



343983

343983

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormalis Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente
en Frankfurt (Main) (Republica Federal Alemana) por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION CONTINUA DE ESTERES
DE ACIDO FOSFORICO POR LA REACCION DE OXICLORURO DE FOS-
FORO CON OXIDOS DE ALCOHILENO"

Memoria Descriptiva

La conocida reacción del oxiclорuro de fosforo
con óxidos de alcohileno para la fabricación del corres-
pondiente éster de ácido fosfórico, que hasta ahora sólo se
realizaba de forma discontinua con ayuda de diversos cata-
lizadores, constituye una reacción fuertemente exotérmica



343983

10 y, por consiguiente, transcurre con extraordinaria viveza. Así, por ejemplo, la Memoria de la Patente alemana nº 848.946 en la página 1ª, líneas 29-30 y en la página 2ª, líneas 1 y siguientes, así como en la página 2ª, líneas 71-81, hace hincapié acerca de las dificultades en la realización y vi-

gilancia de la reacción que, en determinadas circunstancias puede llegar a ser incontrolable y tener como consecuencia reacciones secundarias indeseadas.

15 Por tanto, no han faltado ensayos para tratar de conseguir que esta reacción transcurra en el sentido deseado mediante medidas apropiadas. Así, en la Memoria de la Patente alemana nº 1.032.240, se propusieron catalizadores de Friedel-Crafts modificados en los cuales el halógeno era sustituido en parte o totalmente por restos orgánicos, con-

20 siguiéndose de este modo una actividad más o menos fuertemente debilitada de los mismos. Al mismo tiempo y para conseguir una mejor evacuación del calor y un mejor control de la reacción, inherente a ello, se trabajaba en presencia de un disolvente, según los ejemplos 3 y 11 de dicha Memoria.

25 De manera análoga, según la Memoria de la Patente norteamericana nº 2.157.164, columna 1ª, líneas 28 y siguientes, el procedimiento se realizaba bajo reflujo de los reaccionantes, aprovechándose su calor de vaporización para el



343983

30 enfriamiento y lográndose con ello un mejor gobierno de la
reacción exotérmica.

Prescindiendo de la dificultad de denominar la reac-
ción de manera exenta de peligro, tampoco puede realizarse
con buen éxito más que dentro de límites de temperatura
restringidos, sobrepasándose los cuales se iniciaban reac-
35 ciones secundarias que empeoraban tanto el rendimiento co-
mo también la calidad de los productos finales por impurezas
indeseadas. Así, por ejemplo, en la Memoria de la Patente
británica nº 710.090, se encuentra una indicación acerca
de la inestabilidad térmica de tales ésteres de ácido fos-
40 forico en los cuales, por disociación parcial de ácido clor-
hídrico, se forman productos finales ácidos. Esta inestabi-
lidad, naturalmente, repercute desventajosamente cuando se
emplean estos productos. En el caso del fosfato de tris-(be-
ta-cloroetilo), que se obtiene por la reacción de oxiclору-
45 ro de fosforo con 3 moles de óxido de etileno y que encuen-
tra aplicación como sobresaliente plastificante y para la
mejora del carácter ininflamable de composiciones de aceta-
to de celulosa, la acidez que aparece a las temperaturas de
elaboración o transformación necesariamente elevadas reper-
50 cute de manera perjudicial sobre el acetato de celulosa. Por
consiguiente, en la Mencionada Memoria de Patente británica



3439831 SEP. 1968

se proponen diversos estabilizadores para mejorar la estabilidad térmica del fosfato de tris-(beta-cloroetilo).

55 Resumiendo, puede decirse del estado actual de la técnica que sería muy deseable encontrar una forma de trabajo según la cual fuera posible poder realizar de manera exenta de peligro y fácilmente gobernable la conocida reacción del oxiclорuro de fósforo con óxidos de alcoholeno y obtener al mismo tiempo productos mejores en lo que respecta a sus propiedades.

60 Se ha descubierto ahora que puede lograrse esto de manera sorprendentemente sencilla si la reacción del oxiclорuro de fósforo con óxidos de alcoholeno se lleva a cabo de manera continua en un gran exceso del producto acabado en calidad de medio de reacción. La forma de trabajo continua resulta especialmente prometedora en la reacción descrita, ya que los productos finales representan sustancias definidas de manera inequívoca, al paso que en las demás oxialcoholaciones continuas se obtienen series hómologas con amplia distribución de la cadena.

70 Por tanto, el objeto del invento lo constituye un procedimiento para la fabricación de ésteres de ácido fosfórico por la reacción de oxiclорuro de fósforo con óxidos de alcoholeno, que se caracteriza porque la reacción se lleva a cabo en dilución con una gran cantidad del producto final



343983

en una forma de trabajo continua, y la elaboración ulterior se realiza a continuación por tratamiento con álcali, lavado con agua y secado en aparatos apropiados, asimismo de manera continua.

80 Una forma de realización especialmente favorable del procedimiento continuo, consiste en introducir los componentes de la reacción por los extremos opuestos de un reactor constituido de manera apropiada y haciéndolos circular en él en contracorriente entre sí. La reacción tiene lu
85 gar entonces de una manera apropiadamente moderada, ya que se impide el encuentro de grandes concentraciones de los dos componentes de la reacción y, de este modo, de una manera segura, también cualquier recalentamiento.

Como óxidos de alcoholeno entran en consideración,
90 sobre todo, óxidos de alcoholeno con 2 a 4 átomos de carbono, es decir, óxido de etileno, óxido de propileno y óxidos de butileno, así como epiclorhidrina. El procedimiento se realiza adecuadamente a temperaturas entre 50 y 100°, preferiblemente entre 60 y 70°.

95 Como reactores sirven, de preferencia, torres de vidrio de las que, como es sabido, se dispone también en grandes dimensiones. Estas torres, antes del comienzo de la reacción, se llenan de producto acabado y, por el extre - mo superior, se cargan con el oxiclورو de fósforo y el



343983

100 catalizador, mientras que, por el extremo inferior, se ali-
mentan los óxidos de alcoholeno. La relación entre la carga
del reactor en cada caso con producto acabado respecto a la
cantidad de los componentes de la reacción a hacer reaccio-
105 nar entre sí, por unidad de tiempo, debe elegirse suficien-
temente elevada para conseguir una amortiguación térmica lo
más elevada posible por la dilución alcanzada de este modo.
La relación asciende a 2: 1 hasta 20:1 de preferencia de 5:1
a 10 : 1.

110 A la reacción propiamente dicha que se acaba de
describir le sigue la elaboración del producto bruto obteni-
do por tratamiento con álcali y agua. Después de eliminar
los últimos vestigios de álcali, el producto se seca rápi-
damente de una manera suave. Todos estos procesos de traba-
jo se llevan a cabo de manera continua en aparatos apropia-
115 dos para ellos. La experiencia muestra que la rápida forma
de trabajo continua, en especial al secar el producto lava-
do, conduce a una calidad inmejorable de los productos fa-
bricados.

Ejemplo 1

120 Una torre de reacción de vidrio, de 1100 mm de lon-
gitud y 65 mm de diámetro interior, con una capacidad útil
de 2500 ml. rodeada por una camisa de calentamiento, se lle-



343983

na de fosfato de tris-(beta-cloroetilo) y su contenido se
lleva a 60%. A continuación, en el curso de 30 horas, se
125 añaden a gotas 8,08 Kg de oxiclорuro de fósforo, que con-
tienen 0,8% de titanato de butilo referido al mismo, reali-
zándose esta incorporación por el extremo superior de la
torre de reacción y, al mismo tiempo, por el extremo infe-
rior de la torre, se introducen 11,70 Kg de óxido de etile-
130 no gaseoso (relación molar de óxido de fósforo: óxido
de etileno = 1:5. lo que corresponde a un exceso de óxido
de etileno de aproximadamente 70%). El producto de reacción
obtenido se retira de modo continuo por el pie de la torre,
al paso que el óxido de etileno en exceso escapa por la ca-
135 beza y, después de pasar por una inmersión en colectores
fríos en gradiente se condensa y, de esta manera, es recupe-
rado.

La cantidad de producto bruto retirada por hora
de la torre de reacción asciende a unos 500 g = 350 ml (a
140 una densidad de 1,4) de modo que la cantidad que llena la
torre están en la relación de 7:1 respecto a la cantidad
obtenida de producto de la reacción. El fosfato bruto de
tris-(beta-cloroetilo) obtenido de este modo se liberta
del oxiclорuro de fósforo no reaccionado y de productos
145 secundarios inestables tratándolo en otro recipiente con



343983

lejía sódica al 10% en la relación de 4:1, con agitación y de modo continuo. Para impedir la descomposición del producto por la lejía no debe sobrepasarse una temperatura de 30°.

150 La separación de las dos fases líquidas se realiza en un recipiente de separación en forma de tubo de vidrio horizontal de 1000 mm de longitud y 50 mm de diámetro interior con una capacidad de 1960 ml. EL producto de reacción específicamente más pesado, abandona el recipiente de separación por la salida inferior y llega al aparato de lavado con agua en el cual se realiza el tratamiento con agua, de 155 manera continua, en la proporción de 1:1, con el fin de eliminar de la mezcla de reacción la lejía sódica excedente. A continuación se lleva a cabo la separación de las dos fases líquidas, asimismo de manera continua, a 40 - 45°.

160 El producto obtenido después del lavado con agua está exento de lejía, pero contiene todavía como un 5% de agua. Para su secado, el mismo es aspirado a través de un tubo capilar en el aparato secador que se halla bajo el pleno vacío de la trompa de agua. Este aparato secador consiste en dos torres acopladas en serie, cada una de 1500 mm de 165 largo, llenas de anillos de Raschig y que son calentadas con vapor desde fuera. Después de pasar por la segunda torre de secado, el contenido residual de agua es de menos del 0,2%



343983

170 En el extremo del aparato se retiran por hora unos 500 g de fosfato de tris-(beta-cloroetilo) puro y seco. El rendimiento total asciende a 14,75 Kg.

Ejemplo 2

175 En la misma instalación y tal como se describe en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar en el transcurso de 30 horas 3,725 Kg de oxiclورو de fósforo, que contiene 0,8% de titanato de butilo, con 6,30 Kg de óxido de propileno, lo que corresponde a una relación molar de 1:4,5 con un exceso simultáneo de 50% de óxido de propileno. El óxido de propileno líquido que se emplea se vaporiza antes de la instalación propiamente dicha. Se obtienen así 7,8 Kg de fosfato de tris-(beta-cloropropilo) puro. En este caso, el relleno de la torre está en la relación aproximada de 13,5 : 1 con la cantidad de producto bruto retirada por hora (260 g = 187 cc)

180

Ejemplo 3

185 En un matraz redondo de 10 litros se introducen 5250 ml de producto final, y en el curso de 1 hora, se introducen, con buena agitación simultánea, 460 g de oxiclورو de fósforo, que contiene 1% de titanato de butilo como catalizador, y 915 g de epiclorhidrina (relación molar 1:3,3).
190 La temperatura de reacción, que debe ser de 60-70°, se regula de manera correspondiente por enfriamiento exterior.



343983

195 Del recipiente de reacción, a través de un tubo de evacuación realizado en forma de sifón, se retira una cantidad de producto de reacción que corresponde a los componentes añadidos. La relación de la cantidad de carga a la cantidad de producto retirada por hora (1292 g = 875 ml con una densidad de 1,48) asciende en este caso a 6:1. El producto bruto obtenido se lava y seca a continuación como se ha descrito en el ejemplo 1.

200 La calidad del producto obtenido es considerablemente mejor que la del fabricado según el procedimiento discontinuo.

Ejemplo 4

205 En una torre de reacción de vidrio llena del producto final, con una capacidad útil de 250 litros, que está provista de un serpentín de caldeo en la parte inferior y de un dispositivo de enfriamiento interior en la superior, se hacen reaccionar a escala semitécnica por hora 27 Kg de oxiclорuro de fósforo con 23,2 Kg de óxido de etileno en presencia de 0,8% de titanato de butilo (referido al oxiclорuro de fósforo) en calidad de catalizador, obteniéndose así
210 en un ensayo de 6 días realizado de manera continua 7263 Kg de fosfato de tris-(beta-cloroetilo).

215 El oxido de etileno necesario para la reacción es retirado de grandes recipientes de presión conducido con ni-



343983

trógeno a un vaporizador y alimentado desde allí al reactor a través de dispositivos de medición y de seguridad. Entra en el reactor por encima de una zona estabilizadora e inicia una vigorosa acción de mezcla del contenido de la torre. El
220 oxiclорuro de fósforo es alimentado con ayuda de una bomba dosificadora a la cabeza de la torre desde dos recipientes de medición de vidrio (de 30 litros de capacidad) que pueden conectarse a elección. Un poco por debajo del punto de alimentación del oxiclорuro de fósforo es introducido el cata-
225 lizador.

Antes de poner en servicio la instalación, se llena ésta con el producto final y se calienta a 50-60° con ayuda del serpentín de caldeo. Después de efectuada la saturación del relleno de la torre con óxido de etileno, se realiza la adición del oxiclорuro de fósforo, iniciándose enseguida la reacción. En lugar del serpentín de caldeo se pone
230 ahora en funcionamiento el dispositivo de enfriamiento. Entonces se alimentan ambos componentes en la relación indicada y se retira continuamente de la torre de reacción una cantidad correspondiente de producto bruto que, de la manera
235 usual, se elabora por tratamiento con álcali, lavado con agua y secado.

Los productos obtenidos según el procedimiento de



343983

240 acuerdo con el invento se caracterizan por su calidad espe-
cialmente buena. Son ésteres transparentes, casi incoloros,
con olor apenas perceptible. Frente a los productos obteni-
dos según el procedimiento discontinuo, poseen un índice
de acidez notablemente bajo y pueden destilarse bajo vacío
casi sin descomposición. En la Tabla siguientes se comparan
- 245 las características de los productos obtenidos por el pro-
cedimiento discontinuo con los obtenidos según el procedimien-
to continuo.



343983

Comparación de la estabilidad de los productos obtenidos por los procedimientos discontinuo y continuo (destilación al vacío).

250 A) Reacción de POCl₃ con OE +

		Cargado ml	Destilado = ml	% cargado	IA ++ del destilado después de .. 1/4 de hora	24 horas
255	<u>Discontinua</u>	28	25,2	90,0	0,25	0,62
			25,8	92,0	0,28	0,55
			24,5	87,5	0,40	1,6
260	<u>Continua</u> ap ^o de laborat ^o	28	26,5	94,7	0,09	0,38
			26,8	95,7	0,06	0,08
			27,9	96,8	0,10	0,14
265	<u>Instalación Semi-técnica</u>	28	27,0	96,5	0,08	0,09
			27,0	96,5	0,08	0,08

B) Reacción de FOCl₃ con OP +++

<u>Discontinua</u>	28	23,7	85,0	0,75	1,4 ++++
<u>Continua</u>	28	26,0	93,0	0,42	1,0

270 C) Reacción de POCl₃ con epíclorhidrina

<u>Discontinua</u>	28	15,8	60,0	24,2	38,4
<u>Continua</u>	28	23,7	85,0	5,3	16,2

275 + OE = Oxido de etileno

++ IA = Indice de acidez

+++ OP = Oxido de propileno

++++ Este producto estable se logró sólo después de lavado repetido con álcali.



343983

280

Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 13 de Agosto de 1966 con el número F 49 943 IVb/12o se acoge a los beneficios del artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

285

R E I V I N D I C A C I O N E S

=====

290

1).- Procedimiento para la fabricación continua de ésteres de ácido fosfórico por la reacción de oxiclорuro de fosforo con óxidos de alcoholeno, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en dilución con una cantidad grande del producto acabado en una forma de trabajo continua y la elaboración subsiguiente se realiza por tratamiento con álcali, lavado con agua y secado en aparatos apropiados, asimismo de manera continua.

295

2).- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación del producto acabado en calidad de relleno de la torre respecto a la cantidad de producto fabricado por hora asciende a 2 : 1 hasta 20 : 1 preferiblemente a 5 : 1 hasta 10 : 1.

300

3).- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION CONTINUA DE ESTERES DE ACIDO FOSFORICO POR LA REACCION DE OXICLORURO



343983

DE FOSFORO CON OXIDOS DE ALCOHILENO"

Esta Memoria consta de 15 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 10 de Agosto de 1967