

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	482902	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	27 JUL 1979	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 28 33 342.8	29 de Julio de 1978	R. Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02F 9/12	

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDO FOSFORICO NEUTROS
CADUCADO

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana
(72) INVENTOR (ES)
(73) TITULAR (ES)
(74) REPRESENTANTE
Don José Miguel Gomez-Acebo Pombo

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de ésteres de ácido fosfórico neutros por reacción de oxihaluro de fósforo, pentahaluro de fósforo, dihaluro de monoéster de ácido fosfórico o haluros de diéster de ácido fosfórico con compuestos hidroxiarílicos en presencia de soluciones acuosas de hidróxido alcalinotérreo y/o hidróxido alcalino y disolventes orgánicos, no miscibles con agua según el método de condensación en las superficies límites entre fases.

Ya se conoce la obtención en escala industrial de ésteres arílicos de ácido fosfórico neutros por reacción de compuestos hidroxiarílicos, en caso dado en disolventes, frecuentemente en presencia de catalizadores, con, por ejemplo, oxiclorigen de fósforo en medio anhidro bajo liberación de gas de clorigen de hidrógeno. Resultan desventajosas las temperaturas frecuentemente altas bajo las cuales se han de realizar las reacciones y que, especialmente hacia finales de la reacción, son necesarias para expulsar ampliamente el gas de clorigen de hidrógeno formado. De esta manera se fomenta la formación de productos secundarios y se empeora el color del producto.

Para la obtención de productos puros se necesitan operaciones de purificación industrialmente costosas, tales como destilaciones de los ésteres parcialmente alto punto de ebullición bajo vacío, o recristalizaciones de los ésteres en disolventes adecuados.

Una desventaja especial es la formación de gas clorigen. Debido a la corrosión que esto provoca se imponen altas exigencias a los materiales de las instalaciones en las cuales se han de preparar los ésteres. Además se deben disponer dispositivos especiales en los cuales se recoge el gas clorigen formado y donde, por ejemplo, es absorbido por agua.

Existe por lo tanto una necesidad de evitar las mencionadas desventajas en la obtención industrial de ésteres de arilo de ácido fosfórico neutros.

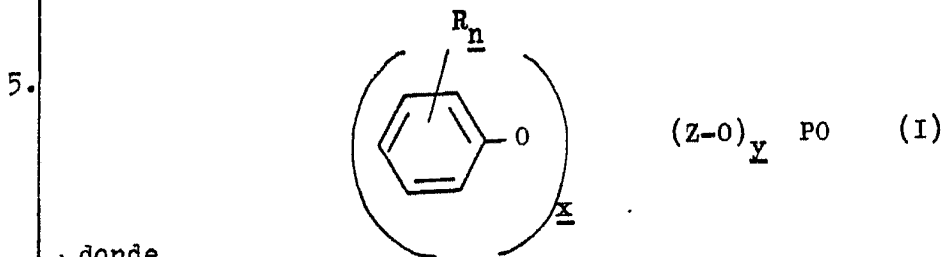
5. Ya se conoce desde hace tiempo que, entre otros, los ésteres de arilo de ácido fosfórico neutros se pueden obtener por reacción de oxicloriguro de fósforo con compuestos hidroxiarílicos en presencia de soluciones acuosas de hidróxido alcalino, a temperaturas bajas, según el método de Schotten-Baumann W. Autenrieth, Ber. Deutsche chem. Gesellsch. 30, 2372 (1908)7.
10. Las desventajas conocidas de la reacción según Schotten-Baumann consisten en la saponificación, que se desarrolla simultáneamente como reacción secundaria, de los cloruros de ácido por las soluciones acuosas de hidróxido alcalino existentes a las sales alcalinas de los ácidos el que basan los cloruros
15. de ácido. Las sales alcalinas de los ácidos así formadas ya no reaccionan bajo las condiciones de reacción con los compuestos hidroxiarílicos, por lo que el método según Schotten-Baumann solo en casos muy especiales suministra rendimientos casi cuantitativos.
20. Los cloruros de ácido polibásicos se exponen por lo tanto en toda la etapa del desarrollo de la reacción a esta reacción secundaria. Por esta razón al emplear haluros de ácido di- o tribásicos por regla general no se obtienen buenos rendimientos en ésteres neutros.
25. Los rendimientos en ésteres arílicos de ácido polifosfórico neutros cuantificados como "buenos" por Autenrieth se han de considerar, por lo tanto, desde este punto de vista. Un trabajo conforme a sus instrucciones de preparación condujo a rendimientos que en ningún caso sobrepasaron un 60 % (ensayo comparativo 1).
- 30.

Otra desventaja reductora del rendimiento se describe en la patente US 1 837 176. Allí se señala que en la preparación de trifenilfosfato según el método de Schotten-Baumann se separa cloruro de ácido difenilfosfórico en forma sólida y por lo tanto no participa en la ulterior reacción. Esta desventaja se elimina mediante la adición de una cantidad reducida de un disolvente orgánico como facilitador de la reacción en un cantidad tal que el éster de fenilo del ácido fosfórico neutro a las temperaturas de reacción indicadas de 0 - 30°C aún se pueda separar en forma sólida. La cantidad del disolvente empleado asciende a menos de un 10 % en peso de la cantidad teóricamente posible de trifenilfosfato. Además, se intenta controlar la reacción de bonificación no empleándose ningún exceso de alcali. Una elaboración conforme a las instrucciones de obtención condujo solo a rendimientos hasta un 75 % (ejemplo comparativo 2).

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los oxihaluros de fósforo, los pentahaluros de fósforo, los dihaluros de monoéster de ácido fosfórico o los haluros de diéster de ácido fosfórico en la reacción con compuestos hidroxiarílicos en presencia de soluciones acuosas de alcalitérreo y/o hidróxido alcalino forman ésteres neutros en rendimientos casi cuantitativos si se emplea un disolvente orgánico y un exceso del compuesto hidroxiarílico y del hidróxido alcalinotérreo y/o hidróxido alcalino.

Esto resulta sorprendente ya que según lo anteriormente indicado una saponificación parcial del oxihaluro de fósforo debiera haber sido acelerada por la presencia de las cantidades de hidróxido alcalinotérreo y/o hidróxido alcalino en exceso.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de ésteres de ácido fosfórico neutros de fórmula general (I)



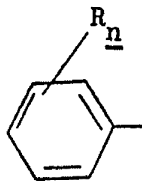
donde

R significa un átomo de hidrógeno, un resto alquilo con 1-20, preferentemente 1-4 átomos de carbono, un resto alcoxi con 1-20, preferentemente 1-4 átomos de carbono, un resto fenoxi, un resto fenilo, que en caso dado está anillado, un sistema de anillo aromático bicíclico anillado, que está interrumpido por un heteroátomo, tal como nitrógeno, un grupo nitrilo o un átomo de halógeno (Cl, Br, F),

n está por un número entero entre 1 y 5 y los restos R pueden ser iguales o diferentes,

x representa un número entero entre 1 y 3,

Z significa un resto alquilo con 1-20 átomos de carbono, o un resto de fórmula

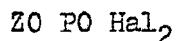


25. donde

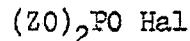
R y n tienen el significado de arriba e

Y está por el número 1 - x,

por reacción de oxihaluros de fósforo, pentahaluros de fósforo, dihaluros de monoéster de ácido fosfórico o haluros de diéster de ácido fosfórico de fórmula (II) o bien (III)



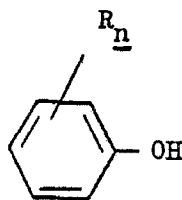
(II)



(III)

5. donde Z tiene el significado anteriormente indicado y Hal representa Cl y/o Br, con compuestos hidroxiarílicos de fórmula general (IV)

10.



(IV)

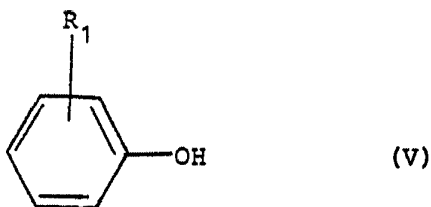
15. donde R y n tienen los significados indicados, o sus mezclas en una mezcla bifásica de un disolvente orgánico y solución acuosa de hidróxido alcalinotérreo y/o hidróxido alcalino, caracterizado porque, referido al compuesto de haluro de fósforo se emplea un exceso de compuesto hidroxiarílico y un exceso en hidróxido alcalinotérreo y/o hidróxido alcalino, estando presente un disolvente orgánico en tales cantidades de manera
20. que se formen soluciones al 10 hasta 50 % en peso del éster del ácido fosfórico neutro, y después de la reacción se separa la fase orgánica y el éster de ácido fosfórico formado se aísla por eliminación del disolvente.

25. Como oxihaluro de fósforo se emplea el procedimiento de la presente invención preferentemente oxicloruro de fósforo. También es posible el empleo de pentahaluros de fósforo, preferentemente pentacloruro de fósforo. Asimismo se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención los dihaluros de monoéster de ácido fosfórico o los haluros de diéster de ácido
30. fosfórico, tal y como se pueden obtener, por ejemplo, por reac-

5. ción de oxihaluros de fósforo con un defecto de compuestos hidroxiorgánicos. Como ejemplos de estos compuestos, conocidos por la literatura, sean mencionados: dicloruro de éster de monoétilo del ácido fosfórico, dicloruro del éster de mono-2-etilhexilo del ácido fosfórico y cloruro del éster de difenilo del ácido fosfórico.

Reactantes para los compuestos de fósforo mencionados, son, según el procedimiento de la presente invención, los compuestos hidroxiarílicos de fórmula general (V)

10.



15.

donde

R significa un átomo de hidrógeno, un resto alquilo con 1-20, preferentemente 1-4 átomos de carbono, un resto alcoxi con 1-20, preferentemente 1-4 átomos de carbono, un resto fenoxi, un resto fenilo, que en caso dado está anillado, un sistema de anillo aromático, bicíclico, que está interrumpido por un heteroátomo, tal como nitrógeno, un grupo nitrilo o un átomo de halógeno (Cl, Br, F) y

20.

n representa un número entero entre 1 y 5 y los restos R pueden iguales o diferentes.

25.

Estos compuestos se pueden emplear solos o también en mezclas arbitrarias entre sí en el procedimiento de la presente invención.

30.

Compuestos adecuados son, por ejemplo: fenol, o-, m- y p-cresol, o-, m- y p-isopropilfenol, o-, m- y p-sec.-butilfenol, o-, m- y p-terc.-butilfenol; o-, m- y p-n-nonilfenol,

2-etoxifenol, 4-fenoxifenol, 4-fenilfenol, o- y p-clorofenol, o- y p-bromofenol, tribromofenol, α -naftol o -hidroxiquinolina. Los compuestos o, m y p se pueden emplear solos o en mezcla arbitraria entre sí.

5. En la reacción se emplea un exceso de hidroxiarfílico, en especial se emplea un 1,01 - 4 moles, preferentemente 1,02 - 1,5 moles por equivalente de compuesto de haluro de fósforo.

10. Como disolvente y/o diluyente se emplean en la reacción realizada según la presente invención compuestos orgánicos inertes bajo las condiciones de reacción, que no sean miscible con agua. Como ejemplos sean mencionados: benceno, tolueno, xileno e hidrocarburos halogenados, tales como por ejemplo, clorobenceno, cloruro metilénico y 1,2-dicloroetano.

15. En una forma de realización especialmente ventajosa del procedimiento de la presente invención se emplean los compuestos hidroxiarfílicos que participan en la reacción o los ésteres que se forman en la reacción como disolventes. Condición previa para ello es que los puntos de fusión o solidificación de éstos compuestos se encuentren por debajo de la temperatura de reacción.
- 20.

Los disolventes se emplean en tales cantidades de manera que se formen preferentemente soluciones del 15 al 30 % en peso del éster del ácido fosfórico neutro en el disolvente empleado.

25. Como soluciones acuosas de hidróxido alcalinotérreo y/o hidróxido alcalino se pueden emplean las soluciones de hidróxido de litio, de sodio, de potasio, de calcio o de amonio. Con preferencia se emplean las soluciones de hidróxido alcalino. Con especial preferencia se emplea según el procedimiento de la presente invención una solución acuosa de hidró-
- 30.

xido sódico.

La cantidad de hidróxido alcalinotérreo y/o hidróxi-
do alcalino asciende a 1,01 - 2 moles, preferentemente 1,01 -
1,25 moles por equivalente de compuestos de haluro de fósforo.
5. Los contenidos de las soluciones acuosas de hidróxido alcalino-
térreo y/o hidróxido alcalino en hidróxido alcalinotérreo y/o
hidróxido alcalino puros pueden ser diferentes, teniendo espe-
cial preferencia las concentraciones entre un 10 y 60 % en
peso, con especial preferencia entre un 25 - 53 % en peso. Du-
10. rante toda la reacción se encuentra el pH entre 8 y 14 y de-
pende de la acidez del compuesto hidroxiarílico empleado y
del exceso de hidróxido alcalinotérreo y/o hidróxido alcalino.

El empleo de altas concentraciones de hidróxido al-
calinotérreo y/o hidróxido alcalino representa una forma de
15. ejecución especial con procedimiento de la presente invención.
El haluro alcalinotérreo y/o haluro alcalino que se forma du-
rante la reacción se separa en forma sólida después de alcan-
zar el límite de saturación y, una vez terminada la reacción,
se puede separar según procedimientos conocidos, por ejemplo,
20. a través de filtros giratorios, centrifugas o aparatos semi-
lares. Un aumento de la fase de reacción acuosa mediante so-
lución saturada de haluro alcalinotérreo y/o haluro alcalino,
convenientemente de la fase de reacción acuosa, que se obtie-
ne después de separar el haluro alcalinotérreo y/o haluro
25. alcalino y la fase orgánica, puede influenciar ventajosamente
la reacción.

Mediante esta variante del procedimiento se reduce
considerablemente la contaminación de las aguas residuales
con haluros alcalinotérreo y/o haluros alcalinos.

30. Se ha demostrado que la reacción se desarrolla por

regla general sin catalizadores con suficiente rendimiento y suficiente velocidad. Como catalizadores que elevan especialmente la velocidad de reacción entran en consideración las aminas terciarias, los compuestos cuaternarios de amonion, fosfonion y sulfonion, tales como por ejemplo, trietilamina, n-butilamina o hidróxido de tetrametilamonion. La concentración de catalizadores puede variar entre amplios márgenes, preferentemente se emplea 0 hasta 0,1 mol de catalizador por mol de compuesto hidroxiarílico empleado.

10. Rendimientos especialmente buenos en ésteres neutros se obtienen si se trabaja a temperaturas entre 5 y 95°C, preferentemente 25 y 50°C.

Los tiempos de reacción ascienden, según la forma de llevar la reacción y la temperatura en la que se realiza la reacción, a 5 hasta 90 minutos y se puede acortar mediante el empleo de catalizadores.

15. El procedimiento de la presente invención se puede realizar mezclando el compuesto hidroxiarílico con la solución de hidróxido alcalinotérreo y/o hidróxido alcalino, en caso dado bajo adición de agua o adición de solución saturada de haluro alcalinotérreo y/o haluro alcalino en una caldera provista de agitador y refrigerable y bajo fuerte agitación con el oxihaluro de fósforo, pentahaluro de fósforo, dihaluro de monoéster de ácido fosfórico o haluro diéster de ácido fosfórico disueltos en el disolvente orgánico a tal velocidad que la temperatura se pueda regular por enfriamiento.

20. La elaboración de la mezcla de reacción se efectúa, una vez terminada la reacción, en forma conocida. Así se libera la emulsión de reacción, en caso dado por filtración, de los haluros alcalinotérreos y/o haluros alcalinos precipitados,

30

se separa y la fase orgánica se lava en aparatos mezcladores-separadores o separadores con ácido y después con agua hasta estar libres de electrolito. El disolvente se separa por destilación. El residuo que queda se puede someter a una ulterior purificación, tal como por destilación o cristalización. Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención consiste, sin embargo, en que al emplear compuestos de partida puros y trabajar bajo atmósfera inerte durante todo el proceso de obtención del éster del ácido fosfórico es suficiente la evaporación del disolvente para que como residuo se obtengan los ésteres puros, de color claro.

Para la realización continua del procedimiento de la presente invención se conocen los aparatos industriales. Según una forma de ejecución especial se alimentan la solución, emulsión o suspensión del compuesto hidroxialfílico en solución acuosa de hidróxido alcalinotérreo y/o hidróxido alcalino y la solución del oxihaluro de fósforo, pentahaluro de fósforo, dihaluro de monoéster de ácido fosfórico o haluro diéster de ácido fosfórico en el disolvente empleado en forma continua a un reactor de lazada y se hacen reaccionar entre sí. El reactor de lazada se compone de un lazo de tubos con intercambiador de calor, una bomba centrífuga para mezclar y rebombear la mezcla de reacción y dispositivos dosificadores para los reactivos. A través de una tubuladura de salida sale la emulsión de reacción, en caso dado la suspensión de reacción, hacia una bomba que impulsa la mezcla de reacción a través de una tubería en la que se termina la reacción. El tubo de flujo está descrito en la patente alemana DS 1 920 302 y en la patente US 3 674 740.

Este se compone de una secuencia alternante de sec-

ciones de residencia de mayor ancho interior de tubo y de secciones de mezcla de menor ancho interior de tubo, garantizando estos últimos unos índices Reynold superiores a 2.000.

5. Es ventajosa una combinación de como mínimo tres secciones de tiempo de residencia y tres secciones de mezcla. Según una forma de ejecución especial varían las proporciones de los diámetros del tubo de las secciones de residencia con respecto a las secciones de mezcla entre 3 y 50 y su proporción de longitud entre 1 y 50.

10. Los diámetros del tubo de las secciones de mezcla se seleccionan tan grandes de manera que la velocidad de flujo en estas secciones correspondan a índices de Reynold de como mínimo superiores a 2.000, sin embargo preferentemente superiores a 2.300. Durante el flujo a través de los tubos de mezcla se
15. forma una emulsión estable. El volumen de los tubos de residencia a continuación y la velocidad de flujo que por lo tanto aquí existe se dimensiona mediante la selección de los diámetros de estos tubos de manera que no se presente ningún desmezclamiento y se realice un intercambio de sustancia óptimo.

20. Según otra forma de ejecución preferente se realiza la reacción en una cascada de calderas provistas de agitador.

Los tiempos de residencia ascienden para la combinación reactor de lazada-tubo de flujo de 5 hasta 30 minutos, para la cascada de 15 hasta 60 minutos.

25. Los ésteres de ácido fosfórico neutros obtenidos según la presente invención se emplean como plastificantes, aceites hidráulicos de difícil inflamación y aditivos para productos de aceites minerales.

Ejemplo 1

30. En un matraz de tres cuellos provisto de agitador,

embudo goteador y termómetro se introducen 169,4 g de fenol con 50 cc de tolueno, 240 g de agua y 155,5 g de lejía sódica al 45 %. Bajo fuerte agitación se gotea en el transcurso de 20 minutos una solución de 76,7 g de oxiclورو de fósforo y 250 cc de tolueno. La temperatura se mantiene por enfriamiento entre 25 y 30°C. Se sigue agitando durante 30 minutos a 30°C. Las fases se separan. La capa orgánica se lava una vez con ácido fosfórico al 5% y tres veces con agua. El tolueno se separa por destilación y el residuo se fracciona en alto vacío. A 188 - 190°C y 0,6 torr se obtienen 160,2 g de producto puro. El rendimiento asciende a un 98,2 % de la teoría.

Ejemplos 2 hasta 7

Estos se realizaron en la forma descrita en el ejemplo 1. Los parámetros más importantes y los resultados están resumidos en la tabla a continuación.

Ejem- plo	moles de compuesto hidroxiarílico moles de oxiclورو ro de fósforo	moles de NaOH por moles de oxiclورو ruru de fósforo	% de éster en solución toluénico	Rendimien to % de la teoría
20.	2 3,6 moles de m, p-cresol (cresol 70)	3,5 moles	43	97,9
	3 4,5 moles de m, p-cresol	4,0 moles	44	98,9
	4 3,6 moles de p-clo- rofenol	3,5 moles	31	98,2
25.	5 3,6 moles de tribro- mofenol	3,5 moles	35	92,1 +1)
	6 3,6 moles de α -naftol	3,5 moles	33	93,4 +1)
	7 2,4 moles de fenol +3)	2,33 moles +3)	32	96,7 +2)

30. +1) Aislamiento por cristalización en tolueno
 +2) Lavado alcalino, residuo después de evaporar el tolueno
 +3) en cada caso por mol de dicloruro de éster de mono-2etilhexilo de ácido fosfórico

Ejemplo 8

En un reactor de lazada con intercambiador de calor se bombean

5. 1. 22,5 kg/h de una solución de
6,77 kg de fenol
5,44 kg de lejía sódica al 50% y
10,29 kg de agua

y

10. 2. 18,57 kg/h de una solución de
3,07 kg de oxícloruro de fósforo y
15,5 kg de tolueno

La temperatura de reacción asciende a 27°C. El tiempo de residencia medio a 11,5 minutos.

15. Después de abandonar el reactor se bombea la mezcla de reacción a través de un tubo de flujo. La temperatura se ajusta a 36°C. El tiempo de residencia medio asciende a 8 minutos.

20. Las fases se separan en un recipiente separador. La solución orgánica se lava en el separador una vez con lejía sódica diluida, una vez con ácido fosfórico diluido y dos veces con agua. Después de separar el tolueno por destilación en un evaporador de capa delgada se obtienen 6,41 kg/h de éster de trifenilo de ácido fosfórico. Esto corresponde a un 98,2 % de la teoría.

25. Ejemplo comparativo 1

30. En un matraz con agitador y termómetro se disuelven 141 g de fenol en 600 g de lejía sódica a 10%. Bajo fuerte agitación se introducen enfriando a 20°C 84,3 g de oxícloruro de fósforo en el transcurso de 13 minutos. Hacia el final del goteo se agrega lejía sódica al 10 % para mantener el pH por encima de

13. Se sigue agitando durante 40 minutos. Después se recoge la parte orgánica en éter. El éter se separa por destilación y el residuo se recristaliza en alcohol. Después de secar en el armario secador se obtienen 96,7 g de producto. El punto de fusión asciende a 49°C. El rendimiento corresponde a un 59,3 % de la teoría.
- 5.

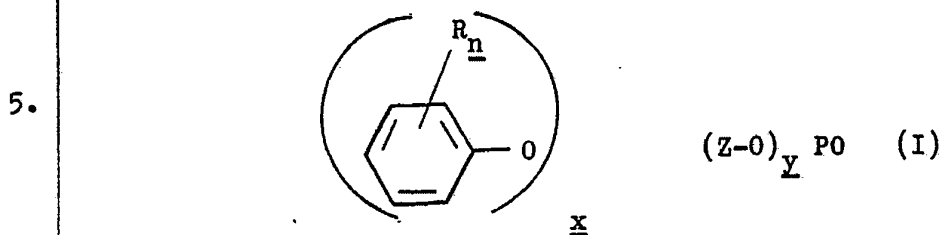
Ejemplo comparativo 2

- En un matraz provisto de agitador y termómetro se disuelven 120 g de hidróxido sódico en 390 g de agua. Después se introducen a temperatura ambiente 282 g de fenol y 30 g de xileno. La mezcla se enfría a 0 - 3°C. Se gotean entonces en el transcurso de 18 minutos 153 g de oxiclорuro de fósforo. Después de agitar durante 3 horas a 0 - 3°C se filtra. El producto sodio se recoge en xileno y por evaporación del xileno se aislan después de enfriar la solución 188 g de éster en forma pura (punto de fusión 49,3°C). En la lejía madre se hallan después de ulterior elaboración otros 28 g de éster. El rendimiento total asciende por lo tanto a un 66,3% de la teoría.
- 10.
- 15.

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido fosfórico neutros, de fórmula general

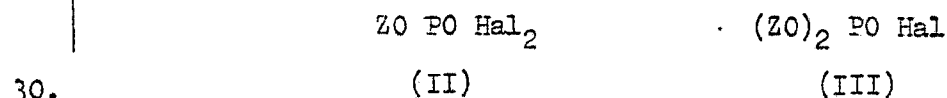


10. donde R significa un átomo de hidrógeno, un resto alquilo con 1 - 20, un resto alcoxi con 1 - 20 átomos de carbono, un resto fenoxi, un resto fenilo, que en caso dado está anillado, un sistema de anillo aromático bicíclico, que está interrumpido por heteroátomo, un grupo nitrilo o un átomo de halógeno, n representa un número entero entre 1 y 5 y los restos R pueden ser

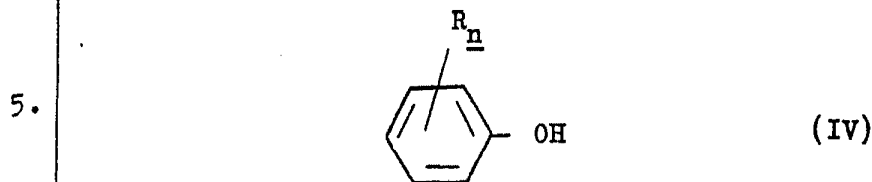
15. iguales o diferentes, x representa un número entero entre 1 y 3, Z significa un resto alquilo con 1 - 20 átomos de carbono, o un resto de fórmula



25. donde R y n tienen los significados arriba indicados e Y está por 1 cuando x está por 2 y está por 2 cuando x está por 1 y está por 0 cuando x está por 3, por reacción de oxihaluros de fósforo, pentahaluros de fósforo, dihaluros de monoéster de ácido fosfórico o haluros de diéster de ácido fosfórico de fórmulas II o bien III



donde Z tiene el significado ya indicado y Hal significa Cl y/o Br con compuestos de hidroxiarilo de fórmula general IV



donde R y n tienen los significados indicados, o sus mezclas en una mezcla bifásica de un disolvente orgánico y solución acuosa de hidróxido alcalino térreo y/o hidróxido alcalino, caracterizado porque referido al compuesto de haluro de fósforo se emplea un exceso en compuesto hidroxiarílico y un exceso en hidróxido alcalino térreo y/o hidróxido alcalino, estando presente un disolvente orgánico en tales cantidades de manera que se formen soluciones al 10 hasta 50 % en peso del ácido fosfórico neutro, y después de la reacción se separa la fase orgánica y el éster de ácido fosfórico formado se aísla por eliminación del disolvente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas entre 5 y 95°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas entre 25 - 50°C.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque la reacción se efectúa con un exceso en compuesto hidroxiarílico de 1,01 hasta 4 moles por equivalente de compuesto de fósforo.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 4, caracterizado porque la reacción se efectúa con un exceso en

hidróxido alcalino térreo y/o hidróxido alcalino de 1,01 hasta 2 moles por equivalente.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 5, caracterizado porque como haluros de ácido fosfórico se emplea oxícloruro fosfórico o dicloruro de ácido 2-etilhexilfosfórico.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 6, caracterizado porque como solución de hidróxido alcalino se emplea solución acuosa de hidróxido sódico con concentraciones entre 10 y 60 % en peso.

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 7, caracterizado porque como disolvente orgánico se emplea tolueno, clorobenceno y/o cloruro metilénico.

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 8, caracterizado porque la reacción se efectúa en forma continua en una combinación de reactor de lazada y tubo de flujo.

10.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido fosfórico neutros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 JUL 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

D. P. Firmado: J. Suarez 