

418 153

20 OCT. 1975

P.- 54.845

Case D-282.975-C

CO7F//CO8K

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en España, 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
DIFOSFATO DE TETRAQUIS(2-CLOROETIL)ETILENO"
(Clase Internacional CO7f, CO8k)

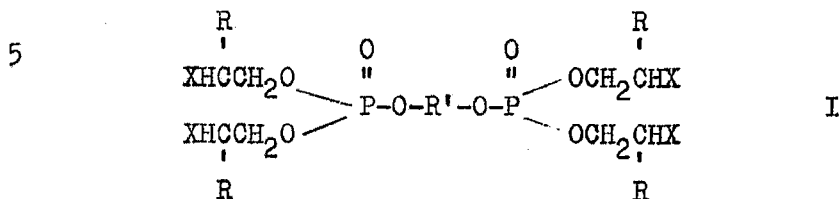
17.10.75

- 1 -

418153



Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de difosfatos de tetraquis(2-haloalcohol)alcoholeno de fórmula



10 en la que R' es un radical alcoholeno que tiene de 1 a 8 carbonos, R es hidrógeno o un radical alcoholo que tiene de 1 a 6 carbonos, y X es halógeno.

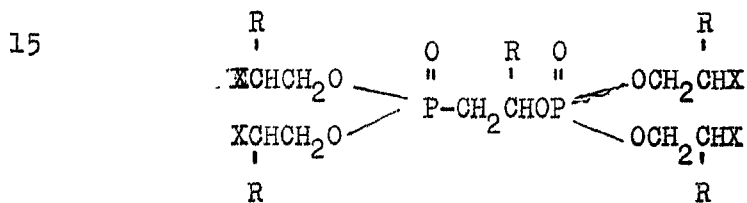
Se ha encontrado que estos diésteres de fosfato son muy útiles como aditivos retardantes de llama para espuma de poliuretano. La Solicitud de Patente de EE.UU. Serie N^o 8.040, presentada el 2 de Febrero de 15 1970, proporciona una descripción detallada de la utilidad de estos compuestos, la totalidad de cuya descripción se incorpora en esta Memoria como referencia.

20 Los diésteres de fosfato de fórmula I pueden prepararse en general mediante una sucesión de etapas que llevan consigo (1) la reacción de un óxido de alcoholeno con un trihaluro de fósforo a temperaturas bajas, controladas, para formar fosfito de tris(2-haloalcoholo), (2) la reacción del fosfito de tris(2-haloalcoholo) con 25 un halógeno para formar una mezcla compuesta de fosforo-



halurato de bis(2-haloalcohilo) y dihaluro de alco-
 hileno, (3) reacción del fosforohalurato con un alco-
 hilenglicol en presencia de un catalizador básico para
 formar el difosfato de tetraquis(2-haloalcohol)alcohi-
 leno.

Sin embargo se ha descubierto ahora que los
 difosfatos de tetraquis(2-haloalcohol)alcoholeno que
 se preparan conforme al método antes indicado contie-
 nen invariablemente una proporción sustancial de impu-
 rezas de fosfonato. La estructura molecular de estos
 fosfonatos ha sido identificada recientemente, y es la
 siguiente:



en donde R y X tienen el significado antes indicado. Es-
 tas impurezas de fosfonato, que son muy difíciles si
 no imposible de eliminar, son muy indeseables, en par-
 ticular cuando los diésteres de fosfato que las contie-
 nen se usan como aditivos retardantes de llama para
 espuma de poliuretano; para ello se ha encontrado que

418 153



estos fosfonatos tienen un efecto perjudicial sobre las propiedades físicas de la espuma. Por ejemplo alteran perjudicialmente las propiedades de envejecimiento por calor en seco de la espuma.

5 Otro inconveniente en relación con el método antes indicado para la preparación de difosfato de tetraquis(2-haloalcohol)alcoholeno, es que no proporciona un procedimiento global económicamente practicable para preparar estos diésteres de fosfato. Por
10 ejemplo, la utilización ineficaz de las sustancias reaccionantes y de los intermedios, así como el uso de técnicas costosas de purificación o separación, hacen disminuir la utilidad práctica de este método. Por tanto, existe todavía en la técnica la necesidad de un
15 procedimiento que supere estos inconvenientes y proporcione un método económica y técnicamente viable para la preparación de difosfatos de tetraquis(2-haloalcohol) alcoholeno, con pureza y rendimiento mejorados.

Ahora, conforme a esta invención, se ha encontrado un procedimiento mejorado para la preparación de estos diésteres. El procedimiento de la invención comprende

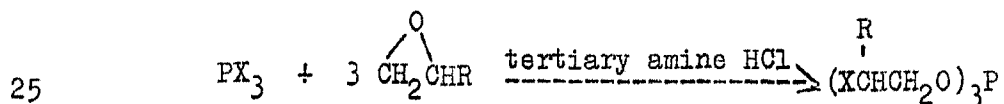
20 a) hacer reaccionar un óxido de alcoholeno con un trihaluro de fósforo en presencia de un catalizador de
25 halohidrato de una amina terciaria, para formar fos-



fito de tris(2-haloalcohilo),

- b) hacer reaccionar el fosfito de tris(2-haloalcohilo) con un halógeno a una temperatura comprendida entre -10°C aproximadamente y 150°C aproximadamente, para formar una mezcla de solución que consta de fosforohalurato de bis(2-haloalcohilo) y dihaluro de alcoholileno,
- c) hacer reaccionar la mezcla obtenida en la etapa (b) con un alcoholenglicol en presencia de una amina terciaria para formar una mezcla compuesta de difosfato de tetraquis(2-haloalcohol)alcoholileno, dihaluro de alcoholileno, y un halohidrato de una amina terciaria, llevándose a cabo la reacción a una temperatura inferior a unos 75°C, y usando, por cada mol del fosforohalurato, aproximadamente 0,5 moles del glicol y por lo menos 0,85 moles aproximadamente de la amina terciaria, y
- d) recuperar el difosfato de tetraquis(2-haloalcohol)alcoholileno.

Con mayor detalle, la reacción del trihaluro de fósforo con el óxido de alcoholileno puede ser representada mediante la ecuación II, como sigue:



II

418153



en la que X y R tienen el significado antes indicado.

Para llevar a cabo esta reacción se considera que puede emplearse cualquier trihaluro de fósforo, es decir, X puede ser cloro, bromo, yodo o flúor.

5 Sin embargo, se prefiere emplear aquellos trihaluros de fósforo en que el halógeno es cloro, bromo o una de sus mezclas. El tricloruro de fósforo es particularmente preferido.

10 El óxido de alcoholeno que se hace reaccionar con el trihaluro de fósforo conforme al 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
15 de triclorobutileno, óxido de hexileno, óxido de octileno y semejantes. Habitualmente 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 trihaluro de
20 fósforo conforme a la invención, proporciona fosfito de tris(2-haloetilo).

Puede emplearse cualquier proporción adecuada de trihaluro de fósforo a óxido de alcoholeno. Sin embargo, para evitar efectos secundarios indeseables que
25 resultan de la presencia de exceso o deficiencia de

418153



óxido de alcoholeno, y para hacer máximo el uso del trihaluro de fósforo, se prefiere emplear proporciones estequiométricas de las sustancias reaccionantes, es decir, aproximadamente 3 moles de óxido de alcoholeno por cada mol del trihaluro de fósforo. No obstante, bajo condiciones de reacción apropiadas, puede ser deseable o conveniente emplear un pequeño exceso o deficiencia estequiométricos de óxido de alcoholeno.

La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de halohidrato de amina terciaria, preferiblemente un clorhidrato de una amina terciaria. El uso de este tipo de catalizador, a la vez que permite una reacción rápida, permite llevar a cabo la reacción en un intervalo relativamente amplio de temperatura y sin la formación de subproductos indeseables, o que tengan lugar efectos secundarios indeseables. La reacción del óxido de alcoholeno con trihaluro de fósforo en presencia de un catalizador de halohidrato de amina terciaria, es el objeto de la Solicitud de Patente española N^o 418.152 , titulada "Procedimiento para preparar fosfitos de tris(2-haloalcoholo)", cuya solicitud se presenta a la vez que ésta. La descripción total de dicha Solicitud se incorpora en esta Memoria como referencia.

Para llevar a cabo la reacción entre el óxido



418153

de alcoholeno y el trihaluro de fósforo, puede em-
plearse cualquier proporción adecuada del catalizador.
Habitualmente, sin embargo, se emplea una proporción
de catalizador, tal como desde 0,01%, aproximadamente,
5 hasta 6% aproximadamente, y de preferencia, desde 0,2%
aproximadamente hasta 2% aproximadamente, en peso,
basada en el peso del reactivo de trihaluro de fósfo-
ro.

La reacción del trihaluro de fósforo con el
10 óxido de alcoholeno puede llevarse a cabo en presencia
o ausencia de un medio disolvente. Sin embargo, se pre-
fiere el uso de un disolvente. Para este fin, puede
emplearse cualquier líquido orgánico inerte, con tal
que sea disolvente tanto para el catalizador como para
15 el reactivo de trihaluro de fósforo. El dicloruro de
etileno es un disolvente particularmente preferido y
puede ser usado en cualquier proporción adecuada tal
como aproximadamente de 50 a 1000 partes en peso por ca-
da 100 partes del peso combinado del trihaluro de fós-
20 foro y del óxido de alcoholeno. También se prefiere lle-
var a cabo la reacción en ausencia de humedad. Cual-
quier medio adecuado, tal como el uso de una atmósfera
inerte de gas nitrógeno, puede ser empleado para este
fin.

25 Al llevar a cabo la reacción representada por

418153



la ecuación I anterior, puede emplearse cualquier orden conveniente de mezclado de las sustancias reaccionantes. Sin embargo, se prefiere añadir simultáneamente las sustancias reaccionantes, el disolvente, si se usa, y el catalizador, a un reactor. Este procedimiento es más adaptable a una operación continua conforme a las realizaciones preferidas de la invención. Cargados de este modo a un reactor, las sustancias reaccionantes y el catalizador se agitan, con lo que la reacción tiene lugar habitualmente de modo espontáneo. Sin embargo, en algunos casos, puede ser necesario o deseable utilizar algo de calor inicialmente con objeto de comenzar la reacción. A medida que tiene lugar la reacción, la temperatura de la mezcla reactiva puede mantenerse en cualquier nivel adecuado, tal como entre -10°C aproximadamente y 150°C aproximadamente. Sin embargo, se prefiere llevar a cabo la reacción a una temperatura comprendida entre 0 y 130°C aproximadamente, y lo más preferible, entre $40-115^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. Pueden emplearse adecuadamente medios convencionales para conseguir y mantener tales temperaturas. Conforme a una realización preferida de la invención, se consigue convenientemente una regulación de temperatura dentro del intervalo preferido de $40-115^{\circ}\text{C}$ aproximadamente operando bajo condiciones de reflujo, lo que

418153

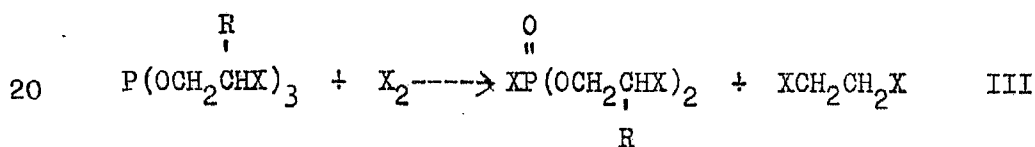
28



también permite la separación con facilidad de cualquier exceso de óxido de alcoholeno que pudiera utilizarse.

Una vez terminada la reacción se recupera fosfito de tris(2-haloalcoholo) como único o principal producto de la reacción. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un medio disolvente, el producto de fosfito estará en forma de una solución del mismo en el disolvente. En cualquier caso, conforme a la invención, el fosfito producido se usa directamente en las reacciones subsiguientes sin necesidad de purificación y/o de separación de disolvente o de catalizador.

El fosfito de tris(2-haloalcoholo) obtenido de este modo se hace reaccionar a continuación con un halógeno, conforme a la invención, para producir una mezcla de fosforohalurato de bis(2-haloalcoholo) y dihaluro de alcoholeno. Esta segunda reacción puede ser representada mediante la ecuación III, como sigue:



en donde X y R tienen el significado antes indicado.

El halógeno que se emplea en la reacción puede estar en estado líquido o gaseoso, siendo preferido este

418153



último. Aun cuando se considera que puede emplearse cualquier halógeno como sustancia reaccionante, se prefiere emplear cloro o bromo, siendo particularmente preferido el cloro.

5 Al llevar a cabo la reacción puede emplearse cualquier proporción molar de halógeno a fosfito. Por ejemplo, pueden usarse proporciones estequiométricas. Sin embargo, se prefiere emplear, conforme a la invención, un ligero exceso estequiométrico de halógeno, tal
10 como desde 0,2% aproximadamente hasta 20% en peso aproximadamente en exceso sobre la cantidad estequiométrica. Se ha encontrado que el uso de tal exceso, a la vez que asegura el que la reacción sea completa, no tiene efecto perjudicial sobre el producto de reacción.
15 Además, el uso de tal exceso proporciona un medio prácticamente fácil para asegurarse de que la totalidad del fosfito ha sido hecho reaccionar. Esto se debe al hecho de que la presencia de exceso de halógeno, que indica la reacción completa del fosfito, viene señalada mediante
20 te el cambio de la mezcla reactiva de incolora a coloreada, por ejemplo, color amarillo cuando el halógeno es cloro.

 Para llevar a cabo la reacción representada por la ecuación III anterior, el fosfito de tris(2-haloalcoholo), obtenido en la oxialcoholación de trihaluro
25

418 153



de fósforo, se coloca en un reactor al que se añade halógeno simultánea o seguidamente. La adición simultánea de fosfito y halógeno es más adaptable a operación continua conforme a las realizaciones preferidas de la invención. Asimismo se prefiere, en general, introducir el halógeno en el reactor en un punto por debajo de la superficie del fosfito. La reacción puede tener lugar a cualquier temperatura adecuada tal como entre -10°C y 150°C , aproximadamente. Sin embargo, se prefiere emplear una temperatura comprendida entre 0 y 130°C aproximadamente, si la reacción se lleva a cabo sobre base continua y comprendida entre 20 y 80°C aproximadamente si la reacción se efectúa por tandas. Los intervalos de temperatura más preferidos son de 40 a 115°C aproximadamente para operación continua y de 22 a 50°C para operación por tandas. Se ha encontrado que el uso de tales temperaturas acelera la reacción mientras que al mismo tiempo evita el que tengan lugar efectos secundarios indeseables. En la operación continua, conforme a las realizaciones preferidas de la invención, la reacción se lleva a cabo bajo condiciones de reflujo, lo que permite la regulación adecuada de temperatura así como también la separación fácil del halógeno en exceso.

Una vez terminada la reacción del fosfito con

418153



el halógeno, se obtiene una mezcla de producto que es-
tá compuesta de fosforohalurato de bis(2-haloalcoholo)
y dihaluro de alcoholeno. Esta mezcla, que también pue-
de comprender disolvente, que puede haber sido usado
5 en la alcoxilación del trihaluro de fósforo, se utiliza
directamente en la reacción que constituye la etapa fi-
nal del procedimiento de la invención. Así pues, de nue-
vo, no son necesarias etapas intermedias de separación
conforme a la invención. No obstante, si se desea, pue-
de eliminarse el ligero exceso de halógeno que pudiera
10 encontrarse presente principalmente mediante técnicas
convencionales tales como arrastre con vapor a vacío o
añadiendo fosfito adicional hasta que desaparece el co-
lor de la mezcla de reacción.

15 En la tercera y última reacción que se emplea
conforme a la invención, se unen dos moléculas de los
fosforohaluratos con una molécula de un alcoholengli-
col proporcionando difosfato de tetraquis(2-haloalco-
hil)alcoholeno. El alcoholenglicol preferido es el eti-
20 lenglicol.

Puede usarse cualquier proporción molar ade-
cuada de glicol a fosforohalurato. Sin embargo, con ob-
jeto de conseguir buenos rendimientos de producto, por
ejemplo 75-92% en peso, aproximadamente, basados en el
25 peso del trihaluro de fósforo empleado en la primera

418 153



reacción, esta reacción se lleva a cabo preferiblemente usando proporciones estequiométricas de las sustancias reaccionantes, por ejemplo aproximadamente 0,5 moles del glicol por cada mol del fosforohalurato; para esto se ha encontrado, conforme a la invención, que más de ligeras variaciones, por ejemplo, $\pm 10\%$, de las cantidades estequiométricas, afectan perjudicialmente al rendimiento del producto de difosfato de tetraquis(2+ haloalcohol)alcoholeno.

Otra característica importante de esta reacción, conforme a la invención, es que se lleva a cabo en presencia de un catalizador de amina terciaria. Cualquier amina terciaria puede ser empleada para este fin. Las siguientes son ilustrativas:

piridina,
trimetilamina,
triethylamina,
2, 3 y 4 picolina,
tributilamina,
N-metilmorfolina,
trioctilamina,
tridodecilamina,
N,N-dimetilamilina
quinoleína,
isoquinoleína,



- N-alcohol-N-metil-anilina,
N-bencil-N-etil-anilina,
N-bencil-N-etil-m-toluidina,
N-metilpiperidina,
5 N,N-dibencilanilina,
N,N-dietil-p-anisidina,
N,N-dietilciclohexilamina,
N,N-diisopropiletilamina,
N,N-dimetilanilina,
10 N,N-dimetilbencilamina,
N,N-dimetil-p-toluidina,
tribencilamina,
N,N,N',N'-tetrametilbencilidina
4-bencilpiridina.
15 El catalizador de amina terciaria no sólo sirve para favorecer la reacción y aumentar el rendimiento de producto, sino que también actúa como eliminador del hidrácido que se forma como subproducto y cuya presencia podría, por otra parte, ocasionar descomposición del producto. Por tanto, la amina terciaria se emplea de preferencia en proporciones mayores que la catalítica. Habitualmente se emplea una proporción molar de 0,85 moles por lo menos y preferiblemente de 1 mol aproximadamente por lo menos del catalizador, por cada
20 mol del fosforohalurato. El intervalo molar más preferido
25

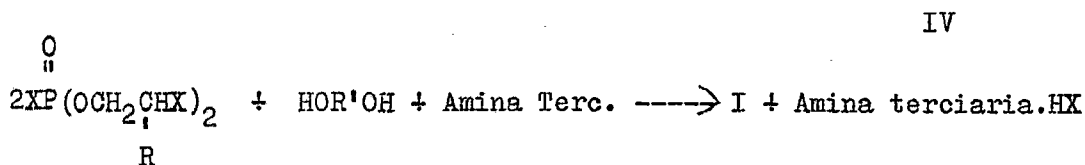
418153



de la amina terciaria utilizada es de 1 - 1,5 moles
 aproximadamente por cada mol del fosforohalurato.
 Según se ha indicado, el catalizador de amina terciaria se combina con el hidrácido obtenido como sub-
 5 producto de la reacción, formando con ello un halohidrato de amina terciaria. De este modo se obtiene una
 ventaja adicional utilizando este tipo de catalizador, que
 es el que proporciona una fuente disponible de halohidrato de amina terciaria que, si se desea, puede
 10 recircularse en parte para usar en la oxialcoholación del trihaluro de fósforo.

Todavía otro aspecto importante de la reacción del glicol con el fosforohalurato es que se lleva a cabo a una temperatura inferior a unos 75°C, tal
 15 como de 0 a 70°C aproximadamente, y, de preferencia, de 0 a 25°C aproximadamente. Se ha descubierto que el uso de tales temperaturas de reacción hace máximo el rendimiento de producto y elimina la formación de sub-
 productos indeseables tales como pirofosfatos.

20 La reacción entre el fosforohalurato y el alcoholenglicol puede ser representada mediante la ecuación IV siguiente:



418153



en la que X, R y R' tienen el significado antes indicado.

Para llevar a cabo la reacción representada mediante la ecuación IV puede emplearse cualquier orden adecuado de mezcla de las sustancias reaccionantes y el catalizador. Por ejemplo, la mezcla de fosforohalurato puede colocarse en primer lugar en un reactor, seguido de la adición del glicol y el catalizador. Sin embargo, para llevar a cabo una reacción continua conforme a las realizaciones preferidas de la invención, la mezcla de fosforohalurato, el glicol y el catalizador se introducen simultáneamente en el reactor. Entonces se deja que la reacción tenga lugar y continúe hasta su terminación, utilizando una temperatura comprendida dentro de los intervalos anteriormente especificados. Con ello se obtiene una mezcla de producto crudo que está compuesta por difosfato de tetraquis(2-haloalcohol)alcoholeno, un halohidrato de una amina terciaria y dihaluro de alcoholeno. La recuperación del difosfato partiendo de esta mezcla puede conseguirse utilizando medios convencionales. Por ejemplo, la mezcla cruda puede lavarse con un ácido mineral diluido tal como ácido clorhídrico acuoso para separar selectivamente el halohidrato de la amina terciaria en forma de solución de la misma en el ácido. Después puede separarse por arrastre con vapor el dihaluro de al-

418153



cohileno mediante destilación. Esto deja un producto de difosfato de tetraquis(2-haloalcohol)alcoholeno que sería adecuado para usar en la producción de espuma de poliuretano con retardante de llama. Ventajosamente, conforme a las realizaciones preferidas de la invención, uno o ambos del halohidrato de amina terciaria y el dihaluro de alcoholeno, que se separan del producto de éster de difosfato, se recogen y devuelven para usar en el procedimiento de la invención. De este modo, puede conseguirse la máxima utilización de los materiales. Por tanto, parte del halohidrato de amina terciaria puede recircularse para usar en la catálisis de la alcoxilación del trihaluro de fósforo; y/o parte o todo el halohidrato de amina terciaria puede convertirse en amina, por ejemplo por reacción con un material básico. Entonces, después de operaciones convencionales de purificación y desecación, puede recircularse para usar en la reacción del fosforohalurato con el alcoholenglicol. A mayor abundamiento, el dihaluro de alcoholeno que se separa del producto final de reacción puede devolverse para usarle como disolvente en la alcoxilación de trihaluro de fósforo.

El procedimiento de la invención está destinado especialmente a la preparación de difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno. Así pues, conforme a una

418153²⁸



realización de la invención particularmente preferida, se prepara difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno mediante un procedimiento continuo que comprende las etapas continuas siguientes:

- 5 A. Preparación de fosfito de tris(2-cloroetilo). Esta etapa se efectúa haciendo reaccionar, en un primer reactor, tricloruro de fósforo con óxido de etileno en presencia de clorhidrato de piridina. La reacción, que se lleva a cabo bajo las condiciones especifica-
- 10 das anteriormente, se efectúa preferiblemente en presencia de disolvente, en cuyo caso se obtiene un producto de reacción que comprende una mezcla de fosfito de tris(2-cloroetilo), clorhidrato de piridina y dicloruro de etileno.
- 15 B. Preparación de fosforoclorurato de bis(2-cloroetilo). Esta etapa se efectúa haciendo reaccionar el producto de mezcla de la etapa (A) con cloro, conforme a las condiciones de reacción anteriormente indicadas. La mezcla se alimenta a un segundo reactor al que se
- 20 añade después cloro, preferiblemente en estado gaseoso, y se deja reaccionar con el fosfito. El producto de esta reacción será una mezcla que consta de fosforoclorurato de bis(2-cloroetilo), clorhidrato de piridina y dicloruro de etileno.
- 25 C. Preparación de difosfato de tetraquis(2-cloroetil)

418 153



5 etileno. Esta etapa se efectúa introduciendo la mezcla obtenida en la etapa (B) en un tercer reactor al que se añaden también etilenglicol y una amina terciaria. De nuevo se emplean las condiciones de reacción anteriormente indicadas para llevar a cabo esta reacción, el producto de la cual será una mezcla compuesta de difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno, un clorhidrato de amina terciaria y dicloruro de etileno.

10 D. Recuperación de difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno. Cualquier técnica conveniente puede ser usada para conseguir esta recuperación.

En la realización de la invención más preferida, se consigue la recuperación del difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno con la recuperación y reutilización simultánea del dicloruro de etileno y del clorhidrato de amina terciaria. Así pues, conforme a esta realización, la etapa (D) anterior comprende las siguientes etapas:

- 20
- 1) Separación del clorhidrato de la amina terciaria, conversión de nuevo en amina terciaria y recirculación de ésta al tercer reactor.
 - 2) Separación del dicloruro de etileno, recirculación de éste al primer reactor y recuperación del difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno.
- 25

418153



Con fines de ilustración, las etapas (1) y (2) pueden conseguirse de la siguiente manera:

La mezcla obtenida en la etapa (C) se lava con una solución acuosa de ácido clorhídrico con lo que se forma una fase acuosa que contiene clorhidrato de piridina disuelto y una fase no acuosa que contiene difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno y dicloruro de etileno. Esta etapa de lavado, al mismo tiempo que permite la separación del clorhidrato de piridina, sirve también para convertir cualquier exceso de piridina que pudiera encontrarse presente, en clorhidrato de piridina. La fase acuosa se separa después de la fase no acuosa. La fase acuosa se trata con una base inorgánica (por ejemplo NaOH) para neutralizarla y convertir el clorhidrato de piridina en piridina. Se forma una sal (por ejemplo NaCl) como subproducto de este tratamiento. Se sigue con una destilación para separar el agua y la piridina de la sal. Finalmente, se recupera la piridina libre de agua por desecación. Esto puede conseguirse por ejemplo, separando por destilación azeotrópicamente el agua con benceno, y separándose seguidamente este último de la piridina mediante destilación fraccionada.

La fase no acuosa se neutraliza lavando con una solución acuosa diluida de una base inorgánica tal

418 153



como el bicarbonato sódico. El agua y el dicloruro de etileno se separan entonces, por ejemplo mediante separación por arrastre con vapor en vacío, lo que permite la separación y recuperación del difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno. La mezcla de agua y dicloruro de etileno así separada se somete después a destilación con objeto de recuperar dicloruro de etileno exento de agua que se recircula entonces al primer reactor.

10 Recuperado de este modo, el rendimiento de difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno está comprendido habitualmente entre 75 y 92% en peso aproximadamente, basado en el peso del trihaluro de fósforo usado. Dado que la mayor parte de los subproductos han sido eliminados en la etapa de lavado, este producto
15 será de elevada pureza, por ejemplo 97-99% aproximadamente, o una pureza superior.

 El procedimiento de la invención se caracteriza por varias ventajas. Permite la preparación de difosfatos de tetraquis(2-haloalcohol)-alcoholeno con
20 rendimiento mejorado y con pureza relativamente alta. Suprime la necesidad de aislar o separar los productos intermedios para usar en las reacciones subsiguientes, conforme a la invención. Finalmente, el procedimiento
25 de la invención permite hacer un uso máximo de los ma-



418153

teriales empleados y de los subproductos formados al poner en práctica la invención.

Se proporciona el ejemplo siguiente para ilustrar la invención. En este ejemplo todas las partes y todos los tantos por ciento son en peso, a menos que se especifique de otro modo.

E J E M P L O

En un reactor agitado se colocaron 1500 gramos de dicloruro de etileno, 15 gramos de clorhidrato de piridina y 4124 gramos (30 moles) de tricloruro de fósforo. Se excluyó la humedad del reactor por medio de un tubo de desecación o de una purga con nitrógeno. Se añadió gradualmente después, durante un periodo de 5 horas, óxido de etileno, 3960 gramos (90 moles). La temperatura en el interior del reactor se mantuvo en 25-50°C. La reacción tuvo lugar espontáneamente, formándose fosfito de tris(2-cloroetilo). Se completó en algunos minutos después de haber añadido la totalidad del óxido de etileno. Se separaron unos 160 gramos de la mezcla del producto de reacción. Se hizo pasar después gas cloro al reactor hasta que el color de la mezcla cambió de incoloro a amarillo, lo que indicaba que se encontraba presente un exceso de cloro. Se volvieron al reactor porciones de los 160 gra-

418153



mos del producto separado hasta que la solución fue
incolora de nuevo. Durante toda la etapa de cloración
que duró unas 6 horas, la temperatura del reactor se
mantuvo en 25-50°C. El fosforoclorurato de bis(2-clo-
5 roetilo) que se formó de este modo se hizo reaccionar
a continuación con etilenglicol. Para este fin, se añá-
dieron al reactor gradualmente durante un periodo de 6
horas una mezcla de 930 gramos (15 moles) de etilengli-
col y 2550 gramos (32,3 moles) de piridina. La tempera-
10 tura del reactor se mantuvo en 15-20°C. La reacción tu-
vo lugar de nuevo con bastante rapidez dando por resul-
tado la formación de difosfato de tetraquis(2-cloroetil)
etileno.

A la mezcla de productos resultante se añadió
15 una cantidad suficiente de solución acuosa diluida de
ácido clorhídrico para llevar el pH a un valor inferior
a 4. Se formaron de este modo dos capas, una capa acuosa
que contenía clorhidrato de piridina y una capa no acuo-
sa que contenía difosfato de tetraquis(2-cloroetil)eti-
20 leno y dicloruro de etileno. Las fases se separaron y
la fase no acuosa se lavó dos veces con 200 gramos de
agua, separándose el agua y añadiéndose a la fase acuo-
sa.

La fase acuosa reunida se neutralizó a pH 9
25 con una solución acuosa diluida de carbonato sódico.

418153



Se añadió benceno al destilado y luego se separó el agua por formación de azeótropo. El benceno se separó de la piridina libre de agua mediante destilación fraccionada. Así pues, la piridina recuperada puede ser recirculada para usarla de nuevo en la reacción del etilenglicol con el fosforoclorurato de bis(2-cloroetilo).

La capa no acuosa se lavó con 200 gramos de una solución acuosa diluida de carbonato sódico, seguido de tres lavados repetidos con agua. Las sustancias volátiles fueron arrastradas con vapor en vacío, efectuándose la operación de arrastre con vapor en etapas. Utilizando un aspirador de agua, el dicloruro de etileno fue utilizado primeramente para formar una mezcla azeotrópica con la mayor parte del agua a unos 50°C. Después se elevó la temperatura a 80-90°C y se llevó a cabo el arrastre con vapor final en alto vacío (es decir, 2,5 mm de mercurio) permitiendo con ello la recuperación de 2890 gramos de producto. Analizado por resonancia magnética nuclear, se encontró que este producto era difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno de 97% de pureza. Esto correspondía a un rendimiento calculado del producto, basado en la cantidad de tricloruro de fósforo utilizada, de 82% en peso.

418 153



5 Las sustancias volátiles arrastradas con vapor, reunidas, constaban esencialmente de agua y dicloruro de etileno. El último se secó mediante destilación azeotrópica y pudo recircularse como tal para usarle en la etoxilación de tricloruro de fósforo.

10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 25 de Agosto de 1.972, bajo el Número 283.975, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20

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:

25

1ª.- Un procedimiento mejorado para la preparación de difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno, que

17.10.75

- 26 -



418 153

28



comprende a) hacer reaccionar a una temperatura comprendida entre -10°C y 150°C aproximadamente, tricloruro de fósforo con óxido de etileno para formar fosfito de tris(2-cloroetilo), llevándose a cabo la reacción en presencia de un catalizador de clorhidrato de amina terciaria y usando aproximadamente 3 moles de dicho óxido de etileno por mol de dicho tricloruro de fósforo; b) hacer reaccionar dicho fosfito de tris(2-cloroetilo) con cloro a una temperatura comprendida entre -10°C y 150°C , aproximadamente, para formar un producto de reacción que consta de fosforoclorurato de bis(2-cloroetilo) y dicloruro de etileno; c) hacer reaccionar el producto de reacción (b) con etilenglicol en presencia de una amina terciaria para formar una mezcla que consta de difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno, dicloruro de etileno y un clorhidrato de amina terciaria, llevándose a cabo la reacción i) utilizando aproximadamente 0,5 moles de dicho etilenglicol y por lo menos, aproximadamente, 0,85 moles de dicha amina terciaria por cada mol de dicho fosforohalurato de bis(2-cloroetilo), y ii) a una temperatura de 0 a 70°C aproximadamente, y d) recuperar dicho difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno de dicha mezcla.

2^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que cada una de las reacciones (a) y (b) se



418153

28



lleva a cabo a una temperatura de 0-130°C aproximadamente.

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicho clorhidrato de amina terciaria es clorhidrato de piridina y dicha amina terciaria es piridina.

10 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que la reacción (a) se lleva a cabo en presencia de dicloruro de etileno como disolvente, cuyo disolvente no se separa de dicho fosfito de tris(2-cloroetilo) antes de hacer reaccionar este último con dicho cloro.

15 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que cada una de las reacciones (a) y (b) se lleva a cabo a una temperatura de 40-115°C aproximadamente y bajo condiciones de reflujo.

20 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que se emplea un ligero exceso estequiométrico de dicho cloro al llevar a cabo la reacción (b), empleándose dicho cloro en estado gaseoso.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que la reacción (c) se lleva a cabo a una temperatura de 0-25°C aproximadamente.

25 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que dicho dicloruro de etileno y dicho





418153

clorhidrato de piridina se recuperan también en la etapa (d) como subproductos.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, que comprende las etapas continuas siguientes: a) alimentar a un primer reactor tricloruro de fósforo, dicloruro de etileno como disolvente, catalizador de clorhidrato de piridina y aproximadamente 3 moles de óxido de etileno por cada mol de dicho tricloruro de fósforo, y dejar que dicho tricloruro de fósforo y dicho óxido de etileno reaccionen a una temperatura de 0-130°C aproximadamente y bajo condiciones de reflujo con lo que se obtiene una primera mezcla de producto de reacción que comprende fosfito de tris(2-cloroetilo) y dicloruro de etileno; b) colocar y hacer reaccionar conjuntamente en un segundo reactor dicha primera mezcla de productos de reacción y cloro gaseoso a una temperatura de 0-130°C aproximadamente y bajo condiciones de reflujo, con lo que se forma una segunda mezcla de productos de reacción que consta de fosforoclorurato de bis(2-cloroetilo) y dicloruro de etileno; c) colocar y hacer reaccionar conjuntamente en un tercer reactor a una temperatura de 0-70°C aproximadamente, dicha segunda mezcla de productos de reacción y, por cada mol de dicho fosforoclorurato, aproximadamente 0,5 moles de etilenglicol y por lo menos un mol de piridina aproximadamente, con lo que se forma una tercera mez

17.10.75

- 29 -





418 153

5 cla de productos de reacción que consta de difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno, clorhidrato de piridina y dicloruro de etileno; d) eliminar dicho clorhidrato de piridina de dicha tercera mezcla de productos de reacción, convertirle en piridina y recircularle a dicho tercer reactor; e) separar dicho dicloruro de etileno de dicha tercera mezcla de productos de reacción, recircularle a dicho primer reactor y recuperar dicho difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno.

10 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que la reacción de la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura de 0-25°C aproximadamente.

15 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que cada una de las reacciones de las etapas (a) y (b) se lleva a cabo a una temperatura de 40-115°C aproximadamente.

12ª.- Un procedimiento mejorado para la preparación de difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno.

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

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

Madrid, 20 OCT. 1975
P.A.

25

Alberto de Elizaburu
Por Poder.

17.10.75
ACM

