

416948

416948



FC. 8-7-75

Int. Cl.: C07F

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

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDO DIFOSFINICO"

Memoria Descriptiva

5

Es sabido que pueden obtenerse ésteres de ácido fosfínico, partiendo de ácidos fosfínicos, por transformación con alquilhalogenuros de sales de plata de los correspondientes ácidos fosfínicos. Además, se describió cómo puede transformarse con diazometano ácido bis-ciclohexil-fosfínico en el correspondiente éster metílico. Por fin, es conocida también la esterificación directa de ácidos fosfínicos que llevan un grupo gama-hidroxi-alquilo, con formación de ésteres internos de ácido fosfínico, llamados fostonas. Sin embargo, los procedi-

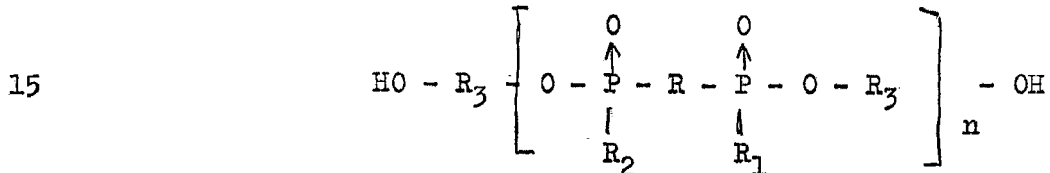
416948

- 2 -



10 mientos hasta aquí conocidos no poseen importancia industrial alguna.

Ahora bien, se ha descubierto que los ésteres de ácido di-fosfínico monómeros u oligómeros de la fórmula

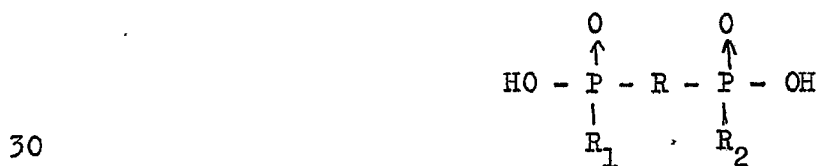


- donde significan: R, alquilenos saturados, de cadena abierta, eventualmente ramificados o cíclicos con 1 a 15 átomos de carbono, fenileno, bifenileno o fenilalquileno con hasta 6 átomos de carbono en el resto de alquileno; R₁ y R₂ grupos alquilo o cicloalquilo iguales o distintos con hasta 6 átomos de carbono, fenilo o bencilo; R₃ alquilenos saturados de cadena abierta, eventualmente ramificados o cíclicos, con 12 a 15 átomos de carbono, y n = 1 a 30 - presentan interesantes propiedades industriales.

20

25

Tales ésteres de ácido difosfínico pueden ser obtenidos partiendo de ácidos difosfínicos de la fórmula

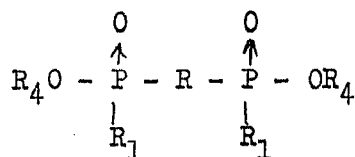


o de ésteres de ácido di-fosfínico de la fórmula

416948

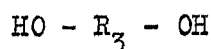
- 3 -

46



35

por transformación con dioles de la fórmula



a elevadas temperaturas, teniendo R, R₁, R₂, R₃ los significados anteriormente indicados y pudiendo R₄ representar grupos alquilo con hasta 6 átomos de carbono.

40

Son particularmente adecuados los ácidos di-fosfínicos y respectivamente los ésteres de ácido di-fosfínico en los cuales los restos R, R₁, R₂ y R₄ tienen los significados siguientes :

R = metileno, etileno, n-propileno, neopentileno, 1,4-metilen-ciclohexano y p-xilileno.

45

R₁ y R₂ = metilo, etilo, isopropilo, n-hexilo y fenilo.

R₄ = metilo, etilo, isobutilo.

En los dioles empleados, el resto R₃ tiene que representar con preferencia etileno, butileno, hexileno o 1,4-metilen-ciclohexano.

50

Los ácidos di-fosfínicos y respectivamente los ésteres de ácido di-fosfínico empleados como productos iniciales pueden ser obtenidos por distintos procedimientos conocidos. Por ejemplo, pueden obtenerse con una reacción de Arbusow partiendo de diésteres de ácido fosfonoso y de dihalogenuros



55 alquílicos, como se describe, entre otros, en la Patente
USA 3.403.176. Otros procedimientos se conocen por el J.
Org. Chem. 32, 1967, pág 2172 y siguientes.

60 Los ésteres de ácido difosfínico bifuncionales
monómeros u oligómeros según la invención son obtenidos por
transformación de un ácido difosfínico o de sus ésteres con
un diol a elevadas temperaturas y convenientemente en pre-
sencia de un catalizador.

65 Si se parte del ácido difosfínico libre, entonces
se emplea ventajosamente uno de aquellos catalizadores que
ya se han empleado en la obtención de poliésteres como cata-
lizadores de transesterificación. Los mismos están descritos,
por ejemplo, en las Patentes británicas 802.821 y 770.531.
Son particularmente adecuadas las sales metálicas, como por
ejemplo el (II)-acetato de manganeso, el acetato de cinc y
70 el acetato de calcio.

Si se parte de un éster de ácido difosfínico, en-
tonces se emplean con preferencia catalizadores básicos. Han
dado resultados particularmente buenos los alcoholatos alcal-
linos y alcalinotérreos, por ejemplo el etilato sódico.

75 Todos los catalizadores mencionados son empleados,
en general, en cantidades de 0,05 hasta 5 % en peso, y con
preferencia en cantidades de 0,1 hasta 1,0% en peso, referi-
do al compuesto de fósforo empleado.

De acuerdo con la temperatura y la duración de la

416948

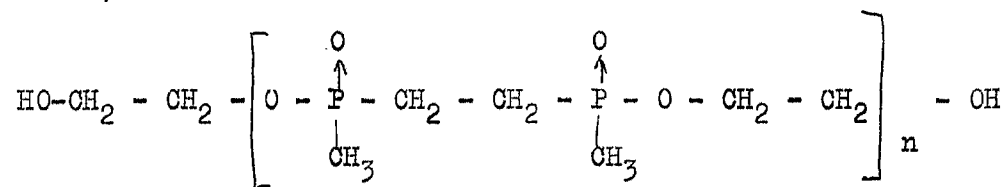
- 5 -



1973

reacción, se produce un grado de condensación de distinto nivel de los ésteres de ácido fosfínico según la invención. En general, es recomendable una temperatura de reacción de más de 150^o C. y ventajoso trabajar en el campo comprendido entre 200^o y 300^o C. El tiempo de reacción no necesita superar 1 hora siempre que sólo se desee un bajo grado de condensación. Un elevado grado de condensación puede alcanzarse con una duración de reacción de hasta 10 horas, aunque, en general, la reacción no necesita prolongarse durante más de 6 horas.

Si, por ejemplo de la manera descrita anteriormente, se calienta con glicol etilénico etilen-1,2-di-(ácido metilfosfínico) en presencia de (II)-acetato de manganeso, entonces se obtiene un etilen-1,2-di-(éster de ácido metilfosfínico) de la fórmula



pudiendo n adoptar valores comprendidos entre 1 y 30 en dependencia de la temperatura y de la duración de la reacción.

En ello, el glicol de etileno es empleado convenientemente en exceso, la mezcla de reacción es calentada hasta el punto de ebullición del diol y luego el diol en ex-

4 16948

- 6 -

16



105 ceso es destilado mediante calentamiento a elevada temperatura, pudiéndose trabajar eventualmente también a presión reducida, obteniéndose así el grado de condensación deseado.

Desde luego, la reacción puede ser ejecutada también empleando cantidades estequiométricas de los componentes iniciales. También puede ser recomendable el empleo de un disolvente y dispersante que sirva al propio tiempo de agente de arrastre del diol y respectivamente del agua. Como
110 tales agentes disolventes y de arrastre pueden servir, por ejemplo, aromáticos de elevado grado de cloración.

Los ésteres según la invención son sólidos incoloros,
115 transparentes en la mayoría de los casos y de punto de fusión más o menos elevado según su grado de condensación. Son estables en agua y en ácidos minerales diluidos. Por el contrario, en álcalis acuosos son disociados en los ácidos fosfinicos libres.

Los nuevos compuestos son susceptibles de múltiples
120 empleos, pudiendo ser empleados como baños de alta temperatura no combustibles, como plastificantes de polímeros y como masas de revestimientos. Además, por su estructura diol, los compuestos en cuestión pueden ser empleados en muchas aplicaciones como productos intermedios y ser introducidos por
125 condensación en el poliéster para la obtención de productos ininflamables.

Ejemplos

416948

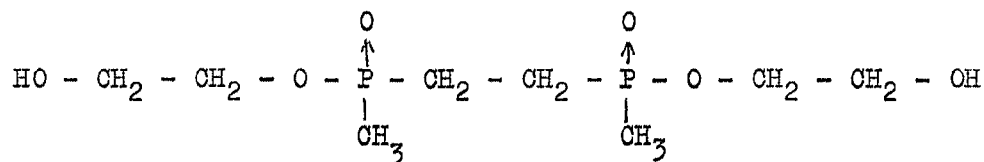
- 7 -



130

1. 33,48 g de etilen-1,2-di(ácido metilfosfínico) son adicionados con 260 g de glicol etilénico y 0,12 g de acetato de manganeso y agitados en un matraz de vidrio, durante 2 horas, a 240-250^o C. La masa incolora y clara de fusión es calentada a continuación en vacío de chorro de agua y luego en vacío elevado, 1 Torr., durante 3 horas, a 260^o. El rendimiento fue de 48,6 g de una resina clara e incolora. La estructura.

135



140

está demostrada por los análisis siguientes :

	Hallazgo	Teoria
C	35,7 ; 35,4	35,0
H	7,3 ; 7,5	7,3
P	22,6 ; 22,9	22,6

145

Se disolvió en agua una parte alicuota del compuesto, se adicionó con NaOH 0,1 n en exceso, se calentó la solución con reflujo durante 1 hora y a continuación se tituló el exceso con HCl 0,1 n. La solución de sosa cáustica provocó una disociación cuantitativa en el glicol y etilen-1,2-di-(ácido metilfosfínico), que puede ser

150

416948

- 8 -



titulado con precisión con solución de sosa cáustica.

Los valores de la titulación corresponden exactamente a la fórmula indicada.

155

2. El ejemplo 1 fue repetido con la variante de que, en lugar de acetato de manganeso, se emplearon 0,25 g de acetato de cinc, obteniéndose el mismo compuesto que en el Ejemplo 1.

160

3. Se calentaron a 240°C. 80,5 g de etilen-1,2-di(ácido metilfosfinico) con 620 g de glicol etilénico y 0,25 g de acetato de manganeso en un aparato de destilación provisto de una columna Vigreux, agitando durante 3,5 horas. Se destilaron 85 ml de una mezcla de agua/glicol. A continuación, se sometió el producto de la reacción sin columna, durante 3 horas, a 240-250°C, a un vacío de < 1 Torr.

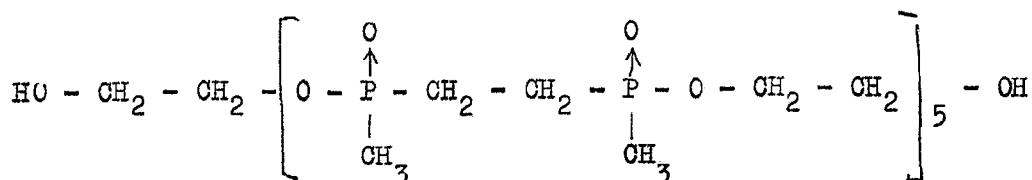
165

La resina transparente y completamente incolora es frágil a menos de 20°C, tenaz a más de la temperatura ambiente, y no fluye. Sólo a unos 80°C, la resina empieza a ponerse flúida.

170

Disociación con solución de sosa cáustica, los valores de titulación del exceso con ácido clorhídrico (análogamente al Ejemplo 1), y el análisis del fósforo (P hallazgo 27,1; 27,3. P teórico 27,6) coinciden con la estructura

175



416948

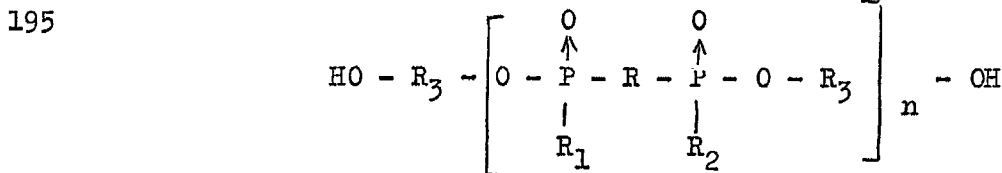


180 4. Se adicionan 40 g de etilen-1,2-di-(iso-butilester de
 ácido metilfosfínico) con 300 g de glicol etilénico y
 0,2 g de etilato sódico y se calientan lentamente en un
 aparato de destilación. La reacción empieza a una tem-
 peratura de 150 - 200º C. con disociación de iso-butanol,
 que destila a 108º C. Una vez concluida la reacción, se
 procede como en el Ejemplo 1 para la eliminación del gli-
 col en exceso. Se obtiene con rendimiento cuantitativo
 185 el diol del Ejemplo 1.

Esta patente de invención se corresponde a la depo-
 sitada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el número
 P 22 36 036.7 y tiene la prioridad de fecha 22 julio de 1.972
 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Es-
 tatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del
 190 Convenio de la Unión de Paris.

REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento para la obtención de ésteres de
 ácido difosfínico de la fórmula



200 donde R representa alquilenos saturados, de cadena abierta,
 eventualmente ramificados o cíclicos con 1 a 15 átomos de car-
 bono, fenileno, bifenileno o fenilalquileno con hasta 6 áto-
 mos de carbono en el resto de alquileno,



416948

- 10 -



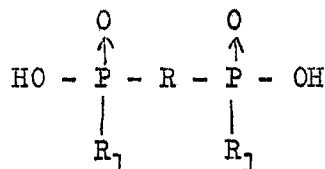
R_1 y R_2 representan grupos alquilo o cicloalquilo con hasta 6 átomos de carbono, fenilo o bencilo, y

205 R_3 representa alquilenos saturados, de cadena abierta, eventualmente ramificados o cíclicos, con 2 a 15 átomos de carbono, y

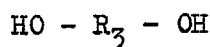
$n = 1$ hasta 30.

caracterizado por hacerse reaccionar a elevadas temperaturas un ácido di-fosfinico de la fórmula

210



con un diol de la fórmula



215

teniendo R, R_1 , R_2 y R_3 los significados indicados anteriormente,

220

2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la reacción es ejecutada en presencia de catalizadores de transesterificación de poliésteres en sí conocidos.

3).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse como catalizador II-acetato de manganeso, acetato de cinc o acetato de calcio.

225

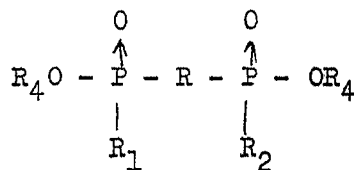
4).- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por ejecutarse la reacción a temperaturas comprendidas entre 150° y 300° C.

416948

- 11 -



230 5).- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido difosfínico según la reivindicación 1), caracterizado por hacerse reaccionar a elevadas temperaturas un éster de ácido difosfínico de la fórmula



con diol de la fórmula

235 $OH - R_3 - OH$

teniendo R, R₁, R₂ y R₃ los significados anteriormente indicados y pudiendo R₄ representar grupos de alquilo con hasta 6 átomos de carbono.

240 6).- Procedimiento según la reivindicación 5a, caracterizado por ejecutarse la reacción en presencia de catalizadores de reacción básica.

7).- Procedimiento según la reivindicación 5), caracterizado por ejecutarse la reacción en presencia de alcoholatos alcalinos o alcalinotérreos.

245 8).- Procedimiento según la reivindicación 5a), caracterizado por ejecutarse la reacción a temperaturas de 150º hasta 300º C.

9).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDOS DIFOSFINICO"

416948

- 12 -



1973

250

Esta memoria consta de 12 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 16 de julio de 1.973

bo

1