

387575



PATENTE
DE
INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. G.
CLASE <u>e07</u> <u>e08</u>
SUBCLASE <u>F</u> <u>K</u>

por "PROCEDIMIENTO CON SU DISPOSITIVO PARA LA PREPARACION DE FOSFITOS TRIARILICOS DE FENOLES Y TRICLORURO DE FOSFORO", a favor de la firma alemana DEUTSCHE ADVANCE PRODUKTION GmbH, residente en 6140 MARIENBERG POST HENSHEIM (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo para la preparación de fosfitos triarílicos.

5. Los fosfitos triarílicos y asimismo los fosfitos aril-alquílicos o bien los fosfitos trialquílicos obtenidos mediante transesterificación de aquellos se utilizan como estabilizadores en la industria de los materiales plásticos y del caucho. Al efecto actúan como estabilizadores térmicos, antioxidantes y formadores de complejos. Además se utilizan como modificadores, en la producción de resinas epoxi. El
10. requerimiento en fosfitos triarílicos aumenta con la crecien

387575



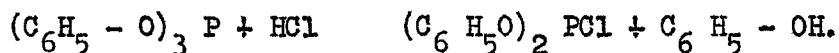
te aplicación de las materias plásticas.

La preparación técnica de los fosfitos triarílicos se efectúa usualmente mediante reacción de los fenoles eventualmente substituidos con tricloruro de fósforo. Al efecto

5. el fenol se presenta líquido en un recipiente provisto de agitador y se introduce el tricloruro de fósforo para la reacción. La reacción transcurre en 3 horas. Se forma primero monoariloxi-dicloro-fosfina, luego diariloxi-monocloro-fosfina y por último fosfito diarílico (triariloxifosfina).

10. Las tres reacciones se desarrollan en forma débilmente exotérmica bajo liberación de ácido clorhídrico, cuyo calor de vaporización es sin embargo superior que el calor de la reacción de las tres etapas de reacción, de forma que debe adicionarse calor. Por consiguiente se caldea el reactor. Las dos primeras fases de la reacción transcurren aproximadamente con la velocidad de las reacciones iónicas, mientras que la última fase forma equilibrio lo que debe ser

15. aclarado en el ejemplo de fosfito triarílico más sencillo:



20. Como se desprende de la igualdad debe eliminarse el ácido clorhídrico de la mezcla reaccional para obtener fosfito triarílico puro. A menudo es ventajoso realizar la reacción con un exceso de fenol.

25. Esta reacción de fenoles con tricloruro de fósforo no se puede acelerar a voluntad mediante calentamiento o introducción más rápida. Por una parte debe evitarse que se

387575



pierda el tricloruro de fósforo por vaporización, lo cual ocasionaría pérdidas de rendimiento, y por otra parte con una afluencia demasiado rápida se presentaría una fuerte formación de espuma en el depósito de reacción.

5. Las pérdidas de tricloruro de fósforo se producen intensificadamente al principio de la reacción por sobresaturación local y después de la formación de la diariloxi-monocloro-fosfina por la velocidad de reacción más lenta. El ácido clorhídrico que actúa como gas de arrastre influye decisivamente en las pérdidas.
- 10.

- Asimismo la formación de espuma actúa muy desventajosamente en lo que se refiere al tiempo de afluencia del tricloruro de fósforo. Con cargas de servicio del orden de algunas toneladas en una cuba de reacción usual, la relación entre volumen y superficie es ya tan desfavorable, que la velocidad de afluencia debe reducirse a un décimo y aún menos de la velocidad de reacción posible. Para el desplazamiento del equilibrio hacia el lado del fosfito triarilquílico debe retirarse, como se ha indicado anteriormente, el ácido clorhídrico para poder concluir la reacción por completo. Esto se consigue mediante un incremento de la temperatura y el vacío. También en esta fase reaccional, la formación de espuma impide un transcurso uniforme debido a la desfavorable relación entre volumen y superficie.
- 15.
- 20.

25. Con cargas de por ejemplo 3,6 Tm de una descarga

387575



de fosfito trifenílico, el tiempo de tratamiento en un reactor usual alcanza 11 horas, sin considerar la subsiguiente eliminación por destilación del exceso de fenol. Dicho tiempo se distribuye en 0,5 horas por el tiempo de llenado con el fenol líquido, 9 horas para la aducción del tricloruro de fósforo y 1,5 horas para el tiempo de reacción posterior sin aducción de tricloruro de fósforo. (Véase ejemplo 1). Mayores cargas elevan considerablemente la duración de la reacción ya que la superficie en relación al volumen todavía es más desfavorable.

10.

Ahora se ha encontrado que con el procedimiento que se describe a continuación se acorta de un modo sorprendente el tiempo de tratamiento, el cual llega a ser de 1 hora, y se puede elevar la producción, que, respecto a la capacidad de producción de carga limitada por las razones indicadas, representa en una instalación de reacción un múltiplo del tonelaje de aquella.

15.

Esto se consigue con una columna de reacción con fondos de reacción acoplados sucesivamente, los cuales separadamente o como grupo se conectan sucesivamente en forma correspondiente a cada una de las tres fases de reacción bajo condiciones diferenciadas de temperatura y de presión, pudiendo realizarse esta sucesión mediante una disposición especial de los tramos de columna. Cada parte de columna posee un fondo de doble envolvente (1) caldeado con vapor o

20.

25.



387575

con agua.

- Sobre los fondos se aplica de tal manera unas paredes verticales (2), de modo que la solución de reacción solamente puede fluir a lo largo del camino prescrito por las mismas hasta alcanzar el rebosadero (3) el cual en el fondo de la columna que corresponde al dibujo se conduce como tubo a través de la doble envolvente o inclusive puede extenderse fuera de la columna hasta el tramo de columna contíguo.
5. A través del rebosadero fluye la solución para iniciar, a 180°, en oposición del fondo anterior, el siguiente trayecto de reacción (4). La altura del rebosadero (3) y la altura de las paredes de separación (2) se diferencian como mínimo en la altura de la espuma, de tal modo que se evita un derrame libre desde la entrada (4) directamente al rebosadero (3).
10. Las paredes guías de los fondos son ventajosas, pero deben mantenerse bajas y no deben sobrepasar una altura de 20 cm, al objeto de posibilitar tramos cortos de columna.
15. Los tramos de columna (8) presentan, a distancia suficiente del fondo de reacción y por encima del extremo de boquilla del rebosadero (3), amplios orificios de salida (5) para la evacuación del ácido clorhídrico.
20. Las distintas zonas de reacción que constan de uno o varios fondos se diferencian entre sí por los diferentes tiempos de tratamiento, temperaturas y presiones. El fenol y el tricloruro de fósforo se adicionan solamente en la
- 25.

387575



primera zona de reacción. La aducción de fenol (6) se realiza preferentemente en forma de líquido, y la aducción de tricloruro de fósforo (7) en forma de gas o de líquido. La dosificación de los productos de salida se realiza preferentemente en el comienzo o también a veces en la primera zona de reacción.

El fenol existente, eventualmente en exceso y el disolvente se eliminan del fosfito triarílico en una cuarta zona a temperatura elevada y con presión ampliamente disminuida.

10. El ajuste de la temperatura y de la presión de las distintas zonas se puede realizar después de la lectura local o de la indicación a distancia bien a mano o preferentemente por mando mediante circuitos de regulación. Esto es también válido para la dosificación del fenol y del tricloruro de fósforo. La distinta presión entre los fondos se gobierna el rebosadero mediante regulación de niveles.

15. La altura de la capa de espuma sobre la solución reaccional depende de la carga de producción y del fenol utilizado. Cuando radicales alquílicos o arílicos substituyen una o más veces al hidrógeno en el núcleo fenólico, aumenta la tendencia a la formación de espuma. Esto es igualmente válido para longitudes crecientes de cadena de los substituyentes.

20. Ahora se ha encontrado que mediante adición de un disolvente orgánico inerte a la solución reaccional puede

25.

387575



disminuirse grandemente la formación de espuma. Al efecto ya es suficiente, en el caso de fenoles substituidos, cantidades del 15 al 30%, para hacer descender la formación de espuma al valor del fenol que tenga menor tendencia a espumar o incluso por debajo del mismo. El punto de ebullición del disolvente inerte se elige ventajosamente de tal modo que en caso dado el fenol eventualmente existente en exceso, una vez concluida la reacción puede ser evacuado por destilación, conjuntamente con el disolvente.

10. El dispositivo descrito, configurado ventajosamente como columna, para la consecución del procedimiento, puede también construirse de modo más dispendioso a base de aparatos sueltos sucesivamente acoplados.

15. El ácido clorhídrico evacuado de las diferentes zonas de reacción con distintas depresiones, después de la compensación a la presión normal o ligera sobrepresión, se trata ventajosamente con fenol antes de la neutralización o de la absorción, al objeto de eliminar y recuperar del gas radicales de tricloruro de fósforo y eventualmente disolvente.

20. De preferencia, el ácido clorhídrico circula en una columna de contacto en sentido opuesto al fenol previsto para la transesterificación en fosfito triarílico. El fenol que para ello fluye en gran exceso a través de los fondos o cuerpo de llenado, absorbe en una reacción previa en forma cuantitativa, al tricloruro de fósforo contenido en el gas de sa-

25.



387575

lida.

EJEMPLO 1 (Ejemplo de comparación)

En un depósito con agitador, esmaltado, de 4 m³ de capacidad se introduce mediante bombeo 3680 kg de fenol a 5. temperaturas por encima de 45°C. Después de aproximadamente media hora se inicia la adición de un total 1650 kg de tricloruro de fósforo. La temperatura se mantiene a 60°C y se 10. adiciona tricloruro de fósforo a presión normal con el agitador en marcha, efectuándose esta adición en la medida que lo permite la formación de espuma en el reactor y el análisis del tricloruro de fósforo en el ácido clorhídrico saliente. Después de 9 horas finaliza la adición. La temperatura se aumenta a 75°C y se prosigue la reacción durante otras 2 horas. A continuación se aplica lentamente el vacío hasta 15. que finalmente se alcanza una presión de 3 torr. Con ello se eleva la temperatura lentamente a 160°C. La reducción de presión y el aumento de la temperatura se realizan de nuevo en la medida que lo permite la formación de espuma en el reactor. Después de 12 horas se concluye la destilación ligada 20. da con la reacción secundaria bajo vacío. El tiempo total de reacción alcanza aproximadamente 14 horas, el tiempo de tratamiento hasta concluir la destilación alcanza aproximadamente 24 horas. El rendimiento referido al tricloruro de



387575

fósforo asciende al 91%; se obtienen 3500 kg de fosfito trifénico.

EJEMPLO 2

- En una columna con 20 fondos de 600 mm de diámetro,
5. cuyos tramos están contruidos correspondientemente a la descripción y a la representación, se dosifican 494 kg/h de fenol sobre el inicio del trayecto reaccional del fondo 1 así como 71,6 kg/h de tricloruro de fósforo al inicio de cada uno de los trayectos de reacción de los fondos 1, 3 y 5.
 10. Las chapas de guía sobre los fondos son de 200 mm; el rebosadero presenta una altura de 100 mm. Las boquillas para el ácido clorhídrico a evacuar tienen una anchura de 200 mm y están dispuestas lateralmente por encima de los fondos correspondientes en los tramos de columna que tienen una
 15. altura de 500 mm. En total se preven 6 tramos para la primera fase de reacción, la cual trabaja a 60° y presión normal.

- Con nivel regulado transcurre la solución reaccional en la segunda fase compuesta de 4 tramos, los cuales
20. bajan a 90°C y 400 torr. Desde allí; la solución pasa a la tercera fase compuesta de 6 tramos, que a su vez trabajan a 120°C y 200 torr. Con nivel regulado, la solución transcurre en la cuarta fase compuesta de 4 tramos, la cual con

387575

= 10 =

387575



- 170°C y 3 torr sirve para la destilación del fenol en exceso. El tiempo total de tratamiento alcanza 1 hora, el rendimiento 99% calculado sobre el tricloruro de fósforo en la reacción previa del tricloruro de fósforo que sale con el
5. ácido clorhídrico en forma de gas con el fenol aducido. En 24 horas se obtienen 12000 kg de fosfito trifenílico.

EJEMPLO 3

- 465 kg/h de nonilfenol y 102 kg/h de tricloruro de fósforo se admiten en la columna correspondiente el ejemplo
10. 2, al objeto de obtener un flujo de 500 kg/h de fosfito trinonilfenílico. La formación de espuma es tan intensa que la solución pasa con el ácido clorhídrico por la salida de gases.

- Solamente una disminución del flujo al 55% posibilita la reacción. El tiempo de tratamiento alcanza 1,8 horas y la producción 6600 kg en 24 horas. El rendimiento calculado sobre el tricloruro de fósforo al 88% en la reacción
15. previa del PCl_3 contenido con el gas de evacuación con el fenol aducido.

EJEMPLO 4

- Se procede a la carga en la primera parte del
20. Ejemplo 3, aunque sin embargo con una adición del 20% de bencina de prueba (zona de ebullición de 160 a 185°C, densidad

387575



0,78). La carga en fenol alcanza 465 kg/h y la del tricloruro de fósforo 92 kg/h. Las fases reaccionales 1 a 3 se acortan respecto al ejemplo 2 en 3 fondos en total, la fase 4 se aumenta correspondientemente. Las temperaturas y presiones corresponden al ejemplo 2. El tiempo de tratamiento alcanza 50 minutos. En 24 horas se obtienen 12.000 kg de fosfito trinonilfenílico. El rendimiento referido al tricloruro de fósforo alcanza el 98% en la reacción previa del PCl_3 que sale en forma gaseosa con el ácido clorhídrico, con el nonilfenol que se añade.

387575



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 20 07 070 del 17 de Febrero de 1.970.

5. 1.- Procedimiento con su dispositivo para la preparación de fosfitos triarílicos de fenoles y tricloruro de fósforo, caracterizado porque se dejan transcurrir separadamente las tres fases de la reacción, en partes de la instalación acoplada sucesivamente, las cuales se caracterizan por las presiones decrecientes y las temperaturas crecientes.

10.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción transcurre sobre fondos dobles caldeables, acoplados sucesivamente y cerrados, en donde mediante la aplicación de paredes verticales, la solución reaccional queda forzada a seguir un recorrido prolongado

15.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque la altura de las paredes de separación se diferencia como mínimo de la altura del tubo rebosadero en la altura de la capa de espuma que se presente.

20.

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3,

387575



caracterizado porque se disminuye la formación de espuma que se presenta en la reacción mediante la adición de un disolvente orgánico inerte.

5. 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en una cuarta fase con una temperatura superior y un vacío más elevado se evacua por destilación el fenol existente en exceso y el disolvente.

10. 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las cantidades residuales de tricloruro de fósforo que contienen ácido clorhídrico en el gas de reacción saliente, reaccionan con el fenol que afluye a la reacción.

15. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en el que el dispositivo para su realización se caracteriza por depósito de reacción en forma de una columna con fondos de reacción caldeables, acoplados sucesivamente.

20. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque la columna de reacción contiene varias zonas de reacción, cada una de ellas, a base de uno o varios fondos, las cuales se diferencian por las presiones decrecientes y por las temperaturas crecientes.

9.- Procedimiento, según las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque el flujo de la solución de reacción se produce, mediante paredes transversales verticales y coloca-



das transpuestas sobre los fondos de columna, siguiendo un recorrido prolongado previamente determinado.

10.- Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque la altura de las paredes de separación difiere de la altura del tubo revosadero como mínimo en la altura de la capa de espuma.

11.- Procedimiento con su dispositivo para la preparación de fosfitos triarílicos de fenoles y tricloruro de fosforo.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 ENE. 1971

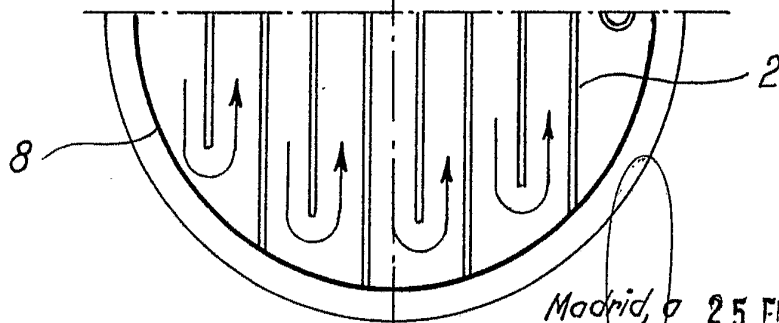
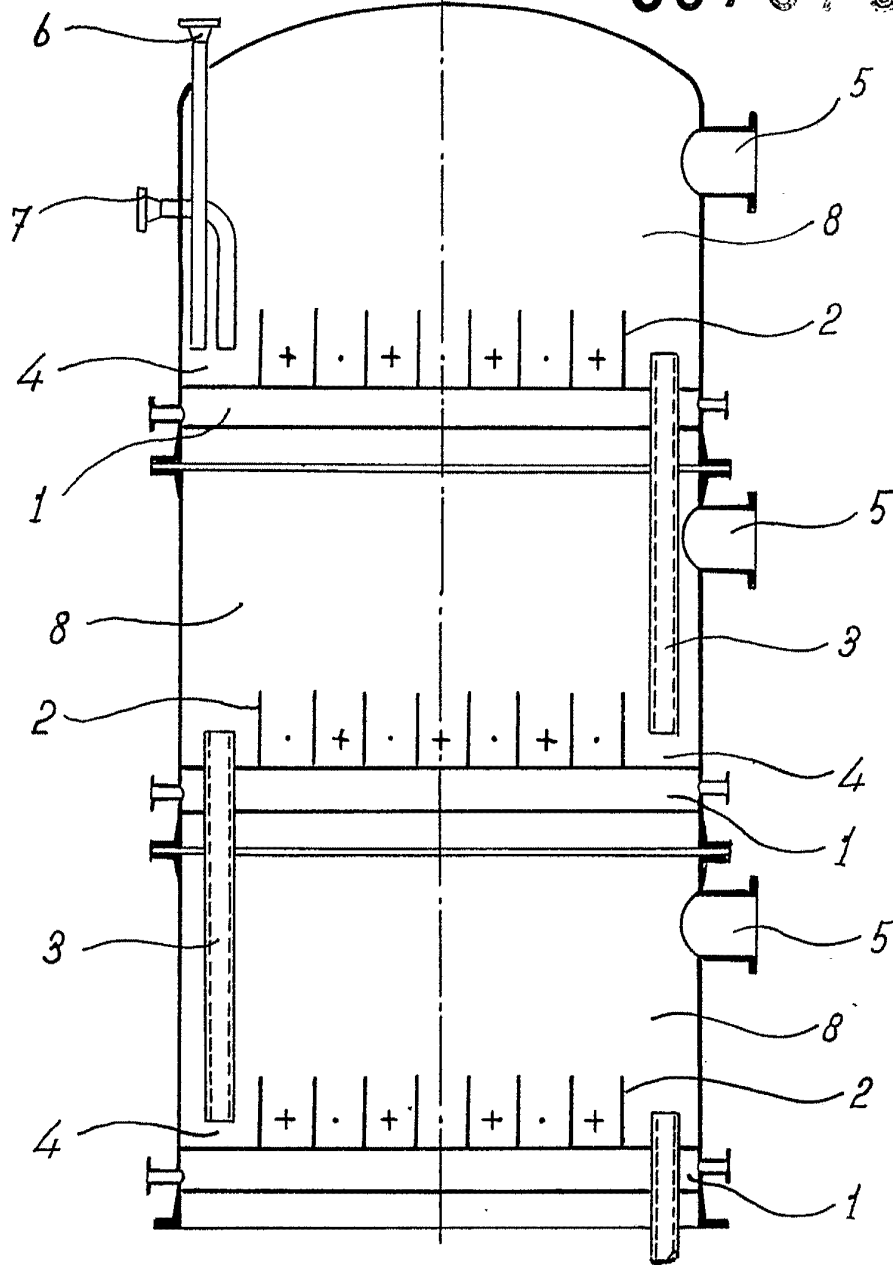
pa.

~~JAIMÉ ISERNA~~

firmado: JOSÉ RODRIGUEZ

mpc.

387575



Madrid, a 25 FNE 1971

p.a. JAIME ISERIN
P. P.

Patente de Invención