

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	468.093	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	21 MARZO 1978	

20 DIC. 1978

**PATENTE DE INVENCION**

Conforme al Registro de acuerdo que figura en la pro-  
cesión y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
CI-1741	25 Mayo 1977	Hungría

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F	- - -

64 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para fabricar ésteres fosfóricos"

71 SOLICITANTE (S)
CHINOIN GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA R.T.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Tó u. 1-5, 1045 Budapest, Hungría

72 INVENTOR (ES)
Gábor Szabó, Károly Jakus y Gyula Szűk

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
M. Curell Sufiol

21 814-77 PG/ny  
EX-HU-II

POOR  
QUALITY

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

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de CHINONIN GYÓGYSZER ÉS  
VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA R.T., de nacionalidad húngara, do-  
miciliada en Tó u. 1-5, 1045 Budapest, Hungría, por "Proce-  
dimiento para fabricar ésteres fosfóricos" con prioridad de  
la solicitud húngara GI-1741 de fecha 25 Mayo 1977. - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. La invención se refiere a un procedimiento para  
fabricar dialcohilfosfitos a escala industrial. Los dial-  
cohilfosfitos  $(RO)_2POH$  son productos intermedios importan-  
tes de la industria química orgánica, por ejemplo en la fa-  
bricación de productos fitosanitarios (insecticidas, herbi-  
cidas, etc.). - - - - -

15. La fabricación de los dialcohilfosfitos - particu-  
larmente la fabricación industrial - de pureza suficiente y  
con un buen rendimiento está unida a considerables dificult-  
dades. Esto se desprende también de las numerosas publica-  
ciones que se han ocupado de la solución de este problema.

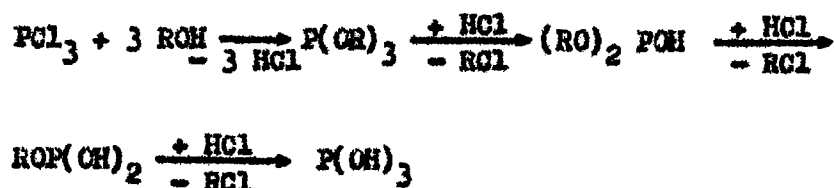
En la mayoría de los procedimientos, el éster fosfórico deseado se obtiene mediante la reacción de tricloruro de fósforo con el alcohol correspondiente. Sin embargo, en la transformación de estas sustancias iniciales hay la posibilidad de diversas reacciones secundarias. - - - - -

La reacción principal, en la que se forma dialcohilfosfito, puede ilustrarse mediante la siguiente ecuación de reacción: - - - - -



(T. Milobodski, A. Sachnowski: Chem. Zentr. 1, 911 [1918]).

En la reacción que se desarrolla rápidamente entre tricloruro de fósforo y alcohol se origina en primer lugar trialcohilfosfito, el cual, sin embargo, se desalcohila fácilmente por el ácido clorhídrico presente, formando dialcohilfosfito o monoalcohilfosfito y ácido fosfórico, respectivamente: - - - - -



R = CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-. Para transformar el trialcohilfosfito en dialcohilfosfito se requiere un tercio del ácido clorhídrico que queda liberado, mientras que los dos

tercios restantes son indeseados. El buen rendimiento depende de la cantidad de dialcohilfosfite que se forma en la reacción y de la extensión en que esta última pueda estabilizarse y separarse sin ninguna nueva transformación. - - -

5. Con el fin de conseguir un rendimiento máximo de dialcohilfosfite, se efectuaron ensayos a través de numerosos caminos. Sobre todo se intentaba ligar o eliminar el ácido clorhídrico excedente indeseado. Según las patentes DDR N° 16 037 y 20 254, así como según la patente húngara N° 144 306, se utilizan como aceptor de ácido las bases orgánicas como piridina y dimetilanilina. Otra posibilidad consiste en eliminar el ácido clorhídrico mediante el soplo de un gas. Según la patente DT N° 1 134 374, se utiliza nitrógeno para este fin, según la patente DT N° 1 037 454 se utiliza aire, y según Mc Combie, B.C. Saunders y G. J. Stacey (J. Chem. Soc. 637 [1948] y 380 [1945]) se utiliza primero aire y luego amoníaco. - - - - -
- 10.
- 15.

- En la mayoría de los procedimientos se trata de transformar el dialcohilfosfite en otro derivado en el momento en que se origina, con el fin de reducir las posibilidades de la reacción ulterior. Así, por ejemplo, según la patente DT N° 1 037 454 y la patente US N° 2 899 456, así como según la patente húngara N° 154 225, se transforman simultáneamente tricloruro de fósforo, alcohol y cloral. Sin embargo, no siempre puede seguirse este camino, y la remun-
- 20.
- 25.

cia a la obtención de los productos puros de las fases, así como el desarrollo simultáneo de una pluralidad de reacciones produce siempre un aumento de las impurezas y a continuación dificultades en la purificación. - - - - -

5. La mayoría de los procedimientos descritos son complicados y presentan dificultades en la fabricación a escala industrial y solamente permiten la obtención de los dialcohilfosfitos -lo cual es decisivo- con unos rendimientos relativamente reducidos (50 - 70%). Los resultados publicados pueden conseguirse como máximo a escala de laboratorio y con aparatos de laboratorio. La calidad de los dialcohilfosfitos fabricados según estos métodos tampoco cumplen las condiciones exigidas; los productos todavía tienen que purificarse. Sin embargo, el fraccionamiento al vacío a escala industrial de los dialcohilfosfitos es difícil y peligroso a causa de su facilidad de descomposición y de diversos problemas de corrosión. - - - - -

10.

15.

Para eliminar los inconvenientes de los procedimientos descritos se efectuaron ensayos para la fabricación a escala industrial de dialcohilfosfitos de elevada pureza con la que pudiese obtenerse un buen rendimiento. Se constató que la condición previa más importante para un elevado rendimiento y una buena calidad es en primer lugar la formación máxima de trialcohilfosfito, y por otra parte la eliminación de los dos moles de ácido clorhídrico excedentes de

20.

25.

la mezcla de reacción. Esta condición previa puede conseguirse mediante una construcción adecuada del dispositivo y un desarrollo conveniente del proceso. - - - - -

5. El objeto de la invención es la elaboración de un procedimiento en el que la reacción de tricloruro de fósforo con el alcohol pueda controlarse de tal manera que de los posibles productos trialcóhilfosfito, dialcóhilfosfito, monoalcóhilfosfito y ácido fosfórico, el compuesto dialcóhilo se origine selectivamente y con la máxima proporción. -

10. Para la fabricación de los dialcóhilfosfitos se construyó un dispositivo y se elaboró un procedimiento no conocido hasta ahora, el cual puede realizarse de manera discontinua y continua. El mecanismo y el desarrollo de la fabricación de dialcóhilfosfito mediante tricloruro de fósforo y alcohol se estudiaron en varios modelos de reactores de diferentes tamaños. - - - - -

15.

20. La invención está basada en el conocimiento de que en la serie de los subproductos que se originan en la transformación (ácido clorhídrico, cloruros de alquilo), de los reactivos (alcoholes, tricloruro de fósforo), de los disolventes y de los trialcóhilfosfitos y dialcóhilfosfitos, existe un gradiente de puntos de ebullición. Las sustancias indicadas tienen los siguientes puntos de ebullición a las temperaturas que se indican: - - - - -

Subproductos	Reactivos	Disolventes	Productos	Punto de ebullición
Acido clorhídrico				-85°C
Cloruro de metilo				-24°C
Cloruro de etilo				13°C
Isopropilcloruro				35°C
n-propilcloruro				46°C
	Metanol			65°C
	Tricloruro de fósforo			76°C
		Tetracloruro de carbono		77°C
	Etenol			78°C
n-butilcloruro				78°C
		Benceno		80°C
	Alcohol isopropílico			82°C
		Tricloroetileno		87°C
	Alcohol n-propílico			98°C
		Tolueno		110°C
	Alcohol n-butílico		Trimetilfosfito	112°C
				117°C
		Clorobenceno		132°C
			Trietilfosfito	159°C
			Dimetilfosfito	171°C
			Tri-i-prop.fos.	181°C
			Metiletilfos.	183°C
			Metil-i-prop.fos.	184°C
			Diethylfosfito	187°C
			Di-i-propilf.	196°C
			Tri-n-prop.f.	207°C
			Di-n-prop.f.	214°C
			Tri-n-but.f.	253°C
			Di-n-but.fos.	257°C

Sobre la base de este conocimiento se ha descubierto ahora que el ácido clorhídrico que provoca las indeseadas reacciones secundarias y los cloruros de alquilo formados pueden separarse de la forma más sencilla de la mezcla y obtenerse los trialcohilfosfitos y los dialcohilfosfitos, respectivamente, con un rendimiento máximo cuando la reacción se desarrolla en el reactor a la temperatura correspondiente al equilibrio vapor-líquido y los componentes se alimentan o se separan en los puntos correspondientes del gradiente de puntos de ebullición y de concentración.

5.  
10.

En el procedimiento según la invención existe entre las sustancias iniciales, el disolvente y los productos de reacción un equilibrio físico. Con el reactor que trabaja en equilibrio vapor-líquido puede conseguirse que se forme de modo parecido al gradiente de puntos de ebullición un gradiente de concentración correspondiente a las condiciones químicas, termodinámicas y cinéticas (véase la Fig. 1). De esta manera es posible separar rápidamente entre sí los reactivos semivolátiles, los subproductos gaseosos indeseados y los productos principales que tienen un elevado punto de ebullición. De esta manera, la selectividad del procedimiento es extraordinariamente grande, el rendimiento es por ello excelente, y la calidad de los productos es mejor que la obtenida mediante los procedimientos conocidos. Con ayuda del procedimiento según la invención, los dialcohilfosfitos no solamente pueden fabricarse a esca

15.  
20.  
25.

la de laboratorio sino también a escala industrial con rendimientos del 94-97%. Después de separar el disolvente, los productos tienen un grado de pureza del 96-98%. - - - - -

- El objeto de la invención es por consiguiente un
5. procedimiento para la fabricación de ésteres fosfóricos que contienen grupos alquilo de  $C_{1-4}$  mediante la reacción de tricloruro de fósforo y los correspondientes alcoholes de  $C_{1-4}$  en un disolvente orgánico inerte. El procedimiento según la invención está caracterizado porque la mezcla de
  10. reacción, la cual contiene tricloruro de fósforo, el alcohol de  $C_{1-4}$  y como disolvente benceno, un homólogo de benceno, benceno halogenado o un hidrocarburo halogenado alifático de  $C_{1-4}$ , se transforma en un reactor que trabaja en equilibrio vapor-líquido, en la zona de reacción de 45-110°C (véase en la Fig. 2) en los puntos correspondientes del gradiente de puntos de ebullición y de concentración, se mantiene la mezcla de reacción en esta zona hasta la transformación completa de las sustancias iniciales, se separa del dialcohilfosfite el exceso de ácido clorhídrico que se origina
  15. en la reacción y los cloruros de alquilo en la zona de rectificación de 10-70°C, y se elimina a través del desflamador a 10-25°C libre de sustancias iniciales, se libera el dialcohilfosfite originado en la zona del fondo a 70-135°C de los reactivos y de los subproductos volátiles, se extrae conjuntamente con el disolvente del fondo y se libera, en
  20. caso de desearse, del disolvente. - - - - -
  - 25.

Según un modo de ejecución preferente de la invención, se realiza en las zonas que presentan las temperaturas de 10-70°C, 45-110°C y 70-135°C, correspondientes al gradiente de temperatura, la reacción y la separación en diferentes partes de la cámara de reacción. - - - - -

Los componentes pueden alimentarse en forma líquida, dispersada o en forma de vapor, conjunta o individualmente. - - - - -

10. Como disolventes se utilizan benceno, homólogos de benceno, preferentemente tolueno o xilol, bencenos halogenados, preferentemente clorobenceno o hidrocarburos halogenados alifáticos, preferentemente tetracloruro de carbono, tricloroetileno, etc. El disolvente seleccionado de manera adecuada y mantenido en ebullición, también tiene la función de un medio de transporte para el material. Los vapores ascendentes del disolvente aceleran la expulsión del ácido clorhídrico y de los cloruros de alquilo, mientras que el condensado que gotea hacia abajo disuelve el producto, transportándolo de esta manera al fondo. - - - - -

15. El reactor puede estar realizado sin llenar, provisto de un mecanismo agitador, configurado como reactor de cuerpos llenadores o como reactor de platos o de superficies de guía. Su material de construcción debe ser resistente a los ácidos, por ejemplo mediante un recubrimiento de esmalte, de plomo o de materia plástica, preferentemente

20.

25.

teflon. El reactor está equipado con calefacción indirecta, debido a que el tricloruro fosfórico reacciona con el agua y con el vapor de agua. Como medio de calefacción se utiliza preferentemente petróleo, difil o aceite previamente calentados. Un reactor de cuerpos llenadores contiene los cuerpos llenadores corrientes para estos fines, como anillos de porcelana, anillos de vidrio, etc. - - - - -

5.

El procedimiento según la invención puede realizarse de manera discontinua, semicontinua o continua. - - - -

10.

En el funcionamiento discontinuo se procede del modo siguiente: - - - - -

15.

Las sustancias iniciales (tricloruro de fósforo, alcohol, eventualmente disolventes) se alimentan conjunta o individualmente en los puntos calculados del reactor en la zona de reacción (en su caso en el fondo). De la mezcla mantenida en estado de ebullición, los componentes volátiles más ligeros fluyen en la dirección hacia la cabeza, y los componentes menos volátiles fluyen en la dirección del fondo, en donde se acumulan. En consonancia con la volatilidad y la concentración de los componentes se forma en la altura del reactor un gradiente de temperatura. A medida que avanza la reacción, varía la composición de la mezcla, es decir, la concentración local de los componentes, tanto en función del tiempo como también en función del lugar, y debido a

20.

25.

ello se modifica también el gradiente de temperatura. El co

mienzo de la reacción está caracterizado por una intensa ebullición y desflamación por la presencia de tricloruro de fósforo todavía no transformado. Estos fenómenos son más débiles hacia el final de la reacción en la presencia de un disolvente, y sin disolvente terminan completamente. El intenso desarrollo de gas que se origina al principio también termina al final del proceso. El ácido clorhídrico originado en la reacción y el cloruro de alquilo gaseoso escapan rápidamente de la zona de reacción a través de la zona de rectificación y del desflamador, mientras que el producto final se acumula en el fondo. Finalmente, en el caso de desearse, se separa el dialcohilfosfite del disolvente o se emplea conjuntamente con este último directamente para otras síntesis. - - - - -

15. El proceso continuo se desarrolla del modo siguiente: - - - - -

Las sustancias iniciales (alcohol, tricloruro de fósforo, disolvente) se alimentan mediante dispositivos dosificadores de modo continuo en los puntos correspondientes del reactor calentado en la zona de reacción correspondiente al gradiente de temperatura y de concentración. A medida que avanza la reacción, los componentes con un punto de ebullición más alto fluyen hacia abajo, al fondo, y los subproductos fluyen hacia arriba y salen a través de la zona de rectificación y del desflamador. La solución se extrae del

fondo y se trata del modo ya descrito. - - - - -

5. Mediante la invención se ha creado un procedimiento nuevo, moderno, que también puede realizarse bien a escala industrial, con el cual pueden fabricarse dialcohilfosfitos de gran pureza con un rendimiento muy bueno. - - - - -

La invención se describe más detalladamente con ayuda de los siguientes ejemplos, pero sin estar limitada a los mismos. - - - - -

Ejemplo 1

10. Fabricación discontinua de dialcohilfosfito en un reactor tubular no llegado

15. En el fondo con cabida de 30 litros de un reactor tubular de vidrio de 1 m de longitud se alimentan con refrigeración 8,7 litros de tricloruro de fósforo y 17,5 litros de alcohol etílico. A continuación se calienta lentamente, iniciándose paulatinamente la formación de ácido clorhídrico y de cloruro de etilo. Estos gases salen a través del condensador de serpentín de vidrio. Durante la reacción se produce en el fondo y en la zona de reacción, de manera correspondiente al equilibrio vapor-líquido de tricloruro de fósforo, ácido clorhídrico y cloruro de etilo, el ajuste una temperatura de 70-75°C, en el centro del reactor una temperatura de 55-60°C y en la parte de la cabeza una temp
- 20.

5. ratura de 15-20°C. A medida que avanza la reacción, la formación de gas y la condensación se debilitan y terminan finalmente en su totalidad. La temperatura aumenta en la parte de la cabeza del reactor a 25-28°C y en el fondo a 95-105°C, mientras que en el centro del reactor desciende a 45-40°C. - - - - -

10. El producto acumulado en el fondo puede extraerse al final de la reacción y utilizarse directamente. Se obtienen 13,16 Kg de producto, lo cual equivale a un rendimiento del 95,57%.  $n_D^{20} : 1,4032$ ; contenido de dietilfosfito: 97%.

#### Ejemplo 2

#### Fabricación semicontinua de metiletilfosfito en un reactor de cuernos llenadores

15. En un primer matraz de 500 ml de volumen se introducen previamente 200 ml de benceno, 12 ml de alcohol metílico y 17 ml de alcohol etílico. La mezcla se calienta de tal manera que se pone en ebullición y el vapor que se origina fluye al reactor de vidrio llenado de 30 cm de longitud y 3 cm de diámetro, montado encima del matraz, precipitándose en el refrigerador montado sobre el reactor.
20. En la parte superior del reactor tubular se alimentan dentro de 20 minutos 17 ml de tricloruro de fósforo. Como resultado de la reacción que se desarrolla en la cámara de vapor sale ácido clorhídrico, cloruro de metilo y cloruro de etilo del

- refrigerador, mientras que el producto deseado se acumula en el fondo. Durante la reacción, la temperatura de la mezcla en ebullición en el matraz aumenta a 57-63°C. Después de separar el disolvente se obtienen 23,70 g de metiletilfosfito, lo cual equivale a un rendimiento del 97,97%.
5.  $n_D^{20}$  : 1,4045. Grado de pureza: 98,5%. - - - - -

### Ejemplo 3

#### Fabricación continua de diisopropilfosfito en un reactor de platos

10. Sobre el sexto plato del reactor calentado y en funcionamiento, de 1,2 m de longitudinal, con un diámetro de 15 cm y que presenta 10 platos, se alimentan cada hora 1,3 litros de tricloruro fosfórico, 3,4 litros de alcohol isopropílico y 30 litros de clorobenceno (temperatura en el punto de alimentación: 60-63°C). De la mezcla mantenida en ebullición, la cual se encuentra en equilibrio, se separan los productos gaseosos liberados, ácido clorhídrico e isopropilcloruro, a través de la zona de rectificación caliente de 45-50°C y del desflamador. El diisopropilfosfito formado se mueve conjuntamente con el disolvente de un plato al otro hacia abajo y llega finalmente, liberado de los reactivos volátiles y de los subproductos, al fondo, cuya temperatura es de 105-110°C. Después de separar el disolvente se obtienen por hora 2,39 Kg de producto, lo cual equiva
- 15.
- 20.

le a un rendimiento del 96,4%.  $n_D^{20}$  : 1,4065. Contenido del producto en diisopropilfosfito: 98,8%. - - - - -

Ejemplo 4

Fabricación continua de dimetilfosfito en un reac-

5. tor de cuerpos llenadores

En el reactor calentado, llenado con anillos de porcelana (longitud: 6 m; diámetro 0,4 m), se alimentan en una altura de 4,2 m cada hora 79 litros de tricloruro de fósforo, 109 litros de alcohol metílico y 450 litros de tetracloruro de carbono. En el equilibrio estacionario se produce el ajuste de las siguientes temperaturas: fondo 95°C, zona de ebullición 75-95°C, zona de reacción 45-65°C, zona de rectificación 35-45°C. A través del desflamador salen cada hora 40 Nm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico gaseoso y 20 Nm<sup>3</sup> de cloruro de metilo, y del fondo se extraen cada hora 500 litros de solución de dimetilfosfito, la cual contiene un 12,0% de dimetilfosfito. El rendimiento, previa separación del disolvente, es de 97,5 Kg por hora. Esto equivale a un rendimiento del 97,78%. El contenido de dimetilfosfito del producto es de un 96%, siendo su contenido en monometilfosfito inferior al 0,6%, y el contenido en ácido clorhídrico inferior al 0,4%.  $n_D^{20}$  : 1,4019. - - - - -

Ejemplo 5

Fabricación continua de dietilfosfito en un reac-

tor de cuerpos llenadores

- En un recipiente esmaltado de 50 litros de volumen, provisto de un agitador, se alimentan mediante una bomba dosificadora cada hora 39,5 litros de tricloruro de fósforo, 80 litros de alcohol etílico y 450 litros de benceno. La mezcla homogeneizada se alimenta a la altura de 4,2 m del reactor calentado de cuerpos llenadores que tiene una altura total de 6 m (diámetro: 0,4 m). En el equilibrio estacionario se produce en el reactor el ajuste de las siguientes temperaturas: fondo 98°C, zona de ebullición 80-98°C, zona de reacción 47-78°C, zona de rectificación 40-55°C. A través del desflamador salen cada hora 10 Nm<sup>3</sup> de cloruro de etilo y 20 Nm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico gaseoso. Del fondo se extraen cada hora 490 litros de solución, la cual contiene un 13,5% de dietilfosfito. El rendimiento horario del producto liberado de benceno es de 60,6 Kg. Esto equivale a un rendimiento del 96,85%. El producto no contiene trisilfosfito ni ácido fosfórico. Su contenido en dietilfosfito es del 98%, el contenido en monoetilfosfito es del 0,4% y el contenido en ácido clorhídrico es del 0,5%.  $n_D^{20} = 1,4075$ . - - - - -

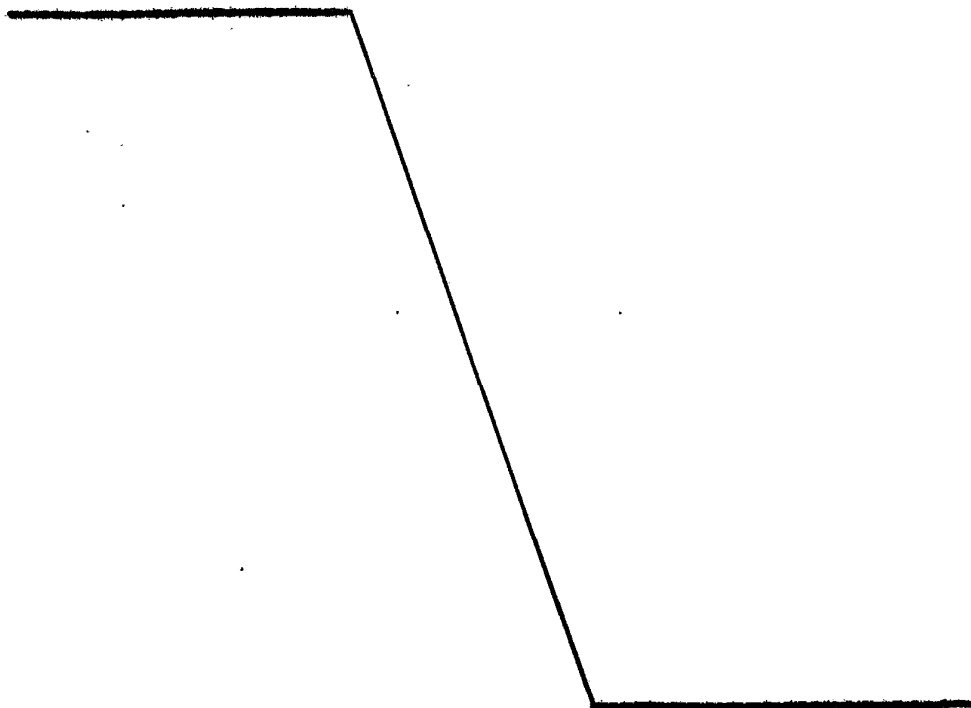
La presente memoria está complementada por una lámina de dibujos, en la que - - - - -

- Fig. 1 representa un esquema de un reactor, y en ella se aprecia el desflamador 1, la zona de rectificación 2, la zona de reacción 3 y la zona de fondo 4, así como la

entrada 5 de la mezcla de reacción, constituida por tricloruro de fósforo, alcoholes y disolventes, la salida 6 del ácido clorhídrico, la salida 7 de los cloruros de alquilo, la salida 8 del dialcohilfosfito y la salida 9 del disolvente.

5. Fig. 2 muestra la concentración local de los componentes, en el reactor, siendo las líneas 10, 11, 12, 13, 14 y 15, respectivamente las representaciones de las concentraciones del dialcohilfosfito, disolvente, tricloruro de fósforo, alcoholes, cloruros de alquilo y ácido clorhídrico. - -

10. A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para fabricar ésteres fosfóricos, que contienen grupos alquilo de  $C_{1-4}$  mediante la reacción de tricloruro de fósforo y los correspondientes alcoholes de  $C_{1-4}$  en un disolvente orgánico inerte, caracterizado porque la mezcla de reacción, la cual contiene tricloruro de fósforo, el alcohol de  $C_{1-4}$  y como disolvente benceno, un homólogo de benceno, benceno halogenado o un hidrocarburo halogenado alifático de  $C_{1-4}$ , se hace reaccionar en un reactor que trabaja en equilibrio vapor-líquido, en la zona de reacción de 45-110°C en los puntos correspondientes del gradiente de puntos de ebullición y de concentración, se mantiene la mezcla de reacción en esta zona hasta la transformación completa de las sustancias iniciales, se separa del dialcohilfosfito el exceso de ácido clorhídrico que se origina en la reacción y los cloruros de alquilo en la zona de rectificación de 10-70°C, y se elimina a través del desfleador a 10-25°C libre de sustancias iniciales, se libera el dialcohilfosfito originado en la zona del fondo a 70-135°C de los reactivos y de los subproductos volátiles, se extrae conjuntamente con el disolvente del fondo y se libera, en caso de descarse, del disolvente. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en las zonas que presentan las temperaturas de 10-70°C, 45-110°C y 70-135°C, correspondientes al gradiente
- 25.

te de temperatura, se realiza la reacción y la separación en diferentes partes de la cámara de reacción. - - - - -

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se realiza en un reactor vacío, en un reactor tubular de cuerpos llenadores o en un reactor de platos. - - - - -

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque como alcohol de  $C_{1-4}$  se utiliza metanol, etanol y/o n-propanol. - - - - -

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque como disolvente orgánico inerte se utilizan hidrocarburos clorados, preferentemente tetracloruro de carbono, o benceno o sus homólogos. - - - - -

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque el dialcohilfosfito se separa del disolvente. - - - - -

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque se efectúa la ulterior utilización del dialcohilfosfito formado conjuntamente con el disolvente. -

8.- "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR ESTERES FOSFORICOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinte hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina de dibujos que la ilustra.

MADRID, 21 MARZO 1978  
P.A. M. CURELL SUÑOL



maf.

FIG.1

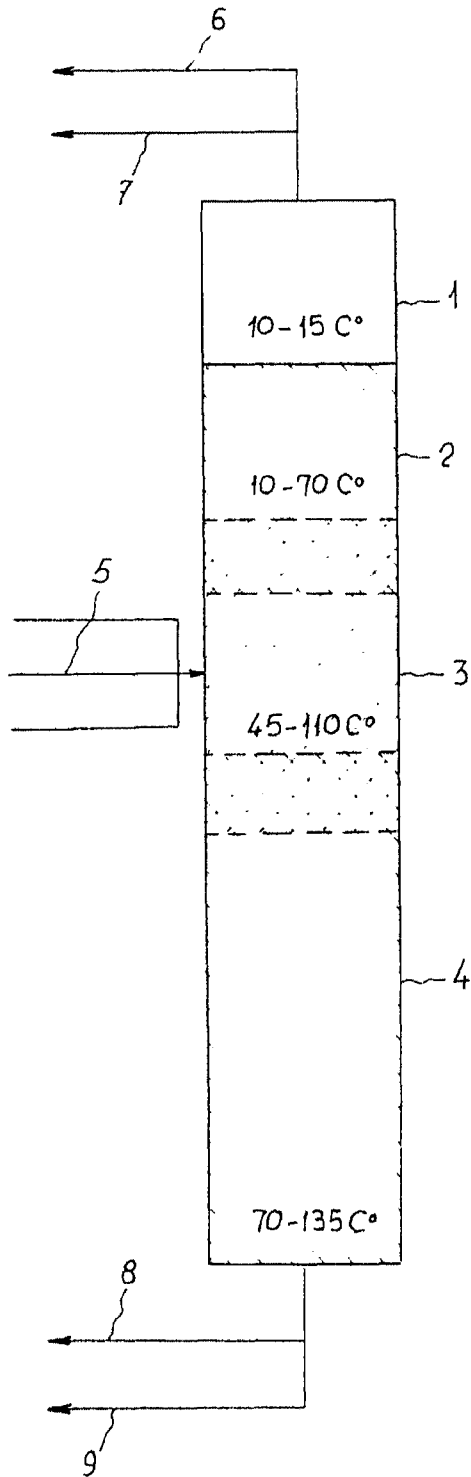
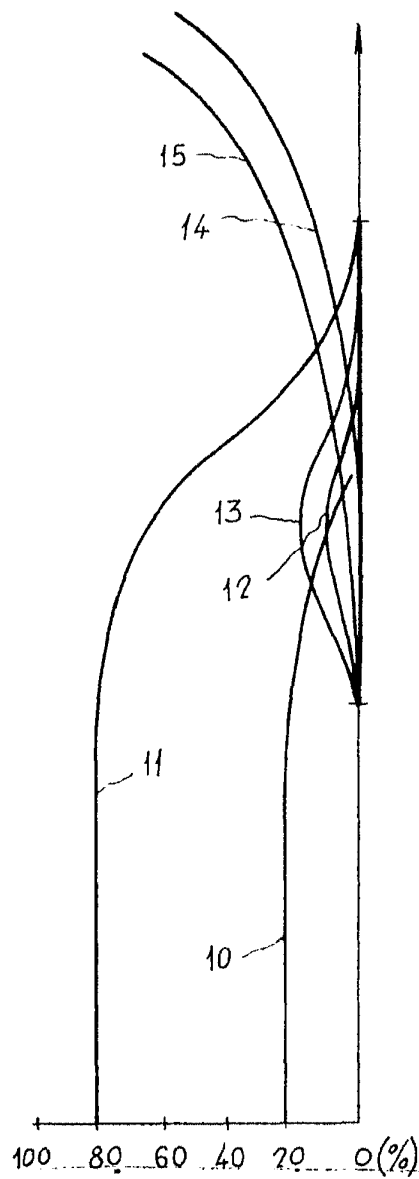


FIG.2



MADRID, 21 MAR 1978

P. A. M. CURELL SUÑER

*Curell*