

418152



P.- 54.844

Case D-283.974-C

Int. Cl.:

C07F

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: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA PREPARAR UN FOS

FITO DE TRIS(2-HALOALCOHILO)

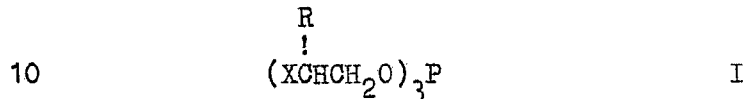
(Clase Internacional C07f)

26.8.73

- 1 -



La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para preparar fosfitos de tris(2-haloalcoholo). Más en particular, la invención se refiere a nuevos catalizadores para la reacción de trihaluro de fósforo con un óxido de alcoholeno para formar fosfitos de tris(2-haloalcoholo), que se representan por la siguiente fórmula I:



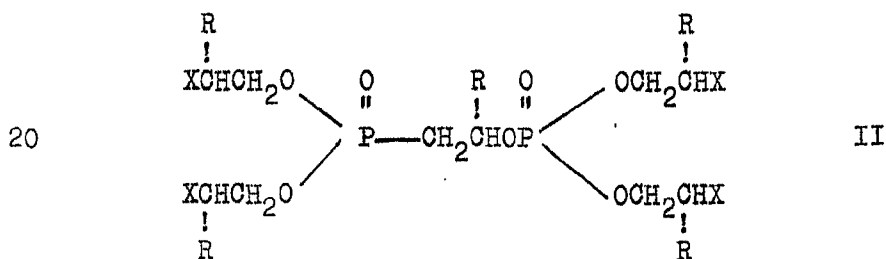
donde X es halógeno y R es hidrógeno o un radical alcoholo.

Estos fosfitos de tris(2-haloalcoholo) son útiles como aditivos retardadores de llama. Además, tienen particular utilidad como compuestos químicos intermedios en la preparación de ésteres de fósforo halogenados muy retardadores de llama. Por ejemplo, un grupo muy eficaz de aditivos retardadores de llama son los difosfatos de tetraquis(2-haloalcohol)alcoholeno. Estos pueden ser preparados haciendo reaccionar un alcoholen-glicol con fosforohalidato de bis(2-haloalcoholo), siendo preparado este último, a su vez, haciendo reaccionar un fosfito de tris(2-haloalcoholo) de la anterior fórmula I con un halógeno.



Es conocida en la técnica la preparación de fosfitos de tris(2-haloalcohilo) haciendo reaccionar catalíticamente un trihaluro de fósforo con un óxido de alcoholeno. Debido a la naturaleza muy exotérmica de la reacción, ordinariamente ha de ser efectuada a bajas temperaturas muy controladas, para impedir la aparición de efectos secundarios indeseables tales como la formación de cantidades sustanciales de subproductos indeseables.

También se ha hallado, según la invención, que los fosfitos de tris(2-haloalcohilo) que son producidos por reacciones de la técnica anterior contienen casi invariablemente impurezas de fosfonato, como subproductos de reacción. Se ha hallado que estos fosfonatos tienen la siguiente estructura molecular:



donde X y R tienen el significado antes indicado. Sin pretender limitarse a la teoría siguiente, se cree



que esta impureza de fosfonato es resultado de la copulación de dos moléculas de fosfito en el curso de la reacción del trihaluro de fósforo con el óxido de alcohílico.

5 Como impurezas, estos subproductos de fosfonato son difíciles, si no imposibles, de separar del producto principal de la reacción, fosfito de tris(2-haloalcohilo). Así, usualmente son arrastrados como impurezas en reacciones subsiguientes que implican al fosfito. El resultado final es que la impureza de fosfonato en los fosfitos se convierte eventualmente en impureza en los ésteres de fósforo halogenados retardadores de llama que se derivan de estos fosfitos. Tales impurezas son muy indeseables, particularmente si
10 el material retardador de llama ha de ser usado como aditivo en espuma de poliuretano, ya que se ha hallado, según la invención, que la presencia de estas impurezas de fosfonato tiene un efecto perjudicial sobre las propiedades físicas de la espuma. Por ejemplo, se
15 ha hallado que estos fosfonatos son perjudiciales para las propiedades de envejecimiento térmico en seco de la espuma.

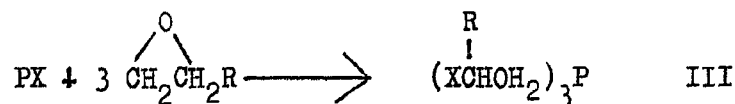
20 Se ha descubierto ahora que se puede eliminar la formación de subproductos de fosfonato en la preparación de fosfitos de tris(2-haloalcohilo). Ello
25



se consigue, según el procedimiento de la invención, efectuando la reacción del trihaluro de fósforo con un óxido de alcoholeno en presencia de un grupo selecto de catalizadores, concretamente un halodrato de amina terciaria, un haluro de tetra-alcoholil-amonio cuaternario, o una mezcla de ellos. El uso de tales catalizadores, junto con la eliminación de la formación de sub-productos de fosfonato, tiene la ventaja adicional de promover una reacción suave y relativamente rápida que está sustancialmente exenta de los inconvenientes de la técnica anterior.

Más en detalle, la reacción a que corresponde la presente invención puede ser representada por la ecuación III siguiente:

15



20 donde X y R tienen el significado antes indicado.

Para efectuar esta reacción se considera que se pueda usar cualquier trihaluro de fósforo, es decir, X puede ser cloro, bromo, yodo o flúor. Sin embargo, se prefiere emplear aquellos trihaluros de fósforo en los que el halógeno es cloro, bromo o una mezcla de

26.8.73



ellos. Son particularmente preferidos el tricloruro de fósforo y tribromuro de fósforo.

El óxido de alcoholeno que se hace reaccionar con el trihaluro de fósforo según el procedimiento de la invención puede ser cualquier óxido de alcoholeno que tenga un anillo 1,2-epóxido. Son ilustrativos el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno, epiclorhidrina, óxido de triclorobutileno, óxido de hexileno, óxido de octileno y similares. Usualmente, 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, el cual, cuando se le hace reaccionar con trihaluro de fósforo según la invención, produce fosfito de tris(2-haloetilo).

Se puede emplear cualquier proporción molar adecuada entre trihaluro de fósforo y óxido de alcoholeno. Sin embargo, se prefiere emplear proporciones estequiométricas de reaccionantes, es decir, aproximadamente 3 moles de óxido de alcoholeno por cada mol de trihaluro de fósforo. Esto es con el fin de efectuar la completa utilización o reacción del trihaluro de fósforo, y evitar la formación de subproductos indeseables. De todas formas, bajo condiciones apropiadas, en algunas aplicaciones puede ser deseable un ligero

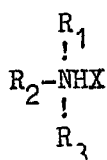


exceso estequiométrico de óxido de alcoholeno.

La reacción de la invención se efectúa en presencia de un catalizador elegido del grupo que consta de un halohidrato de amina terciaria, un haluro de tetra-alcohol-amonio cuaternario, y una mezcla de ellos. Se prefiere el uso de un catalizador de halohidrato de amina terciaria.

Según la invención, cualquier halohidrato de amina terciaria puede ser empleado para catalizar la reacción de trihaluro de fósforo con óxido de alcoholeno. En otras palabras, las únicas características críticas de tal catalizador son que contenga un nitrógeno terciario y un halógeno. Así, la amina terciaria puede ser un halohidrato de amina terciaria heterocíclica tal como clorhidrato de N-metil-morfolina, un halohidrato de amina terciaria heteroaromática tal como clorhidrato de piridina, o un compuesto representado por la siguiente fórmula IV:

20



IV

donde cada uno de R_1 , R_2 y R_3 es independientemente un radical hidrocarburo, y X es un halógeno, preferi-

26.8.73



blemente cloro, bromo o yodo.

Como se ha indicado antes, en la práctica de la invención se puede emplear una amplia variedad de halohidratos de amina terciaria. Así, el radical hidrocarbonado representado por R_1 , R_2 y R_3 en la fórmula IV puede ser, por ejemplo, cualquiera de los radicales siguientes:

- un radical alifático,
- un radical cicloalifático,
- 10 un radical alifático monoolefínico,
- un radical alifático diolefínico,
- un radical aromático, o
- un radical alifático-aromático.

Se pueden emplear según la invención halohidratos de amina terciaria de fórmula IV en los que cada uno de R_1 , R_2 y R_3 es, independientemente, cualquiera de tales radicales antes enumerados. Así, ninguno de los anteriores radicales está limitado respecto al número de átomos de carbono en él. Sin embargo, los radicales alifáticos, cicloalifáticos, alifáticos monoolefínicos y alifáticos diolefínicos contienen usualmente 1-12, y preferiblemente 1-8, átomos de carbono; el radical aromático contiene usualmente 6-14, y preferiblemente 6-10, átomos de carbono; y el radical alifático-aromático contiene usualmente 7-22, y preferi-



blemente 7-14, átomos de carbono.

Además, cada uno de los radicales unidos al nitrógeno terciario en los catalizadores de la invención puede estar sustituido, así como sin sustituir, con uno o más cualesquiera de una variedad de sustituyentes. Entre los sustituyentes ilustrativos se incluyen, por ejemplo, el halógeno, nitro, alcoxi, carbaloxi, carboxilo, carbonilo, etc.

Sin embargo, en las realizaciones más preferidas de la invención, se emplean aquellos halohidratos de amina terciaria en los que todos los radicales unidos al nitrógeno terciario están sin sustituir, es decir, contienen sólo átomos de carbono e hidrógeno. También se prefiere en particular emplear aquellos halohidratos de amina terciaria en los que el halógeno es cloro o bromo.

Son ilustrativos de los radicales alifáticos representados por cada uno de R_1 , R_2 y R_3 en la fórmula IV, radicales que pueden estar sustituidos o sin sustituir, el metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, isopentilo, hexilo, heptilo, octilo, dodecilo y similares.

Son ilustrativos de los radicales cicloalifáticos representados por cada uno de R_1 , R_2 y R_3 en la fórmula IV, los cuales radicales pueden contener



uno o más sustituyentes, el ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo y similares.

5 Son ilustrativos de los radicales alifáticos monoolefínicos representados por cada uno de R_1 , R_2 y R_3 en la fórmula IV, los cuales radicales pueden contener uno o más sustituyentes, el vinilo, propenilo, butenilo, pentenilo, etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, y similares.

10 Son ilustrativos de los radicales alifáticos diolefínicos representados por cada uno de R_1 , R_2 y R_3 en la fórmula IV, los cuales radicales pueden estar sustituidos o sin sustituir, el 1,3-butadienilo, 1,2-butadienilo, 1,5-hexadienilo, 1,11-dodecadienilo y similares.

15 Son ilustrativos de los radicales aromáticos representados por cada uno de R_1 , R_2 y R_3 en la fórmula IV, los cuales radicales pueden estar sustituidos o sin sustituir, el fenilo, naftilo, antrilo, fenantrilo y similares.

20 Son ilustrativos de los radicales alifático-aromáticos representados por cada uno de R_1 , R_2 y R_3 en la fórmula IV, los cuales radicales pueden estar sustituidos o sin sustituir, el tolilo, xitilo, 1,2,3-trimetilfenilo, 1,2-dietilfenilo, 1,2,3-tripropilfenilo, 9-metilantrilo, isobutilfenilo, t-butilfenilo,

25



t-octilfenilo, nonilfenilo y similares.

Entre los halohidratos de amina terciaria ilustrativos empleados según la invención se incluyen los siguientes:

- 5 los halohidratos de piridina
- los halohidratos de trimetilamina
- los halohidratos de trietilamina
- los halohidratos de 2, 3 y 4-picolina
- los halohidratos de tributilamina
- 10 los halohidratos de N-metilmorfolina
- los halohidratos de trioctilamina
- los halohidratos de tridodecilamina
- los halohidratos de N,N-dimetilanilina
- los halohidratos de N,N-dietilanilina
- 15 los halohidratos de quinoleína
- los halohidratos de isoquinoleína
- los halohidratos de quinuclidina
- los halohidratos de N-alcohol-N-metilanilina
- los halohidratos de N-bencil-N-etilanilina
- 20 los halohidratos de N-bencil-N-etil-m-toluidina
- los halohidratos de 3-cloro-N,N-dietilanilina
- los halohidratos de 2-cloro-N,N-dietil-4-nitroanilina
- los halohidratos de 3-cloro-N,N-dimetilanilina
- los halohidratos de N-(2-cloroetil)-N-(2-metoxietil)-
- 25 -bencilamina



- los halohidratos de N-(2-cloroetil)-N-metilbencilamina
los halohidratos de N-(3-cloropropil)-N-metilbencilamina
los halohidratos de N,N-dibencil anilina
los halohidratos de N,N-dietil-p-anisidina
5 los halohidratos de N,N-dietilciclohexilamina
los halohidratos de N-(2-cloroetil)-diisopropilamina
los halohidratos de N,N-diisopropiletilamina
los halohidratos de dietil-acetal de dimetilaminoacetal
dehído
10 los halohidratos de dimetilamino-acetona
los halohidratos de p-dimetilaminobenzaldehído
los halohidratos de ácido 2, 3 y 4-dimetilaminobenzoico
los halohidratos de 4-dimetilbenzoína
los halohidratos de 4-(dimetilamino)-benzonitrilo
15 los halohidratos de 4-dimetilaminocinnamaldehído
los halohidratos de 2-dimetilaminociclohexanona
los halohidratos de ácido 4-dimetilamino-3,5-dinitro-
benzoico
los halohidratos de 3-dimetilamino-1,2-difenil-2-pro-
20 pen-1-ona
los halohidratos de cloruro de 2-dimetilaminoisopropilo
los halohidratos de 4-dimetilamino-2-metilazobenceno
los halohidratos de N,N-dimetilaminoetilferroceno
los halohidratos de 3-(N,N-dimetilaminometil)-2-norbor-
25 nanona

31 AG



- los halohidratos de 3-dimetilamino-1-fenil-2-propen--
-l-ona
- los halohidratos de 1-dimetilamino-2-propino
- los halohidratos de N,N-dimetilbencilamina
- 5 los halohidratos de N,N-dimetil-2,4-dinitroestirilamina
- los halohidratos de N,N-dimetil-3-nitroanilina
- los halohidratos de N,N-dimetil-4-nitrosoanilina
- los halohidratos de N,N-dimetil-1-fenilciclohexilamina
- los halohidratos de N,N-dimetil-p-toluidina
- 10 los halohidratos de 2,2'-oxibis-(N,N-dimetiiletilamina)
- los halohidratos de N,N,N',N'-tetraetiletildiamina
- los halohidratos de tribencilamina
- los halohidratos de tripropargilamina
- la tris-(2-cloroetil)-amina
- 15 los halohidratos de N,N,N',N'-tetrametilbencidina
- los halohidratos de N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina
- los halohidratos de N,N,N',N'-tetrametil-2-buten-1,4-diamina
- 20 los halohidratos de N,N,N',N'-tetrametil-2-butino-1,4-diamina
- los halohidratos de 3-acetoxipiridina
- los halohidratos de 2-acetilpiridina
- los halohidratos de 3-acetilpiridina
- 25 los halohidratos de 4-acetilpiridina



- los halohidratos de 2-benzoílpiridina
- los halohidratos de 3-benzoílpiridina
- los halohidratos de 4-benzoílpiridina
- los halohidratos de 2-bencilpiridina
- 5 los halohidratos de 4-bencilpiridina
- los halohidratos de bencil 2-piridilcetona
- los halohidratos de 1,2-bis-(2-piridil)-etileno
- los halohidratos de 1,2-bis-(4-piridil)-etileno
- los halohidratos de 2,3-bis-(2-piridil)-quinoxalina
- 10 los halohidratos de 2,5-bis-(4-piridil)-1,3,4-tiadiazol
- los halohidratos de 2-bromopiridina
- los halohidratos de 3-bromopiridina
- los halohidratos de 4-bromopiridina
- 15 los halohidratos de 4-terc-butilpiridina
- los halohidratos de 2-(p-clorobenzoíl)-piridina
- los halohidratos de 4-(p-clorobenzoíl)-piridina
- los halohidratos de 4-(p-clorobencil)-piridina
- los halohidratos de 2-cloro-6-etoxipiridina
- 20 los halohidratos de N-(2-cloroetil)-piperidina
- los halohidratos de 3-cloro-N-etilpiperidina
- los halohidratos de 2-cloro-6-metoxi-3-nitropiridina
- los halohidratos de 4-cloro-N-metilpiperidina
- los halohidratos de 2-cloro-3-nitropiridina
- 25 la 2-cloro-5-nitropiridina



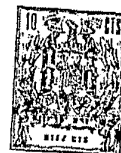
- los halohidratos de 2-cloro-4-picolina
- los halohidratos de 6-cloro-2-picolina
- los halohidratos de 2-cloropiridina
- los halohidratos de 3-cloropiridina
- 5 los halohidratos de 4-cloropiridina
- los halohidratos de 2,3,6-colidina
- los halohidratos de colidina
- los halohidratos de conirina
- los halohidratos de 2-ciano-6-metilpiridina
- 10 los halohidratos de 3-ciano-5-metilpiridina
- los halohidratos de 4-ciano-4-fenilpiperidina
- los halohidratos de 2-cianopiridina
- los halohidratos de 3-cianopiridina
- los halohidratos de 4-cianopiridina
- 15 los halohidratos de 2,6-diacetilpiridina
- los halohidratos de 2,5-dibromopiridina
- los halohidratos de 3,5-dibromopiridina
- los halohidratos de 2,3-dicloropiridina
- los halohidratos de 3,5-dicloropiridina
- 20 los halohidratos de 2,6-dimetil-3,5-piridinocarboxilato de dietilo
- los halohidratos de N,N-dietilnicotinamida
- los halohidratos de N,N-dietilnipecotamida
- los halohidratos de 2,6-dimetoxipiridina
- 25 los halohidratos de 2-dimetilamino-5-nitropiridina



- los halohidratos de 2-dimetilaminopiridina
los halohidratos de 4-dimetilaminopiridina
los halohidratos de 6,7-dimetil-2,3-di-(2-piridil)-
-quinoxalina
- 5 los halohidratos de N,N-dimetilnicotinamida
los halohidratos de 2,6-dimetilpiperidina
los halohidratos de 3-(2,4-dinitrofenoxi)-piridina
los halohidratos de difenil-2-piridilmetano
los halohidratos de difenil-3-piridilmetano
- 10 los halohidratos de difenil-4-piridilmetano
los halohidratos de 2,2'-dipiridilamina
los halohidratos de di-2-piridilcetona
los halohidratos de 3-etoxi-2-nitropiridina
los halohidratos de 2-etoxipiridina
- 15 los halohidratos de isonicotinato de etilo
los halohidratos de isonipecotato de etilo
los halohidratos de 4-etil-3-metilpiridina
los halohidratos de 5-etil-2-metilpiridina
los halohidratos de 6-metil-3-piridiloxiacetato de etilo
- 20 los halohidratos de N-etilnicotinamida
los halohidratos de nicotinato de etilo
los halohidratos de picolinato de etilo
los halohidratos de 2-etilpiridina
los halohidratos de 3-etilpiridina
- 25 los halohidratos de 4-etilpiridina



- los halohidratos de 2-piridilacetato de etilo
- los halohidratos de 3-piridilacetato de etilo
- los halohidratos de 2-fluoropiridina
- los halohidratos de 3-yodopiridina
- 5 los halohidratos de 2,4-lutidina
- los halohidratos de 2,6-lutidina
- los halohidratos de 3,4-lutidina
- los halohidratos de 3,5-lutidina
- los halohidratos de 2-(β -metoxietil)-piridina
- 10 los halohidratos de 2-metoxi-3-nitropiridina
- los halohidratos de 2-metoxi-5-nitropiridina
- los halohidratos de 2-metoxipiridina
- los halohidratos de isonicotinato de metilo
- los halohidratos de N-metilnicotinamida
- 15 los halohidratos de nicotinato de metilo
- los halohidratos de N-metil-4-fenil-1,2,3,6-tetrahidro-
piridina
- los halohidratos de N-metilpiperidina
- los halohidratos de 1-metil-4-piperidona
- 20 los halohidratos de 6-metil-2-piridincarboxialdehido
- los halohidratos de 2-piridilacetato de metilo
- los halohidratos de yoduro de 1-metil-2-estirilpiridinio
- los halohidratos de 2-metil-5-vinilpiridina
- los halohidratos de 2-(morfolinometil)-piridina
- 25 los halohidratos de 2-morfolino-5-nitropiridina



- los halohidratos de nicotinamida
- los halohidratos de ácido nicotínico
- los halohidratos de nipecotamida
- los halohidratos de 4-(p-nitrobencil)-piridina
- 5 los halohidratos de 3-pentiloxipiridina
- los halohidratos de 4-(3-fenilpropil)-piridina
- los halohidratos de 2-fenilpiridina
- los halohidratos de 4-fenilpiridina
- los halohidratos de ácido picolínico
- 10 los halohidratos de cloruro de 2-picolilo
- los halohidratos de cloruro de 3-picolilo
- los halohidratos de cloruro de 4-picolilo
- los halohidratos de 2-piridincarboxialdehido
- los halohidratos de 3-piridincarboxialdehido
- 15 los halohidratos de 4-piridincarboxialdehido
- los halohidratos de ácido 2,3-piridindicarboxílico
- los halohidratos de ácido 2,4-piridindicarboxílico
- los halohidratos de ácido 2,5-piridindicarboxílico
- los halohidratos de ácido 2,6-piridindicarboxílico
- 20 los halohidratos de ácido 3,4-piridindicarboxílico
- los halohidratos de ácido 3,5-piridindicarboxílico
- los halohidratos de anhídrido 2,3-piridindicarboxílico
- los halohidratos de ácido 2-piridilacético
- los halohidratos de ácido 3-piridilacético
- 25 los halohidratos de ácido 4-piridilacético



- los halohidratos de 3-piridilacetoni-trilo
- los halohidratos de β -(3-piridil)-acrílico
- los halohidratos de 2-estilbazol
- los halohidratos de 2-vinilpiridina
- 5 los halohidratos de 4-vinilpiridina

Entre los halohidratos de amina terciaria particularmente preferidos para su uso según la invención se incluyen los siguientes:

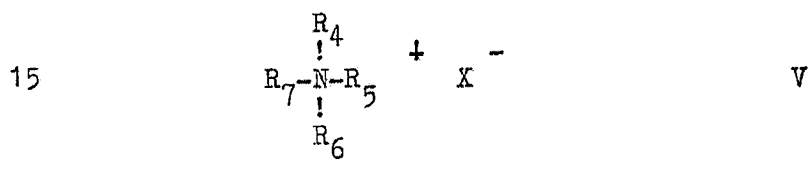
- clorhidrato y bromhidrato de piridina
- 10 clorhidrato y bromhidrato de trimetilamina
- clorhidrato y bromhidrato de trietilamina
- clorhidrato y bromhidrato de picolina
- clorhidrato y bromhidrato de N-metilpiperidina
- clorhidrato y bromhidrato de tributilamina
- 15 clorhidrato y bromhidrato de N-metilpiperidina
- clorhidrato y bromhidrato de N-metilmorfolina
- clorhidrato y bromhidrato de trioctilamina
- clorhidrato y bromhidrato de tridodecilamina
- clorhidrato y bromhidrato de N,N-dimetilanilina
- 20 clorhidrato y bromhidrato de quinoleína
- clorhidrato y bromhidrato de isoquinoleína
- clorhidrato y bromhidrato de quinuclidina

Está dentro del ámbito de la invención el uso del catalizador de halohidrato de amina terciaria
25 como compuesto previamente formado, o la generación



de tal compuesto in situ en el medio de reacción. Por ejemplo, en el caso del clorhidrato de piridina, éste puede ser añadido como tal o puede ser generado in situ por adición de piridina y etilenclorhidrina al medio de reacción.

Como se ha indicado antes, la reacción de trihaluro de fósforo con un óxido de alcoholeno se efectúa, según la invención, en presencia de un halohidrato de amina terciaria, un haluro de tetra-alcoholil-amonio cuaternario, o una mezcla de ellos. El haluro de tetra-alcoholil-amonio cuaternario puede ser cualquier compuesto representado por la siguiente fórmula V:



donde cada uno de R_4 , R_5 , R_6 y R_7 es independientemente un radical alcoholilo sustituido o sin sustituir, y X es un halógeno, preferiblemente cloro, bromo o yodo.

Son ilustrativos de los radicales representados por cada uno de R_4 , R_5 , R_6 y R_7 en la fórmula V el metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, dodecilo y similares. Estos radicales pueden estar sustituidos con uno o más



sustituyentes, según se ha descrito antes en relación con los sustituyentes de los radicales R_1 , R_2 y R_3 de la fórmula IV.

5 Los haluros de tetra-alcohol amonio cuaternario particularmente preferidos para uso según la invención son aquellos en los que el halógeno es cloro o bromo y todos los radicales alcoholo son radicales no sustituidos que tienen 1-12 átomos de carbonc.

10 Los siguientes son ilustrativos de los catalizadores de haluro de tetra-alcohol amonio cuaternario de la invención:

- los haluros de tetrametilamonio
- los haluros de tetrapropilamonio
- los haluros de aliltriethylamonio
- 15 los haluros de aliltrimetilamonio
- los haluros de N-benciltrimetilamonio
- los haluros de 2-bromoetil-trimetilamonio
- los haluros de dibencildimetilamonio
- los haluros de 2,2-dietoxietiltrimetilamonio
- 20 los haluros de tetraetilamonio
- los haluros de tetrabutilamonio
- los haluros de dietildimetilamonio
- los haluros de metil-triethylamonio

25 En el procedimiento de la invención se pueden emplear diversos otros haluros de tetra-alcohol-



-amonio, incluyendo, por ejemplo, los expuestos en la patente de los EE.UU. 3.377.382, expedida a L.F. Elmquist el 9 de abril de 1968.

5 La reacción del trihaluro de fósforo con un óxido de alcoholeno se efectúa en presencia de cualquier proporción adecuada de los catalizadores de la invención, es decir, cualquier proporción que sea eficaz para favorecer la reacción. Sin embargo, usualmente, se emplean proporciones catalíticas tales como de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 6%, y de preferencia 10 de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 2%, en peso, basado en el peso del reaccionante trihaluro de fósforo que se emplee.

15 Aunque se puede efectuar la reacción en ausencia de medio disolvente, generalmente se prefiere emplear un disolvente, en la medida en que ello ayude a disolver el catalizador en el sistema de reacción, proporcionando así una utilización más eficaz del catalizador. Además, la presencia de un disolvente ayuda 20 a disipar el calor localizado que se genera en el curso de la reacción, la cual, como se ha indicado antes, es exotérmica. Para este fin se puede emplear cualquier líquido orgánico inerte que sea disolvente de tanto el catalizador como el trihaluro de fósforo, tal como 25 dicloruro de etileno. También se prefiere generalmente



excluir humedad del medio de reacción, tal como usando una capa protectora de nitrógeno gaseoso.

Se puede emplear cualquier orden conveniente para mezclar los reactivos y el catalizador. Por ejemplo, todos los reactivos, el disolvente si se usa, y los catalizadores pueden ser añadidos simultáneamente a un reactor, y luego se puede agitar el contenido del reactor y hacer que reaccione a la temperatura deseada hasta que la reacción haya alcanzado el grado de terminación deseado. Se prefiere este método cuando se efectúa la reacción de forma continua; sin embargo, en una reacción discontinua se prefiere añadir primero al reactor el trihaluro de fósforo, como tal o disuelto en un disolvente, y el catalizador. Luego se mezclan éstos entre sí, y finalmente el óxido de alcoholeno, que también puede estar disuelto en un disolvente, es añadido en incrementos durante un cierto periodo de tiempo.

Para la utilización más eficaz de los catalizadores de la invención, usualmente es deseable que el catalizador se disuelva en el medio de reacción. Sin embargo, en el caso del catalizador de halohidrato de amina terciaria, la completa disolución al principio de la reacción no es necesaria, ya que se ha hallado generalmente que a medida que avanza la reacción la



formación del fosfito producto favorece la completa di
solución del catalizador en la mezcla reactiva.

Después de haber puesto los reactivos y el
catalizador en el reactor, la reacción transcurre usual
5 mente de forma espontánea, aunque se puede usar calen
tamiento inicial de los reactivos. Durante el curso
de la reacción, la mezcla de reacción puede ser mante
nida a cualquier temperatura o intervalo de temperatu
ras adecuado en el que la reacción pueda transcurrir
10 hasta su terminación. Usualmente se emplea una tempera
tura de reacción de aproximadamente -10 a aproximada
mente 150°C , y de preferencia aproximadamente $0-130^{\circ}\text{C}$.
Se obtienen las condiciones de reacción óptimas a
una temperatura comprendida entre aproximadamente 40°C
15 y aproximadamente 115°C . Se puede emplear adecuadamen
te un enfriamiento usual para mantener la mezcla de
reacción a la temperatura deseada; o bien, según la
realización más preferida de la invención, la reacción
se efectúa bajo condiciones de reflujo, permitiendo
20 así un control adecuado de la temperatura dentro del
intervalo antes especificado de aproximadamente $40-$
 115°C . En vista de la muy eficaz actividad catalítica
del catalizador de la invención, sin embargo, no es usual
mente necesario un control exacto de la temperatura de
25 reacción. Por ejemplo, siempre que la temperatura sea



mantenida dentro de los intervalos preferidos antes especificados, la reacción transcurrirá usualmente de forma bastante rápida, es decir, con un mínimo tiempo de permanencia o de inducción, y sustancialmente sin
5 formación de subproductos indeseables y sin aparición de efectos secundarios indeseables.

Una vez completada la reacción, que normalmente requiere cualquier tiempo entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 12 horas, el fosfito de
10 tris(2-haloalcoholo) es recuperado como único o principal producto de reacción. Si la reacción se efectúa en un medio disolvente, el producto fosfito de tris(2-haloalcoholo) estará en forma de solución del mismo en el disolvente, y éste puede ser eliminado por medios usuales, tales como evaporación. Además, si se desea el producto de reacción en forma muy purificada, puede ser sometido a operaciones de purificación adecuadas. Sin embargo, ni la purificación ni la eliminación del disolvente son necesarias cuando el fosfito
15 producto ha de ser usado en la preparación de retardadores de llama de difosfato de tetraquis(2-haloalcoholo)-alcoholeno.

El producto del procedimiento de la invención tiene particular utilidad en un procedimiento en dos
25 etapas para preparar poliésteres de fosfato halogena-



dos retardadores de llama. Así, se puede hacer reaccio
nar con un halógeno gaseoso el fosfito de tris(2-halo
alcoholo) obtenido según la invención, tal como en so
lución, para formar fosforohalidato de bis(2-haloalco
5 hilo), y luego se puede hacer reaccionar éste, a su
vez, con un alcoholen-glicol, para producir difosfato
de tetraquis(2-haloalcohol)-alcoholeno. Este último
compuesto es un aditivo retardador de llama muy eficaz
para uso en espuma de poliuretano. Se presenta una des
10 cripción detallada de la utilidad del difosfato de te
traquis(2-haloalcohol)-alcoholeno para preparar espuma
de poliuretano retardadora de llama en la solicitud de
patente pendiente, de los EE.UU., serie nº 8.040, pre
sentada en 2 de febrero de 1970, toda la exposición de
15 la cual se incorpora aquí por referencia. Utilizando
los catalizadores de la invención para catalizar la re
acción de trihaluro de fósforo con un óxido de alcoh
leno, se obtiene como producto un fosfito de tris(2-
-haloalcoholo) que está sustancialmente exento de im
20 purezas del subproducto fosfonato. Además se mejora la
velocidad de la reacción, ya que se requiere un mínimo
o nada de tiempo de inducción. Finalmente, la veloci
dad y los resultados de la reacción no están material
mente afectados por variaciones relativamente pequeñas
25 de temperatura. Desde un punto de vista práctico, ello



permite una flexibilidad razonable en la variación de temperatura durante el curso de la reacción, y evita así la necesidad de un exacto seguimiento y control de la temperatura de reacción.

5 Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la invención. En estos ejemplos, todas las partes y los tantos por ciento son en peso, a no ser que se especifique otra cosa.

EJEMPLO 1

10 En un recipiente de reacción provisto de termómetro se disolvieron 137,4 gramos (1 mol) de tricloruro de fósforo en 275 gramos de dicloruro de etileno. Se añadió a la solución un gramo de clorhidrato de piridina como catalizador. Mientras se mantenía el
15 contenido del recipiente de reacción a una temperatura de 5-14°C, se añadió gradualmente durante un periodo de 5 horas una solución de 132 gramos (3 moles) de óxido de etileno en 264 gramos de dicloruro de etileno. Esta adición se hizo a través de una entrada por encima de la superficie de la solución de tricloruro de
20 fósforo. La reacción se completó tras 5 minutos adicionales, momento en el que se retiró del recipiente de reacción una solución del producto fosfito de tris-(2-cloroetilo) disuelto en dicloruro de etileno. Esta
25 solución fue sometida a análisis por resonancia magné



5 tica nuclear (RMN). Este análisis mostró que un mínimo del 99% del fósforo de la solución estaba en forma de fosfito, confirmando así la formación de fosfito de tris(cloroetilo). Además, el análisis de RMN no mostró fosfonato detectable en el producto.

ENSAYO COMPARATIVO 1

Se siguió un método idéntico al del Ejemplo 1, salvo en que no se empleó clorhidrato de piridina. Se observó un periodo de inducción antes de que la re
10 acción empezase. El análisis de RMN mostró que el producto contenía 5% del subproducto fosfonato.

EJEMPLO 2

Se repitió un método idéntico al del Ejemplo 1, salvo en que el contenido del recipiente de reac
15 ción fue mantenido a 38-42°C en vez de a 5-14°C. Se obtuvieron los mismos resultados que en el Ejemplo 1, sin que se detectase fosfonato en el producto de reacción.

EJEMPLO 3

20 Se siguió un método idéntico al del Ejemplo 1, salvo en que se efectuó la reacción a una temperatura de 20-30°C y durante un periodo de 8 horas. De nuevo, se obtuvieron los mismos resultados del Ejemplo 1, sin que se detectase fosfonato en el producto de reac
25 ción.



EJEMPLO 4

Se siguió el método del Ejemplo 1, salvo en que el óxido de etileno fue usado tal cual, en vez de como solución del mismo, y que la reacción se efectuó
5 bajo condiciones de reflujo a una temperatura de 102°C. Se obtuvieron los mismos resultados que en el Ejemplo 1, sin que se detectase fosfonato en el producto de reacción.

EJEMPLO 5

10 Se siguió un método idéntico al del Ejemplo 1, salvo en que aquí el clorhidrato de piridina fue generado in situ. Así, en vez de añadir 1 gramo de clorhidrato de piridina a la solución de tricloruro de fósforo, se usaron 2 gramos de piridina y 2 gramos
15 de etilenclorhidrina. De nuevo, se observaron los mismos resultados del Ejemplo 1, incluyendo la ausencia de cualesquiera subproductos de fosfonatos detectables.

EJEMPLO 6

20 Se siguió el método del Ejemplo 5, salvo en que en vez de clorhidrato de piridina se usó como catalizador clorhidrato de N,N-dimetilanilina, y éste fue generado in situ usando 2 gramos de N,N-dimetilanilina y 2 gramos de etilenclorhidrina. Se obtuvieron los mismos resultados que en el Ejemplo 5, sin que se
25 formase fosfonato detectable.



EJEMPLO 7

En un recipiente de reacción provisto de termómetro se puso una mezcla de 1374 gramos de tricloruro de fósforo, 2750 gramos de dicloruro de etileno y 10 gramos de clorhidrato de piridina. Luego se añadió gradualmente una solución de 1320 gramos de óxido de etileno en 2640 gramos de dicloruro de etileno, a través de una entrada del recipiente de reacción que está por debajo de la superficie de la solución de tricloruro de fósforo. La adición de la solución de óxido de etileno se efectuó durante un periodo de 10 horas, y mientras se mantenía el contenido del recipiente de reacción a 20-30°C. Cuando se hubo completado la reacción, una muestra del producto de reacción fue analizada por análisis de RMN, para determinar el fosfonato. No se halló fosfonato detectable.

EJEMPLO 8

Se siguió el método general de los ejemplos precedentes, usando 275 gramos de tricloruro de fósforo, 2,0 gramos de clorhidrato de piridina, 264 gramos de óxido de etileno, y un intervalo de temperaturas de reacción de 50-70°C. Sin embargo, aquí no se usó disolvente. Por análisis de RMN se halló que el producto de la reacción no contenía subproducto fosfonato.



EJEMPLO 9

Se siguió un método idéntico al del Ejemplo 1, salvo en que el óxido de etileno fue usado tal cual, en vez de como solución del mismo en dicloruro de etileno. De nuevo, no se detectó fosfonato en el producto de reacción, por análisis de RMN.

EJEMPLOS 10-11

Se siguió un método idéntico al del Ejemplo 1, salvo en que en vez de 1 gramo de clorhidrato de piridina se usaron 0,50 gramos en el Ejemplo 10 y se usaron 0,25 gramos en el Ejemplo 11. En cada caso, el producto, analizado por RMN, no contenía fosfonato detectable.

EJEMPLOS 12-13

Se siguió un método idéntico al del Ejemplo 1, salvo en que en vez de 1 gramo de clorhidrato de piridina se usaron 2 gramos de clorhidrato de trietilamina en el Ejemplo 12, y se usaron 2 gramos de bromuro de tetraetilamonio en el Ejemplo 13. En cada caso, el producto de reacción fue analizado por RMN para determinar su contenido de fosfonato, y en cada caso no se detectó fosfonato.

ENSAYOS COMPARATIVOS 2-7

Se proporcionan estos ensayos para mostrar que cuando se emplean catalizadores distintos de los



de la invención se forman subproductos de fosfonato. En cada uno de estos ensayos se siguió un método idéntico al del Ejemplo 10, salvo que en vez de clorhidrato de trietilamina se usó clorhidrato de dimetilamina en el Ensayo Comparativo 2, se usó cloruro férrico en el Ensayo Comparativo 3, se usó clorhidrato de metilamina en el Ensayo Comparativo 4, se usó 2-cloroetanol en el Ensayo Comparativo 5, se usó bromuro de cinc en el Ensayo Comparativo 6, y se usó cloruro amónico en el Ensayo Comparativo 7. En cada uno se halló por análisis de RMN que el producto de reacción contenía algo de subproductos de fosfonato, como se muestra en la siguiente Tabla 1.

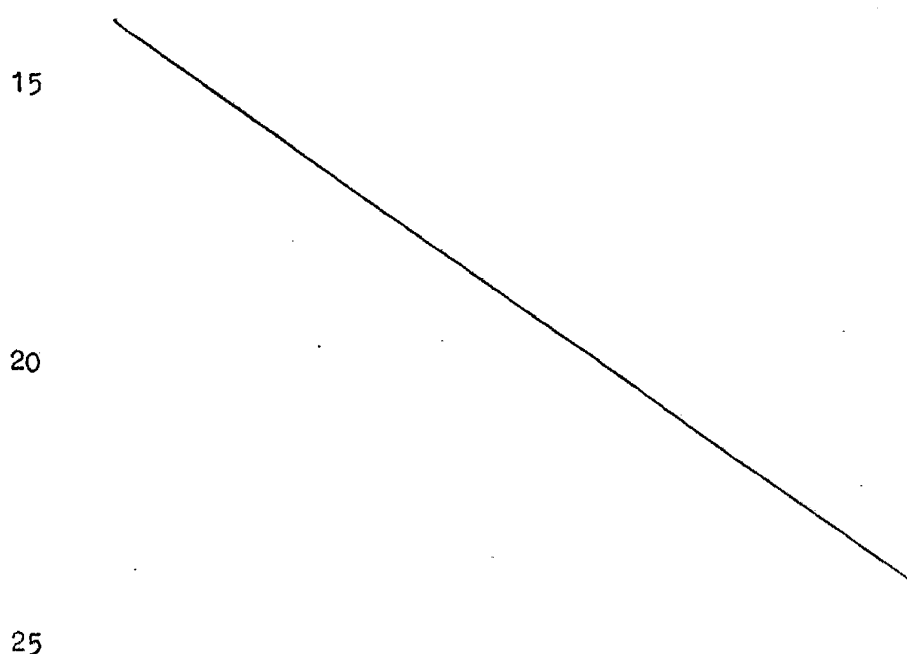




TABLA 1

<u>Ejemplo o Ensayo Comparativo</u>	<u>Catalizador usado</u>	<u>% de fosfonato **</u>
Ejemplo 1	Clorhidrato de piri- dina	NADA
Ejemplo 6	Clorhidrato de N,N- -dimetilanilina	"
Ejemplo 12	Clorhidrato de trie tilamina	"
Ejemplo 13	Bromuro de tetraetil amonio	"
Ensayo Comp. 1	Ninguno	5
Ensayo Comp. 2	Clorhidrato de dimetil amina	3
Ensayo Comp. 3	Cloruro férrico	5
Ensayo Comp. 4	Clorhidrato de metil amina	7
Ensayo Comp. 5	2-cloroetanol	7
Ensayo Comp. 6	Bromuro de cinc	9
Ensayo Comp. 7	Cloruro amónico	8

± Tanto por ciento en peso basado en el peso del pro-
ducto principal de fosfito

31



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 25 de Agosto de 1.972, bajo el número 283.974, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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 siguientes:

1^a.- Procedimiento perfeccionado para preparar un fosfito de tris(2-haloalcohilo) haciendo reaccionar catalíticamente un trihaluro de fósforo, en el que el halógeno se elige de entre cloro, bromo, y una mezcla de ellos, con un óxido de alcoholeno que tiene un anillo de 1,2-epóxido, los cuales perfeccionamientos comprenden efectuar la reacción en presencia de un catalizador elegido del grupo que consta de un

26.8.73





halohidrato de amina terciaria, un haluro de tetra-alcohol-amonio cuaternario, o una mezcla de ellos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde (1) dicho halohidrato de amina terciaria es uno en el que todos los radicales unidos al nitrógeno terciario contienen solo carbono e hidrógeno, y en el que el grupo halohidrato es un clorhidrato o bromhidrato, y (2) donde dicho haluro de tetra-alcohol-amonio cuaternario es uno en el que todos los radicales alcoholo están sin sustituir, y contiene 1-12 átomos de carbono, y en el que el halógeno es cloro o bromo.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, donde dicho óxido de alcoholeno contiene 1-4 átomos de carbono.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, donde dicho trihaluro de fósforo es tricloruro de fósforo o tribromuro de fósforo.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, donde la reacción se efectúa en presencia de un medio disolvente orgánico líquido inerte.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, donde se emplea dicho catalizador de halohidrato de amina terciaria.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, donde dicho óxido de alcoholeno contiene 1-4 átomos de carbono.

26.8.73

- 35 -

31



mos de carbono, y dicho trihaluro de fósforo es tri-
cloruro de fósforo o tribromuro de fósforo.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación
7ª, donde dicho halohidrato de amina terciaria es ele-
5 gido del grupo que consta de clorhidrato de piridina,
bromhidrato de piridina, clorhidrato de trimetilamina,
bromhidrato de trimetilamina, clorhidrato de trietil-
amina, bromhidrato de trietilamina, un clorhidrato de
picolina, un bromhidrato de picolina, clorhidrato de
10 N-metilpiperidina, bromhidrato de N-metilpiperidina,
clorhidrato de tributilamina, bromhidrato de tributil-
amina, clorhidrato de N-metilmorfolina, bromhidrato de
N-metilmorfolina, clorhidrato de trioctilamina, brom-
hidrato de trioctilamina, clorhidrato de tridodecil-
15 amina, bromhidrato de tridodecilamina, clorhidrato de
N,N-dimetilanilina, bromhidrato de N,N-dimetilanilina,
clorhidrato de quinoleína, bromhidrato de quinoleína,
clorhidrato de isoquinoleína, bromhidrato de isoquino-
leína, clorhidrato de quinuclidina y bromhidrato de
20 quinuclidina.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación
8ª, donde la reacción es efectuada a una temperatura
de aproximadamente 0 a aproximadamente 130°C, y en
ausencia de humedad.

25 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª,





donde dicho óxido de alcoholeno es óxido de etileno,
y dicho trihaluro de fósforo es tricloruro de fósforo.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación
10ª, donde dicho halohidrato de amina terciaria es
5 elegido del grupo que consta de clorhidrato de piridi-
na, clorhidrato de tristilamina y clorhidrato de N,N-
-dimetilanilina.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación
11ª, donde la reacción es efectuada en presencia de un
10 medio disolvente orgánico líquido inerte.

13ª.- Procedimiento según la reivindicación
12ª, donde la reacción es efectuada a una temperatura
de aproximadamente 40 a aproximadamente 115°C, y bajo
condiciones de reflujo.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación
15 13ª, donde se emplean aproximadamente 3 moles de dicho
óxido de alcoholeno por cada mol de dicho trihaluro de
fósforo.

15ª.- Procedimiento según la reivindicación
20 14ª, donde dicho disolvente es dicloruro de etileno.

16ª.- Procedimiento perfeccionado para pre-
parar un fosfito de tris(2-haloalcoholo).

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

25

26.8.73

- 37 -

31 AGO 1973



Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.


Director General de Asesoría Jurídica

