas el mismo procedimiento, con la salvedad de que las cantidades de di-isotubileno introducidas en la mezcla de fenol y cloruro de aluminio del reactor fueron 6,8 partes y 8,4 partes, lo que representa proporciones de agente alquilante, respecto al peso de fenol en el reactor, de 2,4% y 3,0% aproximadamente (frente a las cifras equivalentes de 12,0%, 15,0% y 18,0%, respectivamente, para las proporciones utilizadas en los Ejemplos 14, 15 y 16).



- que por lo tanto no constituyen modalidades de este invento.
- Al llegarse a la etapa de la emulsión del tolueno y los vestigios de agua contenidos en el producto fosforilado, se precipitó fosfato trifenílico sólido, de modo que no pudo producirse un éster homogéneo.
- 5.

E J E M P L O 17.

- Este Ejemplo ilustra el uso como plastificantes para películas de triacetato de celulosa de los ésteres de fosfato producidos por el procedimiento de este invento.
- 10.
- Se precipitó una solución de triacetato de celulosa en una mezcla de disolventes que comprendía 90 volúmenes de cloruro de metileno y 10 volúmenes de metanol, por disolución de 50 partes de triacetato de celulosa (contenido de acetilo, 62,5%, expresado como ácido acético) en 350 partes de la mezcla de disolventes. Se la añadieron 10 partes de plastificante y se hizo girar el recipiente en un tambor durante 24 horas, para mezclar los componentes por completo, luego se dejó reposar la solución hasta que se hubieron desprendido todas las burbujas de aire y se la extendió sobre una tira de hoja de aluminio empleando una rasqueta ajustada para obtener una película de 0,05 milímetros de espesor una vez seca. Las películas secas se desprendieron de la hoja de aluminio y se guardaron a temperatura constante de 23° C y 50% de humedad
- 15.
- 20.
- 25.



relativa, durante 7 días, antes de la comprobación.

Como se ve en la Tabla 3, se utilizaron como plastificantes una serie de ésteres de fosfato preparados a partir de fenol alquilado con isobutileno o propileno de la manera que se ha descrito en los Ejemplos 1, 2 y 3; se incluye también el fosfato de trifonilo para ofrecer datos de comparación. En todos los casos se obtuvieron películas secas, limpias y flexibles, que no mostraron ningún cambio durante el almacenamiento por dos meses a 23° C y 50% de humedad relativa.

Las determinaciones de la resistencia a la tracción se efectuaron sobre porciones de estas películas, a 23° C y 50% de humedad relativa, utilizando muestras en forma de halterio de 3 pulgadas de longitud, cortadas de la película utilizando un troquel con borde cortante agudo. La comprobación se efectuó con un coeficiente de extensión de 0,25 pulgadas por minuto y la resistencia a la tracción se calculó a base de la carga máxima registrada y el área inicial de sección transversal. Se examinaron once muestras de cada película, y el valor indicado en la Tabla 3 para las respectivas composiciones es la media aritmética de estos resultados. El contenido de plastificante en cada caso fue del 20% expresado en peso respecto al peso del triacetato de celulosa.



T A B L A 3.

	Resistencia a la tracción (en kg/mm ²).
5.	
Fosfato de trifenilo	5.45
Fosfato de fenol alquilado, preparada como en el Ejemplo 1	6.24
10.	
Fosfato de fenol alquilado, preparado como en el Ejemplo 2	6,29
Fosfato de fenol alquilado, preparado como en el Ejemplo 3	6.50

15.

Estos resultados demuestran las propiedades plasticantes mejoradas de los ésteres de fosfato obtenidos por el procedimiento de este invento, en comparación con el fosfato de trifenilo, que es el plastificante convencional de triacetato de celulosa.

20.

E J E M P L O 18.

25. Este Ejemplo ilustra el uso de los ésteres de este invento en composiciones de fluido hidráulico.



Se ha comprobado que los ésteres de fosfato obtenidos por los procedimientos que se describen en los Ejemplos 2 y 3 poseen propiedades que los hacen valiosos como materias de base para formular flúidos hidráulicos industriales resis-

5. tentes al fuego; en particular, los ésteres han demostrado tener puntos de inflamación elevados, puntos de combustión elevados y temperaturas elevadas de ignición autógena.

- Otros requisitos, deseables para los flúidos hidráulicos, que poseen estos ésteres son propiedades superiores, de viscosidad/temperatura, puntos bajos de derrame y escasa tendencia a cristalizar a las temperaturas bajas.
- 10.

Estas propiedades están expuestas en la Tabla 4.

- Las determinaciones de la viscosidad, los puntos de derrame, los puntos de inflamación y los puntos de combustión se efectuaron por los métodos descritos en "Institute of Petroleum Standards for Petroleum and its Products", Parte 1; y las temperaturas de ignición autógena y los índices de viscosidad se determinaron por los métodos descritos en "Book of ASTM Standars", Parte 17. Los gradientes A.S.T.M. se
- 15.

- obtuvieron de tablas preparadas a base de gráficas de viscosidad/temperatura A.S.T.M. Las pruebas de almacenamiento a temperatura baja consistieron en mantener durante 7 días, a cada una de una serie de temperaturas gradualmente decrecientes, muestras de los flúidos contenidos en tubos de
- 20.
25. vidrio cerrados.



T A B L A 4.

5.	Ester fosfático preparado según el Ejemplo 2	Ester fosfático preparado según el Ejemplo 3.
Viscosidad a 200°F (en centistokes)	4.91	3.77
Viscosidad a 100°F (en centistokes)	36,84	22.76
10. Índice de viscosidad (210° a 100°F)	35.4	26.4
Gradiente A.S.T.M. (210° a 100°F)	0.829	0.837
Punto de inflamación (en °F)	475	460
15. Punto de combustión (en °F)	605	590
Temperatura de ignición autógena (en °F)	1130	1177
Punto de derrame (en °F)	-10	-25
20. Almacenamiento a tempera- tura baja.	No hay enturbiamiento ni cristales a temperaturas hasta -32°C.	



E J E M P L O 19.

Este ejemplo ilustra el uso de los ésteres de este invento como aditivos de presión extrema para aceites lubricantes.

Los ésteres fosfáticos producidos por los procedimientos que se han descrito en los Ejemplos 1 a 3, al ser añadidos en pequeñas cantidades a aceites lubricantes (que pueden ser de origen natural o sintético), demostraron proporcionar mayores propiedades de soporte de carga y resistencia al desgaste. En otras palabras, son útiles como aditivos suaves de presión extrema y contra el desgaste.

Se utilizó el conocido aparato Shell 4-Ball de ensayo de lubricantes para medir la carga media Hertz y la carga de agarrotamiento incipiente de un aceite de parafina (Shell Talpa 20) (viscosidad 80 centistokes a 100°F), con adición de los fosfatos de este invento y sin adición de ellos. Este aparato consta en esencia de una bola de acero de media pulgada de diámetro, que se hace girar a velocidad de 1420 revoluciones por minuto en contacto con tres bolas semejantes que se mantienen estacionarias en una copa de ensayo, por medio de un aro de sujeción y una tuerca, y sumergidas en el aceite en examen. Un sistema de palancas ejerce una fuerza variable conocida (carga aplicada) entre las bolas estacionarias y la bola giratoria. Durante el ensayo, el



desgaste produce pequeños rasguños circulares sobre cada una de las bolas fijas, y el tamaño de estos rasguños da una indicación de las propiedades del lubricante para resistir el desgaste y soportar la carga.

5. La carga media Hertz se obtiene a base de una serie de pruebas efectuadas con veinte cargas diferentes especificadas y es el promedio de estas cargas, corregido para la diferencia entre los diámetros reales de los rasguños de desgaste formados y el diámetro Hertz, que es la zona de contacto entre las bolas bajo carga estática. La carga de agarrotamiento incipiente es la carga aplicada a la que se roce por primera vez la película de aceite, con el resultado de un rápido incremento de la fricción y el desgaste. La película de aceite puede reformarse subsiguientemente en
10. esta fase.
- 15.



T A B L A 5.

5.	Aditivo empleado	Concentración	Carga media Hertz	Carga de agarrotamiento incipiente (en Kg)
	Ninguno	---	19.6	45-48
	Fosfato preparado según el Ejemplo 1	2% en peso	27.2	50-63
10.	Fosfato preparado según el Ejemplo 3	2% en peso	23,6	55-57

15. Los resultados obtenidos de las pruebas efectuadas con los fosfatos fenólicos alquilados preparados según los ejemplos 1 a 3 están expuestos en la Tabla 5. Estos resultados demuestran claramente el efecto beneficioso de añadir al aceite los ésteres fosfáticos.

E J E M P L O 20.

20.

Este Ejemplo ilustra el uso de los ésteres de este invento como plastificantes en tejas hechas a base de polímeros o copolímeros de vinilo y que se fijan con adhesivos bituminosos a la superficie que ha de recubrirse.

25.

Es ya bien sabido que si tejas de vinilo que con-



- tienen ciertos tipos de plastificante se fijan con adhesivos bituminosos, el plastificante puede difundirse fuera del polímero y causar el reblandecimiento del adhesivo y su rezumamiento entre las tejas. Si el adhesivo reblandecido
5. llega a las superficies decorativas de las tejas, éstas pueden echarse a perder al quedar manchadas con el adhesivo reblandecido. En consecuencia, se han ideado pruebas para medir la capacidad de un plastificante de no emigrar hacia dentro del adhesivo bituminoso, por ejemplo la "prueba de lixiviación de asfalto". En esta prueba, se sumergen en el plastificante unas tiras de papel, revestidas con bitumen por una
10. cara, y al cabo de una hora de inmersión del papel revestido de bitumen se determina el cambio de color del plastificante.

- Se efectuó esta prueba con una muestra de un
15. éster fosfático preparado conforme al Ejemplo 3, salvo que se uso como catalizador en la etapa de alquilación tierra de batán activada con ácido sulfúrico, en lugar del cloruro de aluminio usado en dicho Ejemplo. El color inicial, medido en el comparador Lovibond, fue de 0,5 amarillo y 0,0 rojo,
20. mientras que el color final fue 1,2 amarillo y 0,1 rojo. Como comparación, se realizó la misma prueba con una muestra de éster fosfático producido de la manera que se ha descrito en el Ejemplo comparativo C; el color inicial de este fosfato trixilénílico fue 0,57 amarillo y 0,0 rojo, mientras que el
25. color final fue 6,0 amarillo y 1,0 rojo.



- Esta comparación demuestra, por lo tanto, el leve cambio cromático de 0,7 amarillo y 0,1 rojo producido por el éster fosfático de este invento, frente al marcadísimo cambio cromático de 5,5 amarillo y 1,0 rojo producido por un éster fosfático típico de la práctica anterior, y significa que el éster fosfático de este invento tiene valor especial e inespereadamente grande como plastificante para tejas de polímero de vinilo que han de fijarse con un adhesivo bituminoso.

10. E J E M P L O 21.

- En un reactor provisto de agitador, tubo de admisión de gas, termómetro y condensador de reflujo se depositaron 940 partes de fencl. Se fundió éste y se añadieron 75 partes de montmorillonita activada "Fulmont 237" (The Fullers' Earth Union Ltd., Redhill, Surrey). Se calentó entonces el reactor a temperatura de 105° a 110°C y se introdujo propileno, mientras se agitaba enérgicamente la mezcla, hasta que se hubieron absorbido 240 partes de propileno. Durante la adición de éste se mantuvo la temperatura del reactor entre 105° y 110°C. Se dejó enfriar la mezcla reacción y se separó por filtración la montmorillonita. El producto de la reacción, examinado por análisis cromatográfico gaseoso/líquido, demostró tener la siguiente composición porcentual:



	fencl	41,7
	mono-isopropilfenoles	44,3
	di-isopropilfenoles	10,9
	tri-isopropilfenoles	1,6
5.	éteres	1,3
	desconocidos	0,2

Repetiendo este procedimiento con la salvedad de reducir a 18,3 partes la cantidad de montmorillonita y manteniendo inalterada la proporción de los otros reactivos, se obtuvo un producto fenólico isopropilado, de una composición porcentual prácticamente idéntica.

Se añadieron 44,5 partes de cloruro de aluminio anhidro y a esto siguió la adición de 537 partes de oxiclорuro de fósforo y en un período de 45 minutos y mientras se mantenía la mezcla reaccional a 50°C. Se siguió luego el procedimiento de recuperación que se ha descrito en el Ejemplo 1 y se recogió la fracción que destiló por encima de la gama de ebullición de 200-220°C a 0,5 milímetros de presión de mercurio. Esta fracción, que ascendía a 1158 partes, se lavó y se secó de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.

El éster fosfático producido resultó un aceite casi incoloro, constituido por una mezcla de fosfato de trifenilo y fosfatos mixtos derivados tanto del fencl como de los fenoles isopropilados, en diversas proporciones; tenía un índice de acidez de 0,1.



EJEMPLOS 22 a 27.

- Se sometió el éster fosfático obtenido por el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 21 a una prueba
5. normalizada para determinar sus propiedades físicas líquidas y evaluar sus propiedades plastificantes (Ejemplo 22). Con una muestra del éster, de los dos otros ésteres fosfáticos (Ejemplos 23 y 24) obtenidos por el procedimiento del Ejemplo 21, salvo que se emplearon en la etapa de alquilación las
10. cantidades de propileno que se indican en la Tabla 6 en lugar de las 240 partes del procedimiento del Ejemplo 21, y de tres otros fosfatos (Ejemplos 25 a 27) obtenidos por los procedimientos que se han descrito en los Ejemplos 7, 8 y 14, respectivamente, se formularon de manera convencional sendas películas de polivinilo, cuya composición fue en cada caso:
15. 65 partes de cloruro de polivinilo ("Breon 111").
 35 partes del éster fosfático en examen
 4 partes de pasta de albayalde
 1 parte de estearato cálcico.
20. Los resultados de la determinación de las propiedades físicas líquidas y las evaluación de las propiedades plastificantes figuran en la Tabla 6. Estos resultados ilustran el valor de los ésteres fosfáticos de este invento como plastificantes del cloruro de polivinilo.



T A B L A 6.

Ejemplo	22	23	24	25	26	27
5. Agente alquilante	propi- leno.	propi- leno.	propi- leno	isobu- tileno	isobu- tileno	diiso- buti- leno.
Partes de agente	240	105	340	33,7	42.1	33.6
Partes de fenol	940	940	940	282	282	282
10. Viscosidad (en centistokes a 25°C)	77.6	42,8	155.4	54.3	62,7	43,5
Densidad (en gm/cc a 25°C)	1.144	1.181	1.119	1.178	1.170	1.188
Índice de refracción a 25°C.	1.5481	1.5553	1.5423	1.5564	1.5551	1.5562
Índice de empañamiento	75	100	200	75	50	60
I.R.H.D. (dureza)	88	81	94,8	88,7	90.5	87.8
15. T ₃ (en °C)	+10	+6	+13	+12.5	+14.6	+9
Clash & Berg (en °C)	+3	0	+5	+7.5	+8.5	+6
Volatilidad	0.91	2.0	0.8	1.38	1.09	-
Resistividad específi- ca del compuesto (óhmios/cm)	1.3 x 10 ¹³	3.8 x 10 ¹²	2.4 x 10 ¹³	5.73 x 10 ¹³	1.08 x 10 ¹⁴	1.2 x 10 ¹³
20. <u>Extracciones (%)</u>						
Agua	40.06	0.17	40.32	40.05	0	0.4
Jabón	11.4	13.3	8.5	10.1	9.0	11.8
Detergente	7.4	13.5	5.6	10.3	9.0	12.5
Aceite mineral	12.5	14.0	9.3	10.1	8.0	10.6
Aceite de oliva	12.6	14.0	8.9	10.8	8.6	10.5
Petróleo	14.9	15.0	16.6	17.4	18.0	18.2
25.						



La cifra de T_3 que se ha indicado es la temperatura en grados cenígrados a la que el material tiene un módulo de rigidez de 1000 kilogramos por centímetro cuadrado; es un índice de rigidez a temperatura baja.

5. El índice I.R.H.D. es el grado internacional de dureza del caucho (International Rubber Hardness Degree).

La volatilidad se indica como pérdida porcentual del peso de una muestra de 15 x 1 x 0,1 centímetros en 96 horas, a 82,5°C, en una estufa con tiro de aire forzado. Las extracciones se indican como pérdida porcentual de peso de una hoja delgada (3 x 3 x 0,007 pulgadas) sumergida en las condiciones siguientes:

- | | | |
|-----|------------------|---|
| | Petróleo | 75% de isooctano; 25% de tolueno; 1 hora a 23°C |
| 15. | Aceite mineral | aceite según la especificación D.E.F. 2001; 24 horas a 60°C. |
| | Aceite de oliva | calidad B.P.; 24 horas a 60°C. |
| | Jabón al 1% | solución al 1% de escamas de jabón en agua destilada; 24 horas a 60°C. |
| 20. | Detergente al 1% | solución al 1% de sulfato láurico de trietanolamina en agua destilada; 24 horas a 60°C. |
| | Agua destilada | 24 horas a 60°C. |



EJEMPLO 28.

- Se depositaron 940 partes de fenol y 94 partes de montmorillonita activada "Fulmont 237" en un reactor que
5. luego se calentó a 150°C . Por debajo de la superficie del contenido del reactor se añadieron 325 partes de alcohol caprílico en un período de 4 horas, mientras se reco-
10. gía en una trampa el agua destilada de la mezcla reaccional. Se agitó la masa reaccional a 150°C por otro período de 1 hora después que se hubo añadido todo el alcohol caprílico y a continuación se dejó enfriar hasta por debajo de 80°C la mezcla resultante. Se añadieron 250 partes de benceno y se calentó la mezcla hasta que se hubo eliminado en forma de azeótropo de benceno/agua toda el agua que quedaba en la masa
15. reaccional. Se eliminó por destilación el exceso de benceno y, después de dejar enfriar la mezcla fenólica, se eliminó por filtración la montmorillonita presente.

- Se añadieron 44,5 partes de cloruro de aluminio anhidro, seguido por 524 partes de oxiclорuro de fósforo,
20. añadido en un período de 45 minutos y mientras se mantenía la mezcla reaccional a 50°C . Se siguió luego el procedimiento de recuperación que se ha descrito en el Ejemplo 1.

- El producto estérico, constituido por fosfato de trifenilo y fosfatos mixtos derivados tanto del fenol como
25. de fenoles caprílicos, resultó ser un aceite de color amari-



llo pálido y que hierve en la gama de 172° a 275°C con 0,1 milímetro de presión de mercurio; tenía un índice de acidez de 0,2 y ascendió a 1120 partes.

5. EJEMPLO 29.

El éster fosfático obtenido por el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 28 se sometió a un procedimiento de ensayo normalizado, tal como se describe en los Ejemplos 22 a 27, para determinar sus propiedades físicas líquidas y evaluar sus propiedades plastificantes.

Los resultados se exponen en la Tabla 7. Estos resultados demuestran el valor del éster fosfático en la plastificación de cloruro de polivinilo.

15.

T A B L A 7.

	Viscosidad:	58,4 centistokes a 25°C
	Densidad:	1,135 gramos por mililitro a 25°C .
20.	Índice de refracción:	1,5409 a 25°C .
	Color de empañamiento:	50
	I.R.H.D. (dureza):	83,5
	T_3 (en $^{\circ}\text{C}$):	$\pm 4,5$
	Clash & Berg (en $^{\circ}\text{C}$):	-3,5
	Volatilidad (%):	0,8
25.	Resistividad volumétrica del compuesto (en óhmios/cm):	$1,4 \times 10^{12}$



Extracciones (%).

	Agua:	40,05
	Jabón:	9,6
	Detergente:	6,2
5.	Aceite mineral:	12,1
	Aceite de oliva:	12,9
	Petróleo:	16,3.

El significado de las propiedades medidas es tal como se ha descrito en los Ejemplos 22 a 27.

10.

E J E M P L O 30.

- En un reactor provisto de agitador, embudo de goteo, termómetro y condensador de reflujo, se depositaron 940 partes de fenol. Se añadieron 10 partes de ácido sulfúrico concentrado y se calentó el reactor a 100°C. Se agregaron a gotas 280 partes de caprileno en un período de 1 hora y luego se mantuvo la masa reaccional a temperatura de 100° a 105°C por 4 horas más. Se neutralizó el exceso de ácido sulfúrico por agitación de la mezcla reaccional con 11 partes de carbonato sódico sólido, a temperatura de 100 a 105°C y por 2 horas, y después del enfriamiento se separó el sólido por filtración. Al filtrado, constituido por 1124 partes de una mezcla de fenol y fenoles caprílicos, se añadieron 41 partes de cloruro de aluminio anhidro; a lo que siguió la adición



de 495 partes de oxiclорuro de fósforo en un período de 45 minutos y mientras se mantenía la mezcla reaccional a 50°C. Luego se procedió a la recuperación en la forma que se ha descrito en el Ejemplo 1.

5. El producto estérico, constituido por fosfato de trifenilo y fosfatos mixtos derivados tanto de fenol como de fenoles caprílicos, resultó ser un aceite de color amarillo pálido, hirviendo en la gama de 168° a 280°C con 0,2 milímetros de presión de mercurio. El índice de acidez era de 10. 0,2 y el total del producto ascendió a 1092 partes.

E J E M P L O 31.

15. En un reactor provisto de agitador, embudo de goteo, termómetro y condensador de reflujo se depositaron 376 partes de fenol. Se añadieron 0,06 partes de ácido perclórico (gravedad específica, 1,70) y se calentó la mezcla a 45°C. Mientras se mantenía la temperatura de la reacción a 45°C y en el curso de una hora, se agregaron a 20. gotas 109 partes de ciclohexeno y luego se agitó la mezcla a 45°C por una hora más y se separó por destilación a 12 milímetros de presión de mercurio el ciclohexeno que no había reaccionado (17 partes).

25. Se añadieron 17 partes de cloruro de aluminio anhidro y a continuación 215 partes de oxiclорuro fosfórico,



agregado en un período de 45 minutos y mientras se mantenía la mezcla reaccional a 50°C . Se calentó gradualmente hasta 150°C la mezcla resultante, en un período de 4 horas, y luego se la mantuvo a 150°C por otro período de 4 horas. Al producto resultante se añadieron, después del enfriamiento, 600 volúmenes de tolueno y se lavó la mezcla con una mezcla de 40 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y 800 volúmenes de agua, por 30 minutos y a 60°C , y a continuación con una mezcla de 20 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y 800 volúmenes de agua, por 10 minutos y a 60°C . A este lavado con ácido siguió un lavado por cinco veces con 800 volúmenes de agua durante 10 minutos y a 60°C . Luego se eliminó por destilación el tolueno presente y se sometió el producto a destilación fraccionada. Se recogió la fracción que destiló en la gama de ebullición de 182° a 250°C y 0,1 milímetro de presión de mercurio, fracción que ascendió a 388 partes. Se lavó la fracción primeramente con una mezcla de 12 partes de solución de hidróxido sódico al 46% y 530 partes de agua, por 3 horas y a 40°C , y en segundo lugar con una mezcla de 6 partes de solución de hidróxido sódico al 46% y 530 partes de agua, por una hora y a 40°C . A este lavado con álcali siguió el lavado por dos veces con 800 partes de agua, durante 30 minutos y a 40°C , para eliminar todo el hidróxido sódico presente. El producto resultante se secó calentándolo a temperatura de 95 a 100°C con presión de



12 a 15 milímetros de mercurio.

El éster fosfático producido resultó un líquido oleoso, de color amarillo pálido y constituido por una mezcla de fosfato trifenílico y fosfatos mixtos derivados .
5. tanto del fenol como de fenoles ciclohexílicos; tenía un índice de acidez inferior a 0,1.



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente británica nº 27.316/66 del 18 de Junio de 1966.

5. 1. Un procedimiento para producir ésteres fosfáticos, caracterizado por ponerse en contacto fenol con un agente alquilante que contenga de dos a dieciseis átomos de carbono por molécula y ponerse en contacto el producto fenólico alquilado con un agente fosforilante, para producir un éster triatilo-fosfático o una mezcla de dos o más de tales ésteres, hallándose la proporción de agente alquilante dentro de la escala de 5 % a 65 % en peso respecto al peso del fenol con que se pone en contacto.
10. 2. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el material de partida fenólico es fenol derivado de la descomposición de hidropéroxido de cumeno o de la sulfonación de benceno y se halla en forma desprovista, o esencialmente desprovista, de fenoles alquilados.
15. 3. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el agente alquilante es
- 20.



un haluro de alquilo, un alcohol o una olefina.

4. Un procedimiento como se define en la reivindicación 3, caracterizado en que el agente alquilante es una olefina cíclica o de cadena lineal o ramificada que
5. contiene de dos a dieciséis átomos de carbono por molécula.
5. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la alquilación se efectúa a temperatura del orden de 15° a 250° C.
6. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la alquilación se efectúa
10. en presencia de un ácido Lewis o un ácido^{do}/Bronstein, como catalizador de la alquilación.
7. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la proporción de agente
15. alquilante a fenol se halla dentro de la escala de 10 % a 40 % en peso respecto al peso del fenol.
8. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la fosforilación del producto fenólico alquilado se efectúa en presencia de un ácido
20. Lewis, como catalizador.
9. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el agente de fosforilación

es el oxiclорuro de fósforo.

10. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la proporción de agente fosforilante respecto a la del fenol alquilado se halla dentro de la escala de 1 a 5 moles de fenol alquilado por mol de agente fosforilante.

11. Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el agente alquilante es el propileno, el isobutileno o el di-isobutileno.

12. Un procedimiento para producir ésteres fosfáticos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 49 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 Junio 1967

p.a.

JAMME JERMA

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ