



131

P.- 54.843

D- 283.973-C

Int. Cl.:	C 0 7 F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de OLIN CORPORATION

entidad norteamericana

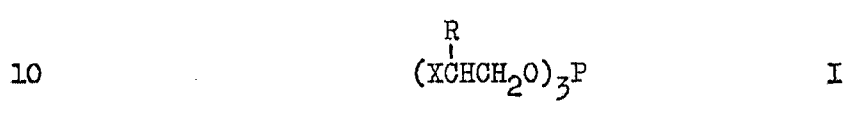
establecida en 275 Winchester Avenue, New Haven,
Connecticut 06504, Estados Unidos de
América.

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE
UN FOSFITO DE TRIS(2-HALOALCOHILO).

(Clase Internacional C07f)



Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fosfitos de tris(2-haloalcoholo). Más particularmente la invención se refiere a una mejora en la reacción del trihalogenuro de fósforo con un óxido de alcoholeno para formar fosfitos de tris(2-haloalcoholo) los cuales se representan mediante la fórmula I como sigue.

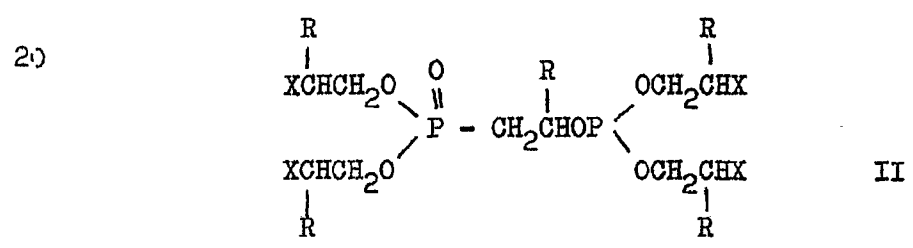


donde X es un halógeno y R es hidrógeno o un radical alcoholo.

Estos fosfitos de tris(2-haloalcoholo) son útiles como aditivos retardadores de la llama. Son también de particular utilidad como compuestos químicos intermedios en la preparación de ésteres de fósforo halogenados altamente retardadores de la llama. Por ejemplo, un grupo altamente eficaz de los aditivos retardadores de la llama son los difosfatos de tetraquis(2-haloalcohol)alcoholeno. Estos se pueden preparar haciendo reaccionar un alcoholenglicol con fosforhalidato de bis(2-haloalcoholo), siendo este último a su vez preparado haciendo reaccionar un fosfito de tris(2-haloalcoholo) de fórmula I mencionado arriba, con un halógeno.



Es conocido en la técnica preparar fosfitos de tris(2-haloalcohilo) haciendo reaccionar un trihalogenuro de fósforo con un óxido de alcoholeno. Al llevar a cabo esta reacción, el óxido de alcoholeno se añade por regla general al trihalogenuro de fósforo en pequeñas adiciones y durante un periodo de tiempo prolongado. Este procedimiento es por regla general forzado por la naturaleza altamente exotérmica de la reacción con el fin de evitar el aumento excesivo en la temperatura de la reacción lo que pudiera tener un efecto perjudicial sobre la reacción o en el producto de ella. Sin embargo, se ha encontrado que los fosfitos de tris(2-haloalcohilo) que se producen mediante las reacciones de la técnica anterior contienen casi invariablemente una proporción relativamente alta, es decir, de 5 a 40%, de impurezas de fosfonatos como sub-productos de la reacción. Estos fosfonatos se ha encontrado que tienen la siguiente estructura molecular.



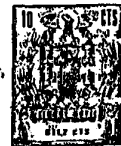
25



5 donde X y R tienen la significación arriba indicada. Sin pretender limitarse a la siguiente teoría, se cree que esta impureza de fosfonato resulta de la copulación de dos moléculas de fosfito en el curso de la reacción del trihalogenuro de fósforo con el óxido de alcoholeno.

10 Como impurezas, estos subproductos de fosfonatos, son particularmente indeseables porque son difíciles, si no imposible, de separar del producto principal de la reacción, fosfito de tris(2-haloalcoholo). Así son arras-
15 trados por regla general como impurezas en las reacciones subsiguientes que implica al fosfito. El resultado final es que la impureza de fosfonato en el fosfito se convierte en una impureza en los ésteres de fósforo halogenados retardadores de la llama que se derivan de estos fosfitos.
20 Tales impurezas, en los niveles obtenidos, son altamente indeseables, particularmente si el material retardador de la llama ha de ser usado como aditivo en espuma de poliuretano; porque se ha encontrado, de acuerdo con la invención, que la presencia de estas impurezas de fosfonato tiene un efecto perjudicial sobre las propiedades físicas de la espuma. Por ejemplo, se ha encontrado que estos fosfonatos son perjudiciales para las propiedades de envejecimiento térmico en seco de la espuma.

25 Se ha descubierto ahora que la formación de subproductos de fosfonatos en la preparación de los fosfitos



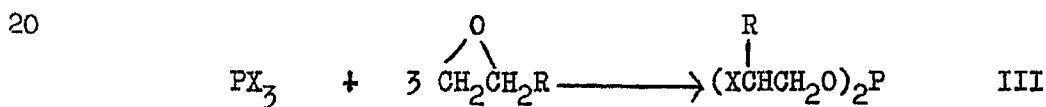
de tris(2-haloalcoholo) se pueden reducir a niveles aceptables, es decir, por debajo del 5% en peso. Esto se logra, de acuerdo al procedimiento de la invención, llevando a cabo la reacción del trihalogenuro de fósforo con un

5 óxido de alcoholeno en un medio disolvente orgánico, inerte. La presencia de dicho medio se ha encontrado que lleva al mínimo o reduce considerablemente la formación de subproductos de fosfonato con lo cual se obvia la necesidad de separar estos subproductos antes de que el fosfito

10 se pueda utilizar ventajosamente en la preparación de materiales retardadores de llama. De acuerdo con una realización preferida de la invención, la formación de subproductos de fosfonato es además reducida mediante la reducción del tiempo durante el cual se completa la adición

15 del óxido de alcoholeno al trihalogenuro de fósforo.

En más detalle, la reacción a que corresponde la presente invención, se puede representar mediante la ecuación III como sigue



25 en la cual X y R tienen los significados indicados más arriba.



Al llevar a cabo esta reacción, la cual se puede realizar en presencia o ausencia de un catalizador, se considera que se puede emplear cualquier trihalogenuro de fósforo, es decir, X puede ser cloro, bromo, yodo o flúor. Sin embargo, se prefiere emplear aquellos trihalogenuros de fósforo en los cuales el halógeno es cloro, bromo o una mezcla de ellos. Son particularmente preferidos el tricloruro de fósforo y el tribromuro de fósforo.

El óxido de alcoholeno que se hace reaccionar con el trihalogenuro de fósforo de acuerdo con el procedimiento de la invención puede ser cualquier óxido de alcoholeno que tenga un anillo 1,2-epóxido. Son ilustrativos el óxido de etileno, el óxido de propileno, el óxido de butileno, el óxido de pentileno, la epíclorhidrina, el óxido de triclorobutileno, el óxido de hexileno, el óxido de octileno y semejantes. Por regla general estos óxidos contienen de 2 a 8, y preferiblemente de 2 a 4, átomos de carbono. El óxido de alcoholeno más preferido es el óxido de etileno que, cuando se hace reaccionar con trihalogenuro de fósforo de acuerdo con la invención, produce fosfito de tris(2-haloetilo).

Se puede emplear cualquier proporción molar adecuada entre el trihalogenuro de fósforo y el óxido de alcoholeno. Sin embargo, se prefiere emplear proporciones estequiométricas de los reactivos, es decir, alrededor de



3 moles de óxido de alcoholeno por cada mol de trihaloge-
nuro de fósforo. Esto es con el fin de efectuar la com-
pleta utilización o reacción del trihalogenuro de fósforo
y evitar la formación de subproductos indeseables. Sin
5 embargo, bajo condiciones apropiadas, puede ser deseable
en algunas aplicaciones emplear un ligero exceso este-
quiométrico o deficiencia de óxido de alcoholeno.

De acuerdo con la invención, la reacción se lle-
va a cabo en presencia de un líquido orgánico que sea
10 disolvente del trihalogenuro de fósforo y preferiblemente
también del óxido de alcoholeno. Se puede emplear cual-
quier disolvente tal que sea por otra parte inerte a la
mezcla reaccionante. Este incluye las extensas clases
15 de los disolventes de éteres y disolventes de ésteres así
como los disolventes hidrocarbonados que incluyen los hi-
drocarburos halogenados alifáticos y aromáticos. Disol-
ventes ilustrativos incluyen por ejemplo, los siguientes,
o mezclas de ellos:

20	dicloruro de etileno	bromuro de etilo
	dibromuro de etileno	clorobenceno
	cloroformo	bromobenceno
	bromoformo	cloruro de n-butilo
	cloruro de metileno	bromuro de n-butilo
25	benceno	cloruro de n-octilo



	tolueno	bromuro de n-octilo
	xileno	pentafluorobutano
	tetracloruro de carbono	tricloroetileno
5	1,1,2-tricloroetano	o-diclorobenceno
	m-diclorobenceno	p-diclorobenceno
	cloruro de bencilo	bromuro de bencilo
	1,1,1-tricloroetano	o-bromotolueno
	m-bromotolueno	p-bromotolueno
10	1,2-diclorobutano	1,4-diclorobutano
	2,3-diclorobutano	bromoanisol
	pentacloroetano	1,1,2,2,-tetracloroetano
	tetracloroetileno	

15 Los disolventes preferidos son los hidrocarburos alifáticos halogenados. Estos contienen por lo general de 1 a 12, y más preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono. Particularmente preferidos son los hidrocarburos alifáticos halogenados en los que el halógeno es cloro, bromo o una mezcla de ellos, y que no contienen otros sustituyentes en la molécula. Estos disolventes preferidos incluyen por ejemplo los siguientes o mezclas de ellos:

20

25



	dicloruro de etileno	bromuro de etilo
	dibromuro de etileno	cloruro de n-butilo
	tricloroetileno	cloroformo
	bromuro de n-butilo	tetracloruro de carbono
5	bromoformo	cloruro de n-octilo
	cloruro de metileno	bromuro de n-octilo

Se puede emplear cualquier proporción adecuada de disolvente, el efecto de dicha proporción es reducir la formación de fosfonatos subproductos de la reacción. Por lo general, sin embargo, se emplean desde alrededor de 25 a alrededor de 2000, y preferiblemente desde alrededor de 50 a alrededor de 1000, partes en peso por cada 100 partes de reactivos totales, es decir, trihalogenuro de fósforo y óxido de alcoholeno. En la realización más preferida de la invención, se emplean alrededor de 100 a 500 partes en peso de disolvente por cada 100 partes de reactivos totales.

La reacción se lleva a cabo a una temperatura que no exceda de alrededor de 45°C y preferiblemente que no exceda a la temperatura ambiente. Esto es con el fin de evitar que ocurran efectos secundarios de reacción indeseables. En las realizaciones más preferidas de la invención se emplea una temperatura que varía desde alrededor de 0 a alrededor de 15°C.



Se puede emplear cualquier orden conveniente en la mezcla de los reactivos y el disolvente. Sin embargo, se prefiere disolver inicialmente el trihalogenuro de fósforo en el disolvente. Si se emplea un catalizador, éste es luego añadido a la solución. Finalmente, se añade luego el óxido de alcoholeno gradualmente. El óxido de alcoholeno se puede emplear como tal o preferiblemente en forma de una solución de éste en el disolvente. Así, en su realización preferida, el procedimiento de la invención incluye las siguientes etapas.

La reacción del óxido de alcoholeno con el trihalogenuro de fósforo es generalmente instantánea dando como resultado la generación de una cantidad sustancial de calor. Por lo tanto la temperatura del medio de la reacción debe ser vigilada periódica o continuamente, y deben ser empleados frecuentemente medios de enfriamiento convencionales con el fin de mantener la temperatura dentro de los intervalos especificados más arriba. Se prefiere también generalmente excluir cualquier humedad del medio de reacción, tal como mediante el uso de una atmósfera de nitrógeno gaseoso.

Al completarse la reacción, el fosfito de tris (2-haloalcoholo) se recupera en forma de una solución del mismo en el disolvente que se puede luego eliminar mediante medios convencionales tales como evaporación. Además,



si se desea el producto de la reacción en una forma altamente purificada, se puede someter a operaciones de purificación adecuadas. Sin embargo, no son por lo general necesarios ni la purificación ni la eliminación del disolvente cuando el producto de fosfito se usa en la preparación de retardadores de llama de disfosfato de tetraquis (2-haloalcohol)alcoholeno.

De acuerdo con la realización preferida de la invención, la adición del óxido de alcoholeno, aunque se realice gradualmente o en forma de incrementos, se debe completar dentro de un tiempo tan corto como sea posible con tal de que la temperatura de la mezcla de reacción se pueda controlar o mantener dentro de los intervalos arriba especificados. Así la adición del óxido de alcoholeno se debe completar por lo general dentro de aproximadamente 5 horas y preferiblemente en un período de tiempo de alrededor de un minuto a alrededor de sesenta minutos. Se obtienen óptimos resultados completando la adición de óxido de alcoholeno en aproximadamente de 2 a 30 minutos. Así, de acuerdo con su realización preferida, el procedimiento mejorado de la invención comprende las siguientes etapas:

- a) disolver trihalogenuro de fósforo en un disolvente orgánico inerte,
- b) a una temperatura que no exceda de alrededor



de 45°C, hacer reaccionar el trihalogenuro de fósforo con un óxido de alcoholeno añadiendo éste a la solución de trihalogenuro de fósforo en forma de incrementos durante un período de tiempo que no exceda de alrededor de 5 horas, y

c) recuperar el producto de fosfito de tris(2-haloalcoholo) en forma de solución en, ó mezcla del mismo con el disolvente.

El producto del procedimiento de la invención es de utilidad como un aditivo retardador de llama. Es de particular utilidad en un procedimiento en dos etapas para la preparación de poliésteres de fosfato halogenado retardadores de llama. Así el fosfito de tris(2-haloalcoholo) obtenido de acuerdo con la invención se puede hacer reaccionar con un halógeno gaseoso para formar fosforohalohidato de bis(2-haloalcoholo), y éste a su vez se puede hacer reaccionar luego con un alcohol-glicol para producir difosfato de tetraquis(2-haloalcohol)alcoholeno. El último compuesto es un aditivo retardador de llama altamente efectivo para usar en espuma de poliuretano. Una descripción detallada de la utilidad del difosfato de tetraquis (2-haloalcohol)alcoholeno para preparar espuma de poliuretano retardadora de llama se proporciona en la solicitud de patente de EE.UU. Serie Nº 8040 presentada el 2 de febrero de 1970, cuya descripción total se incorpora aquí



como referencia.

Llevando a cabo la reacción del trihalogenuro de fósforo y el óxido de alcoholeno en presencia de un disolvente de acuerdo con la invención, la proporción de subproductos de fosfonato formados se reducirá sustancialmente, es decir, usualmente hasta una proporción en un intervalo menor de aproximadamente el 5%, y, de acuerdo con las realizaciones preferidas de la invención menor de aproximadamente el 4%, en peso del principal producto de reacción de fosfito. A estos bajos niveles, las impurezas del fosfonato tendrán un efecto de detrimento mínimo o no detectable cuando el fosfito de tris(2-haloalcoholo), o un derivado de él, se emplee como aditivo retardador de llama en la espuma de poliuretano. Así se eliminará una etapa costosa y molesta para separar o reducir las impurezas de fosfonato.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención. En estos ejemplos todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se especifique de otra manera.

EJEMPLO 1

En un recipiente de reacción equipado con un termómetro, una camisa de refrigeración, y un agitador, se disolvieron 134,4 gramos (1 mol) de tricloruro de



fósforo en 275 gramos de dicloruro de etileno. Mientras se mantenía el contenido del recipiente de la reacción a una temperatura de 10 a 15°C, se añadió una solución de 132 gramos (3 moles) de óxido de etileno en 264 gramos de dicloruro de etileno, gradualmente, durante un período de 25 minutos. La reacción se completó en unos pocos minutos después de que se había añadido todo el óxido de alcoholeno. El producto de la reacción, que consiste de una solución de fosfito de tris(2-cloroetilo) en dicloruro de etileno, se sacó del recipiente de la reacción. Una parte de él se sometió a análisis mediante resonancia magnética nuclear (RMN), y se encontró que contenía 1,4% de impurezas de fosfonato.

15 EJEMPLO 2

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que (1) el tricloruro de fósforo se disolvió en 550 gramos de dicloruro de etileno, (2) el óxido de etileno se usó tal cual en lugar de en solución y (3) el tiempo de adición del óxido de etileno fue de 30 minutos. El producto, analizado mediante RMN se encontró que contenía menos del 1% de fosfonato.

EJEMPLO 3

25 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 con la



excepción de que en lugar del dicloruro de etileno, se utilizó tetracloruro de carbono como disolvente. El producto de la reacción, por análisis de RMN, se encontró que contenía 1,5% de fosfonato.

5

EJEMPLO 4

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 con las modificaciones siguientes: (1) la cantidad de dicloruro de etileno usado para disolver el tricloruro de fósforo fue de 67 gramos, (2) la cantidad de dicloruro de etileno usado para disolver el óxido de etileno fue de 66 gramos, y (3) la adición de la solución de óxido de etileno se terminó en 45 minutos. En el análisis de RMN del producto de la reacción se encontró que contenía 2,3% de impurezas de fosfonato.

10
15

EJEMPLO 5

Otra vez se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que el tiempo de adición del óxido de alcoholeno se terminó en un período de 50 minutos. El análisis de RMN del producto de la reacción mostró un contenido de fosfonato de menos del 1%.

20

EJEMPLO 6

25

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 con



la excepción de que se usaron 550 gramos de dicloruro de etileno para disolver el tricloruro de fósforo, y la adición de óxido de alcoholeno se hizo durante un período de 5 horas. El análisis RMN del producto de la reacción dió un contenido de 4% de fosfonato.

ENSAYO COMPARATIVO

En este Ensayo Comparativo, se siguió el procedimiento general del Ejemplo 6 con dos excepciones:

(1) se usaron el tricloruro de fósforo y el óxido de etileno como tales de modo que la reacción se llevó a cabo en ausencia de disolvente, y (2) la adición del óxido de etileno se hizo durante un período de seis horas. El producto de la reacción, por análisis de RMN tuvo un contenido mínimo de fosfonato de 5%. Esto ilustra el aumento en fosfonato cuando la reacción de etoxilación se realiza fuera del criterio de la invención.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 25 de Agosto de 1972 con el nº 283.973, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

21-8-73



5

REIVINDICACIONES

10 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 que se recogen en las reivindicaciones siguiente:

15 1ª.- Un procedimiento mejorado para la preparación de un fosfito de tris(2-haloalcoholo) mediante la reacción de un trihalogenuro de fósforo, en el cual el halógeno se selecciona de entre el cloro, bromo y una mezcla de ellos, con un óxido de alcoholeno, que tiene un anillo 1,2-epóxido, cuya mejora comprende llevar a cabo dicha reacción en presencia de dicloruro de etileno.

20

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el cual dicho óxido de alcoholeno tiene de 1 a 4 átomos de carbono y dicho trihalogenuro de fósforo es tricloruro de fósforo o tribromuro de fósforo.

25 3ª.- El procedimiento de la reivindicación

11.9.73



1ª en el cual dicha reacción se lleva a cabo disol-
viendo dicho trihalogenuro de fósforo en dicho disol-
vente y añadiendo luego dicho óxido de alcoholeno a
él gradualmente.

5 4ª.- El procedimiento de la reivindicación
3ª en el cual dicha adición de óxido de alcoholeno es
completada en un período de tiempo que no exceda de
alrededor de cinco horas.

10 5ª.- El procedimiento de la reivindicación
4ª en el cual dicho óxido de alcoholeno tiene de 1 a
4 átomos de carbono y dicho trihalogenuro de fósforo
es tricloruro de fósforo o tribromuro de fósforo.

15 6ª.- El procedimiento de la reivindicación
5ª en el cual se emplean alrededor de 3 moles de di-
cho óxido de alcoholeno por cada mol de dicho tricloro-
ruro de fósforo.

7ª.- El procedimiento de la reivindicación
6ª en el cual dicho período de tiempo está entre al-
rededor de un minuto y alrededor de sesenta minutos.

20 8ª.- El procedimiento de la reivindicación
7ª en el cual dicho disolvente se emplea en una pro-
porción total de alrededor de 50 a alrededor de 1000
partes en peso por cada 100 partes en peso por cada
100 partes del peso combinado de dicho trihalogenuro
25 de fósforo y dicho óxido de alcoholeno.



