

ANULADO

OZ 69010
Span.
Drs. Pe/os

PRO **376057** CONSULTA
Y LA EXPEDICION DE
COPIAS Y CERTIFICACIONES

Memoria descriptiva **376057** 1 MAR



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C 01</u> <u>C 01</u>
SUBCLASE <u>f</u> <u>f</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~denacionalidad~~ alemana

con domicilio en Troisdorf, Bez. Köln, República Fede-
ral Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS QUE
CONTIENEN FOSFORO" (Clase Internacional C07f)



Ya se conocen varios procedimientos para la preparación de alcoholfosfatos, los cuales, sin embargo, tienen considerables desventajas.

5 Así, por ejemplo, es perfectamente posible, y ya se ha descrito, una reacción directa de oxicloruro de fósforo con alcoholes con separación de HCl sin utilización de ningún tipo de catalizador. Las desventajas de este modo de trabajo son el largo tiempo de reacción, el rendimiento muy pequeño, y la exigencia de la utilización
10 de un gran exceso de alcohol. Incluso cuando se utilizan cantidades de alcohol superiores a la estequiométrica, la reacción, es decir también la separación de HCl, transcurre solo hasta 60-70% en moles, referido al oxicloruro de fósforo. En efecto, resulta prácticamente solo el diéster, es decir por ejemplo el cloruro de ácido di-alcohol-fósforico. El átomo de cloro todavía presente en la molécula es extraordinariamente inerte. En el caso de condiciones for
15 zadas aparece más bien una separación de H₂O, lo cual significa en la práctica una considerable cantidad resultante de subproductos indeseables. Tales dificultades están descritas a modo de ejemplo en la síntesis de alcohol-fosfato en el libro de Kosolapoff "Organophosphorus Compounds" -- (1950), páginas 211 y 212.

25 Según otro procedimiento conocido, se llega a los trialcoholfosfatos haciendo reaccionar cloruro de ácido-dialcoholfosfórico con alcoholato de aluminio (véase por ejemplo la patente USA número 1.799.349). En este procedimiento, la eliminación de los subproductos que contie
30 nen aluminio es muy cara y costosa. Además, también en este caso es muy bajo el rendimiento.

También se ha propuesto ya preparar tri-
alcohilfosfatos por reacción de oxiclورو de fósforo con
alcoholatos metálicos. Los rendimientos son mejores en
este procedimiento, pero también aquí plantea considera-
bles dificultades la eliminación de los cloruros metáli-
cos resultantes.



Si se parte de oxiclورو de fósforo y de
los alcoholes directamente, se puede elevar el rendimiento
de trialcohilfosfato según es conocido por eliminación del
cloruro de hidrógeno resultante, añadiendo aminas terciarias
en cantidades superiores a la estequiométrica. También --
este modo de trabajos molesto y costoso.

También es conocido emplear en estas reac-
ciones metales, tales como por ejemplo polvo de cobre , -
virutas de hierro, calcio o magnesio, en calidad de cata-
lizadores. También se han utilizado halogenuros, tales co-
mo por ejemplo $AlCl_3$, $FeCl_3$, $MgCl_2$, $TiCl_4$, $TiCl_3$, $ZnCl_2$ y
 BF_3 , y sulfatos y óxidos metálicos, tales como por ejemplo
 $CuSO_4$, MgO o CuO , en calidad de catalizadores para estas
reacciones. También tienen desventajas los procedimientos
en los cuales se emplean dichos catalizadores. Por un lado
los metales o, los compuestos metálicos se deben emplear en
una concentración tan alta que es costoso su empleo como
tales, y también lo es la eliminación desde la mezcla final
resultante. Además, el tiempo de reacción necesario es in-
satisfactoriamente largo, y resultan considerables canti-
dades de subproductos.

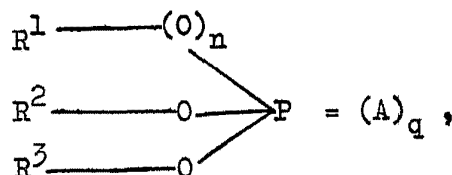
A este respecto, se debe hacer mención -
también de las dificultades que aparecen por formación de
compuestos complejos insolubles cuando se utiliza $AlCl_3$ -
en calidad de catalizador y en la destilación de los tri-

alcoholfosfatos así obtenidos.



Objeto del invento es un procedimiento -
para la preparación de compuestos que contienen fósforo de
la fórmula general

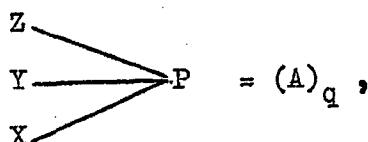
5



10

en la que A significa oxígeno o azufre, q y n significan -
en cada caso 0 ó 1, los 3 grupos R^1 , R^2 y R^3 pueden ser --
iguales o diferentes y significan en cada caso un radical
alcohilo, cicloalcohilo o arilo, pudiendo estar sustituidos
por átomos de halógeno en R^1 un átomo de hidrógeno o varios
átomos de hidrógeno, por reacción de compuestos de fósforo
de la fórmula general

15



20

en la que A y q tienen los significados anteriores, Z e Y
significan en cada caso cloro, bromo, R_1 o R_2 o R^1O- o --
 R^2O- , y X significa cloro o bromo, con compuestos orgánicos
que contienen grupos hidroxilo de la fórmula general

25

D - OH
en la que D significa R^1 , R^2 o R^3 , en presencia de catali-
zadores y eventualmente de disolventes orgánicos y con se-
paración de cloruro de hidrógeno o de bromuro de hidrógeno,
el cual está caracterizado porque al comienzo de la reacción
se trabaja a temperaturas entre 0°C y los puntos de ebulli

30



ción de los compuestos de partida, preferiblemente a la --
presión normal, y porque en el transcurso de la reacción ,
preferiblemente después de mezclado definitivo de todos --
los componentes en la reacción, se aumenta la temperatura
5 hasta el punto de ebullición del producto resultante y se
disminuye al mismo tiempo la presión eventualmente a 200 --
hasta 10 mm de Hg, preferiblemente a aproximadamente 90 --
hasta 40 mm de Hg., y por que en calidad de catalizadores
se utilizan compuestos oxigenados orgánicos de los elemen-
10 tos de los grupos II, IV o V del Sistema Periódico de los
Elementos con números de orden entre 12 y 83, preferiblemen-
te de los elementos Mg, Ca, Ti, Ge, Zr, V, As o Sb, y aril-
alcoholalcoholes monovalentes o polivalentes, alcoholes ali-
fáticos o cicloalifáticos o fenoles en una concentración de
15 0,001 hasta 2% en peso, referida a la cantidad de los corres-
pondientes compuestos de fósforo.

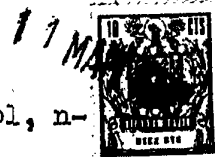
En calidad de compuestos de fósforo se
pueden emplear en el procedimiento según el invento cloru-
ros o bromuros de ácido fosfórico, tiofosfórico, fosfonico,
20 tiofosfónico, fosfínico y tiofosfínico. En particular se -
pueden citar a modo de ejemplo las siguientes sustancias:
Halogenuros de ácido fosfórico, tales como por ejemplo oxi-
cloruro de fósforo pentavalente, oxibromuro de fósforo pen-
tavalente y oxibromuro-cloruro de fósforo, trocloruro de fós-
25 foro y tribromuro de fósforo, cloruros de ácido fosfórico al-
cohol- y aril-sustituídos, en los cuales átomos de hidróge-
no del radical alcoholo o arilo también pueden estar susti-
tuídos por halógeno, grupos Oh y grupos alcoxi. Aquí se enu-
merarán en calidad de ejemplos de tales sustancias, los si-
30 guientes compuestos: Dicloruro de éster étílico de ácido fos

17 MAR. 

fórico, dibromuro de éster propílico de ácido fosfórico, dicloruro de éster 2-etilhexílico de ácido fosfórico, bromuro de éster dipropílico de ácido fosfórico, cloruro de éster didecílico de ácido fosfórico, cloruro de éster dicitclohexílico de ácido fosfórico, dicloruro de éster fenílico de ácido fosfórico, bromuro de éster difenílico de ácido fosfórico, dicloruro de éster 2-cloroetil ácido fosfórico, dicloruro de éster para-clorofenílico de ácido fosforico, dibromuro de éster 2-bromoetílico de ácido fosfórico, cloruro de diéster (2-cloropropílico) de ácido fosfórico, cloruro de diéster de (paraclorofenílico) de ácido fosfórico, dibromuro de éster (para-clorofenílico) de ácido fosfórico, cloruro de éster (de 1,3-butanodiol) de ácido fosfórico, dicloruro de éster (de 1,3-hexanodiol) de ácido fosfórico, 1,4-butanodiol-bis-(dicloruro de ácido fosfórico), dicloruro de metoxietil ácido fosfórico, cloruro de etoxipropil ácido fosfórico, dicloruro de éster fenoxietílico de ácido fosfórico.

Halogenuros de ácido fosfónico apropiados son por ejemplo dicloruro de ácido fenilfosfónico, dicloruro de ácido butilfosfónico y dicloruro de ácido octilfosfónico.

En calidad de compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxil de la fórmula general D-OH, son apropiados para el procedimiento según el invento, especialmente, alcoholes alifáticos; es decir, por lo tanto, que D puede ser tanto un radical alifático de cadena recta o ramificada como también un radical cíclico. Como ejemplos se pueden enumerar las siguientes sustancias: etanol, isopropanol, n-butanol, n-pentano, isopentanol, n-hexanol,



iso-hexanol, 2-etilbutanol-1, 2,2,4-trimetilpentanol, n-heptanol, n-octanol, 2-etilhexanol, isooctano, n-nonanol, isononanol, n-decanol, isodecanol, n-dodecanol, 2-butanol-1, tridecanol, tetradecano, pentadecanol, octadecanol, -feniletanol, ciclohexilmetanol, ciclohexiletano, ciclohexilbutanol, ciclododecanol, ciclooctanol.

Para la reacción se consideran tanto alcoholes primarios como también alcoholes secundarios. Alcoholes en forma de cadena primarios con sustituyentes en posición 2 en calidad de sustancia de partida D-OH, aportaron los mejores rendimientos.

El procedimiento según el invento tiene importancia especial para la preparación de compuestos que contienen fósforo, en la que se parte de alcoholes alifáticos. En los procedimientos según el estado conocido de la técnica se ha mostrado, en efecto, que son bien apropiados para este tipo de reacción los fenoles en calidad de sustancias de partida. Por el contrario, a este respecto los alcoholes alifáticos son muy inertes para reaccionar. Por lo tanto, era especialmente sorprendente el hecho de que al realizar el procedimiento según el invento también se llegase a muy buenos resultados cuando se empleaban alcoholes alifáticos. Este hecho constituye también un progreso técnico real. En principio, el procedimiento también puede llevarse a cabo utilizando fenoles. Así, se pueden emplear entre otras las siguientes sustancias: orto-cresol, para-cresol, meta-propilfenol, 4-terbutilfenol, nonilfenol, dodecilfenol, 2,6-dimetilfenol, 3,4,5-trimetilfenol.

La reacción según el invento se puede llevar a cabo también en presencia de disolventes orgánicos -

9.3.70

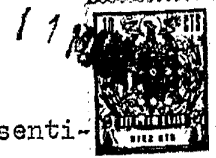
376057



inertes. Disolventes inertes apropiados en el sentido del presente invento son hidrocarburos tanto alifáticos como también aromáticos, así como éteres simples y cíclicos. - En calidad de hidrocarburos alifáticos se pueden citar tanto compuestos unitarios como también mezclas de los mismos, tales como isooctano y fracciones de bencina, por ejemplo las que tienen un margen de ebullición de 120 a 180°C. Benceno, nitrobenceno, tolueno y xileno son ejemplos de hidrocarburos aromáticos apropiados. En calidad de éteres, que son apropiados para la realización de la reacción, se podrían citar: diisopropiléter, diisoamiléter, difeniléter, 1,4-dioxano, etc. La precedente enumeración de éteres apropiados muestra que se pueden utilizar éteres de cadena abierta tanto alifáticos como también aromáticos.

Entre los compuestos oxigenados orgánicos de los elementos de los grupos II, IV o V del Sistema Periódico de los Elementos con números de orden entre 12 y 83, que se utilizan según el invento en calidad de catalizadores, se han de entender los alcoholatos y fenolatos de los correspondientes metales y los ésteres de ácido silícico. Como ejemplos se pueden enumerar los siguientes compuestos: $Mg(OCH_3)_2$, $Mg(OC_2H_5)_2$, glicolato de etilmagnesio; glicolato de metilcalcio; silicato de tetraetilo; silicato de etrabutilo; -aminopropiltreietoxisilano; tetrafenolato de germanio, 2-etilhexanolato de germanio; metilato de titanio; etilato, isopropilato, butilato, 2-etilhexanolato, cresilato, fenolato de titanio; propilato, butilato de zirconio; metilato, etilato, isopropilato, oleato, octoato de vanadio; butilato de arsénio y butilato de antimonio.

376057



En calidad de catalizadores en el sentido de este invento se han de entender sin embargo también los compuestos metálicos, que, además del enlace de tipo sal o de tipo éster en el átomo metálico y el radical orgánico, contienen un enlace adicional, por ejemplo un enlace covalente. Aquí se han de citar especialmente los compuestos complejos que se derivan de la acetilacetona, es decir por ejemplo acetilacetonato de titanio, acetilacetonato de zirconio, oxidiacetilacetonato de vanadio, triacetilacetonato de vanadio, acetilacetonato de arsenico y acetilacetonato de manganeso.

Se ha de hacer resaltar la acción catalítica especialmente buena de los compuestos oxigenados orgánicos empleados según el invento, que se derivan de los siguientes metales: Mg, Ca, Ti, Ge, Zr, V, As y Sb.

Los compuestos oxigenados orgánicos utilizados en calidad de catalizadores según el invento deben derivarse preferiblemente de los alcoholes o fenoles que contienen R^1 , R^2 o R^3 en forma de radicales alcohilo o arilo. Si se hacen reaccionar en el procedimiento varios compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo de la fórmula D-OH, deberá ser la sustancia de base del catalizador utilizado preferiblemente también aquel de estos compuestos que tenga en punto de ebullición más bajo. Se prefieren también catalizadores que se derivan de alcoholes o fenoles, que tienen un punto de ebullición más bajo que todos los compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo utilizados en la reacción. La elección descrita de los catalizadores en lo que se refiere a la base alcohólica o fenólica es importante, dado que de esta manera se evita que por reaccio-

9.3.70

376057

nes de trans-esterificación pasen al producto final grupos alcohol o fenol extraños no deseados. Según es conocido, en las mezclas de transesterificación se separan en efecto los alcoholes con los más bajos puntos de ebullición.



5 En el procedimiento según el invento es sorprendente que en el caso de emplar oxiclорuro o oxibromuro de fósforo pentavalente reaccionen o se separen en forma de cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno los 3 átomos de halógeno de modo amplio en la reacción. Después de salir o separarse los dos primeros átomos de halógeno, que según es conocido reaccionan con mayor facilidad, reacciona por lo tanto sorprendentemente también el tercer átomo de halógeno, de por sí inerte. Además, también es sorprendente el hecho de que ya aparezca en una concentración tan pequeña una acción de los catalizadores utilizados según el invento.

10 Como ventaja en lo que se refiere a los catalizadores se ha de hacer resaltar además que, a diferencia de los catalizadores conocidos, se trata de sustancias neutras, y por lo tanto no se trata de sustancias ácidas. De esta manera se excluyen ampleamente reacciones secundarias.

25 En algunos casos, se puede reforzar aún más la acción de los catalizadores descritos añadiendo aminas o amidas de ácido carboxílico, por ejemplo, n-butilamina, etilendiamina, N-metil-pirrolidona, tributilamina, trialilamina, N,N-dibutilaminoacetonitrilo, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilanilina, formamida, N-dimetilformamida, anilida de ácido acetoacético, amida de ácido dibutilbenzoico o amida, de ácido dibutilacético. La cantidad de -

estos activadores utilizados adicionalmente deberá encontrarse entre 30 y 600% moles, con referencia a la cantidad del compuesto oxigenado orgánico utilizado en cada caso en calidad de catalizador. Otro efecto positivo de tal adición de activador consiste en que se reduce en el producto final el contenido residual de cloro o bromo.

Según el invento, los participantes en la reacción son hechos reaccionar ventajosamente en una proporción tal que por cada 1 mol de cloro o de bromo en el compuesto de fósforo entran de 1 hasta 1,5 moles del correspondiente compuesto orgánico que contiene grupos hidroxilo. Cuando se utilizan varios compuestos que contienen grupos hidroxilo estos pueden ser empleados directamente en forma de mezcla, pero de modo más ventajoso escalonadamente, de modo sucesivo, en la reacción con el compuesto de fósforo. El último modo de trabajo conduce a productos finales ampliamente puros, que contienen correspondientemente varios radicales R^1 , R^2 o R^3 diferentes.

Un modo de trabajo usual para el procedimiento según el invento es por ejemplo el siguiente:

Se dispone previamente en primer lugar el correspondiente compuesto orgánico que contiene grupos hidroxilo en un reactor y se añade el catalizador. A la presión normal se añade de modo continuo o en pequeñas porciones, lentamente, bajo agitación el compuesto de fósforo utilizado en cada caso en calidad de participante en la reacción a temperaturas entre aproximadamente 0°C y los puntos de ebullición de las sustancias de partida. La temperatura apropiada y la velocidad de esta adición pueden ser diferentes según la reactividad de la mezcla; sin embar

11



go, pueden ser determinadas con facilidad en el ensayo. La mayor parte de las veces será suficiente para la adición un tiempo hasta de una media hora. Después que los dos participantes en la reacción están mezclados, para el barrido o eliminación del ácido clorhídrico resultante se conduce nitrógeno anhidro a través de la mezcla de reacción. Se obtienen resultados todavía mejores si después de la mezcla de los participantes en la reacción se reduce la presión en el reactor a aproximadamente 200 hasta 10 mm de Hg, preferiblemente a aproximadamente 90 hasta 40 mm de Hg. En cualquier caso, se calienta al mismo tiempo la masa de reacción adicionalmente, de modo lento, hasta como máximo la temperatura de ebullición del producto resultante, preferiblemente a 5 hasta 95°C. Esta elevación de la temperatura no debe tener lugar con demasiada rapidez, dado que de lo contrario existe el peligro de que se separen parcialmente por evaporación los participantes en la reacción más fácilmente volátiles, tales como por ejemplo POCl_3 . Según la elección de las sustancias de partida y los catalizadores, la mezcla debe ser mantenida a esta temperatura durante 1 hasta 5 horas con el fin de llevar a término ampliamente la reacción. Con este modo de trabajo descrito se llega a productos brutos con contenidos de cloro de aproximadamente 0,03 hasta 1,5% en peso. El contenido de cloro es en este caso una indicación de la cantidad de compuesto de fósforo empleado como participante en la reacción, que todavía no ha reaccionado. Este contenido residual de cloro significa que en el transcurso de la reacción se han separado aproximadamente 92 hasta aproximadamente 99,1% en moles de HCl.

9.3.70

376057



Si se trabaja de modo escalonado con --
varios compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxil, se procede ventajosamente a la inversa en el modo de trabajo. En efecto, aquí se dispone previamente el compuesto halogenado de fósforo con el catalizador y se lleva a cabo la adición de los compuestos que contienen grupos hidroxil en dos o tres etapas, después de las cuales tiene lugar cada vez la reacción. En algunos casos es indicado aislar en -- primer lugar los productos intermedios correspondientes, y eventualmente también purificarlos en cada caso, antes de que sean hechos reaccionar posteriormente en la siguiente etapa. Con tal modo de trabajo se llega a productos finales especialmente puros.

Algunas veces es indicado lavar la mezcla de reacción así obtenida, para la neutralización con -- una solución alcalina acuosa, por ejemplo con una solución al 10% en peso de carbonato de sodio a temperaturas de 20 hasta 150°C. También es aconsejable un subsiguiente lavado con una solución de sal común y/o con agua pura. Con tales operaciones posteriores se puede disminuir algunas veces -- todavía más el contenido residual de cloro. El contenido residual de cloro puede ser disminuído también por adición de alcoholatos alcalinos o alcoholato alcalino-térreos. Preferiblemente, se emplearán alcoholatos del alcohol emplea do en cada caso en la reacción. En cualquier caso, las porciones en exceso de alcoholato deben ser eliminadas después por lavado con agua.

Otro método para la eliminación del -- contenido residual de halógeno consiste en poner a ebullición la mezcla de reacción resultante durante aproximadamen



te 30 minutos con un poco de polvo de zinc, y en separar
después por filtración el producto sólido remanente. Final
mente, hay que hacer resaltar además que el halógeno res-
tante puede ser eliminado en principio también mediante in-
tercambiadores de iones. El resto de agua y el compuesto -
oxigenado en exceso pueden ser eliminados del modo más sen-
cillo por separación por destilación. En principio, también
se puede destilar además el producto final. La mayor parte
de las veces se hace innecesario sin embargo esta etapa de
procedimiento.

Algunas veces, en el transcurso de la -
realización del procedimiento según el invento se forma un
precipitado. En tales caso es necesario una filtración.

Para los compuestos que contienen fósforo
preparados según el invento existen numerosas posibilidades
de utilización. Así pueden emplearse por ejemplo en calidad
de plastificantes y agentes de protección contra la combus-
tión en sustancias activas de elevado peso molecular.

Según la estructura y el tamaño de la mo-
lécula pueden ser utilizados también como líquidos hidraú-
licos y como líquidos de refrigeración o de calefacción.

Una importancia especial la tienen los -
productos en los cuales A significa azufre, que se derivan
por lo tanto por ejemplo de sulfocloruro de fósforo. En --
efecto, tales sustancias muestran la mayor parte de las ve-
ces un efecto insecticida.

Ejemplo 1.- Preparación de tri-(2-etilhe-
xanol) de fosfato. En un matraz de cuatro bocas de 1 litro,
provisto con refrigerador, termómetro, agitador y embudo de
goteo, se dispusieron previamente 500 g de 2-etilhexanol y



y 2 ml de titanato de tetrabutilo (en calidad de cataliza
 dor). Por el embudo de goteo se añadieron, en el espacio
 de 30 minutos, 184 g de $POCl_3$ a una temperatura entre 30 y
 40°C. Después se redujo la presión en el reactor, en el es
 5 pacio de tres horas, a aproximadamente 50 mm de Hg y al --
 mismo tiempo se elevó la temperatura de la mezcla a 100°C.
 A continuación, se aumento la temperatura adicionalmente a
 120°C y se redujo la presión adicionalmente a 40 mm de Hg.
 Después de 2 horas más, la reacción estaba prácticamente -
 10 terminada, es decir se había separado 95% de la cantidad -
 teóricamente posible de HCl. El grado de la separación de
 HCl en el transcurso de la reacción global, con elevación -
 de temperatura y disminución de presión, se desprende de la
 Tabla 1.

15 TABLA 1

Temperatura en el reactor °C	Presión en el reac tor, mm de Hg	Cantidad separada de HCl % en moles
50	90	50
60	80	60
80	80	70
20 100	50	80
120	40	95

A continuación, la mezcla fué neutraliza-
 da por lavado con 150 ml de una solución acuosa al 10% en -
 25 peso de Na_2CO_3 , y después fué purificada adicionalmente por
 lavado con 150 ml de una solución al 10% en peso de sal co-
 mún y por lavado dos veces con agua. El agua restante en la
 mezcla de reacción y las cantidades en exceso del 2-etil -
 hexanol fueron separadas por destilación. Un precipitado -
 30 voluminoso blanco en el residuo de destilación (producto -

9.3.70

376057



final) fué eliminado por filtración.

El producto final era un líquido incoloro con los siguientes valores característicos.

Indice de difracción n_D^{20} : 1,4436 ;
5 Punto de ebullición a 1 hasta 2 mm de Hg: 202°C. El rendimiento era de 95% de la teoría.

Ejemplo 2.- Preparación de éster tributílico de ácido fosfórico. Según el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 400 g de butanol con 154 g de oxiclورو de fósforo y utilizando 1,5 ml de propilato de vanadilo en calidad de catalizador. La adición del oxiclورو de fósforo -
10 tuvo lugar a 50°C en el espacio de 30 minutos. Después se disminuye la presión a 40 mm de Hg y se calentó durante 2 horas más a 50°C. Después de la purificación según el Ejem-
15 plo 1 estaba presente el éster incoloro. El rendimiento era de 95% de la teoría. El punto de ebullición a 5-6 mm de Hg era de 137°C.

Ejemplo 3.- Preparación de éster tri-2-metilpropílico de ácido fosfórico. Según el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 400 g de 2-metilpropanol con 154 g de oxiclورو de fósforo utilizando 1,5 ml de zirconato de tetrapropilo en calidad de catalizador.

Después de la purificación, estaba presente un líquido incoloro, que hervía a aproximadamente --
25 114°C a 5-6 mm de Hg. El rendimiento era de 92% de la teoría.

Ejemplo 4.- Preparación de éster tripentílico de ácido fosfórico. Según el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 480 g de pentanol-1 con 154 g de oxiclورو de fósforo utilizando 1,0 g de zirconato de tetrapropilo en ca
30



lidad de catalizador. Después de la preparación de la mezcla se agita a 50°C durante aproximadamente 2 horas a 25 hasta 40 mm de Hg. Después de la operación de purificación estaba presente un producto que hervía a 196°C a una presión de 3 mm de Hg. El rendimiento era de 90% de la teoría.

Ejemplos 5 hasta 16. - Se procedió tal como en el Ejemplo 1, solo que en lugar del titanato de tetrabutilo se emplearon los catalizadores enumerados en la Tabla 2. Se mostró que el tipo de catalizador es decisivo para el completamiento del transcurso de la reacción. Cuanto más pequeño es el contenido residual de cloro en el producto bruto, tanto más completamente, y por lo tanto más favorablemente, había discurrido la reacción. Hay que hacer resaltar el favorable efecto del isopropilato de vanadilo y del n-butilato de vanadilo. También se puede comprobar que una adición de formamida al catalizador tenía como consecuencia una disminución del contenido residual de cloro. Sin adición de catalizador la reacción había transcurrido incompletamente. El contenido residual de cloro es de 3,9%.

TABLA 2

Ejemplo Nº	Tipo de catalizador	Cantidad g	Contenido residual de cloro % en peso
5	Metilato de magnesio	0,5	0,9
6	Gamma-aminopropil-trietoxisilano	0,5	1,5
7	Titanato de tetrabutilo	0,5	0,4
8	Titanato de tetrabutilo y 0,5 mm de formamida	0,5	0,35

9.3.70

376057



TABLA 2 (continuación)

	9	Tetraacetilacetato de titanio		1,1
	10	Tetrapropilato de zirconio	0,5	0,6
5	11	Acetilacetato de zirconio	0,5	1,4
	12	Isopropilato de vanadilo	0,5	0,22
	13	n-butilato de vanadilo	0,5	0,28
	14	Acetilacetato de vanadilo-IV	0,5	1,3
	15	Acetilacetato de vanadio-III	0,5	0,6
10	16	Sin catalizador	-	3,9

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 1 de Febrero de 1.969, bajo el Nº P 19 05 095.4 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

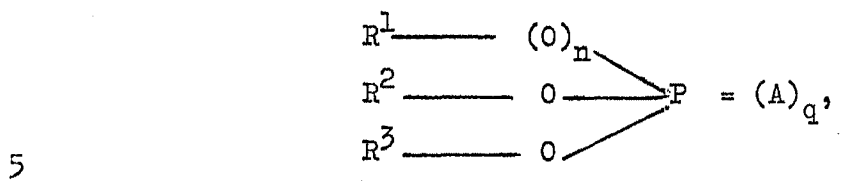
- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

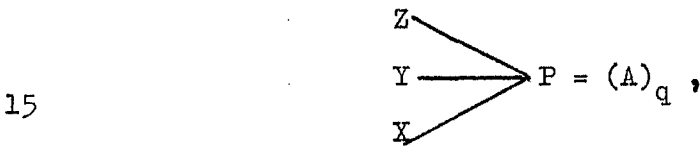
1.- Procedimiento para la preparación de



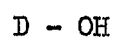
compuestos que contienen fósforo de la fórmula general



10 en la que A significa oxígeno o azufre, q y n significan en cada caso 0 ó 1, los tres grupos R¹, R² y R³ pueden -- ser iguales o diferentes y significan en cada caso un radi- cal alcoholilo, cicloalcoholilo o arilo, pudiendo estar susti- tuído por átomos de halógeno en R¹ un átomo de hidrógeno o varios átomos de hidrógeno por reacción de compuestos de fósforo de la fórmula general



20 en la que ⁴ y q tienen los significados anteriores, Z e Y significan en cada caso cloro, bromo, R¹ o R² o R¹O o R²O, y X significa cloro o bromo, con compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo de la fórmula general



25 en la que D significa R¹, R² o R³, en presencia de catali- z adores y eventualmente de disolventes orgánicos y con se- paración de cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno, caracterizado porque al comienzo de la reacción se trabaja a temperaturas entre 0°C y los puntos de ebullición de los compuestos de partida, preferiblemente a la presión normal, y en el transcurso de la reacción, preferiblemente después de mezclado definitivo de todos los participantes en la -

30 reacción, se aumenta la temperatura hasta el punto de ebu-

9.3.70



llición del producto resultante y se disminuye al mismo -
tiempo la presión a 200 hasta 10 mm de Hg, preferiblemente
a aproximadamente 90 hasta 40 mm de Hg, y en calidad de -
catalizadores se utilizan compuestos oxigenados orgánicos
5 de los elementos de los grupos II IV o V del Sistema Periódico
de los Elementos con números de orden entre 12 y 83,
preferiblemente de los elementos Mg, Ca, Ti, Ge, Zr, V, -
As o Sb, y arilalcoholalcoholes monovalentes o polivalentes,
alcoholes alifáticos o cicloalifáticos o fenoles, en
10 una concentración de 0,001 hasta 2% en peso, referido a -
la cantidad de los correspondientes compuestos de fósforo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean los participantes en la reacción en una proporción tal que por cada 1 mol -
15 de cloro o de bromo se presentan 1 hasta 1,5 moles de cada uno de los compuestos oxigenados.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque se hace transcurrir sucesivamente en dos o tres etapas la reacción de los compuestos de fósforo con 2 o 3 compuestos orgánicos que contienen
20 grupos hidroxil diferentes.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en calidad de catalizadores se utilizan compuestos complejos a base de compuestos
25 carbonílicos enolizables, preferiblemente de acetil-acetona.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, además de los catalizadores, se emplean aminas orgánicas y/o amidas de ácido carboxílico en una cantidad de 30 hasta 600% en moles referido
30 a la cantidad de los compuestos oxigenados orgánicos uti-

11 MAR 1970

lizados en calidad de catalizador.

5

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en calidad de cloruro de ácido fosfórico se emplea oxiclорuro de fósforo-pentavalente.

10

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en calidad de compuestos orgánicos que contienen grupo hidroxilo se emplean alcoholes alifáticos con cadenas rectas o ramificadas con 18 átomos de carbono en total.

15

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se lava la mezcla de reacción obtenida por la reacción, con un líquido alcalino, preferiblemente con una solución acuosa de carbonato de sodio y a temperaturas de 20 hasta 150°C, y a continuación con agua.

20

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el producto final se libera por filtración de impurezas sólidas y/o se purifica por destilación.

10.- Procedimiento para la preparación de compuestos que contienen fósforo.

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

9.3.70

- 21 -

376057



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

Madrid,

P.A.

11 MAR 1970

Alberto de Elizaburu
Por Poderes

376057

9.3.70

ATA/.

- 22 -