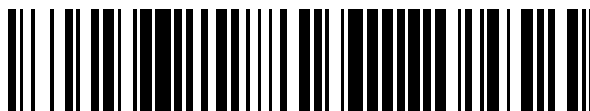


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 577**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/145** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2016 E 16197718 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 3165529**

54 Título: **Procedimiento para la reducción del contenido en cloro de bisfosfitos con unidades de 2,4-dimetilfenilo**

30 Prioridad:

**09.11.2015 EP 15193605**  
**09.11.2015 EP 15193607**  
**02.08.2016 WO PCT/EP2016/068375**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.03.2019**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)**  
**Rellinghauser Strasse 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**FRANKE, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 703 577 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la reducción del contenido en cloro de bisfosfitos con unidades de 2,4-dimetilfenilo

5 La invención se refiere a un procedimiento para la reducción del contenido en cloro de bisfosfitos con unidades de 2,4-dimetilfenilo.

10 Dado que los ligandos de fosfito se forman en última instancia a partir de  $\text{PCl}_3$ , tienen que realizarse esfuerzos particulares, para proporcionar ligandos lo más pobres en cloruro posible. Durante la hidroformilación de olefinas superiores se necesitan por regla general temperaturas elevadas, que provocan una degradación acelerada del ligando. Esto significa que en un proceso de hidroformilación que transcurre de manera continua tiene que compensarse la degradación constante de ligandos mediante la dosificación posterior de ligando nuevo. Si el ligando contiene ahora trazas de cloruro, esto significa que se acumula gradualmente cloruro en el reactor, dado que prácticamente no se evacúa cloruro del reactor. Con el contenido en cloruro creciente aumenta considerablemente en consecuencia el peligro de corrosión, entre otros de corrosión por grietas por tensión. Dado que durante la hidroformilación pueden producirse como reacción secundaria también una condensación de aldol, formándose agua, aumenta en combinación el riesgo de corrosión. Por tanto, es importante desarrollar un proceso de producción y de purificación para ligandos de fosfito, que proporcione los ligandos correspondientes con un contenido en cloruro reducido.

20 La síntesis de ligandos que contienen fósforo se describe múltiples veces en la bibliografía. Una buena revisión se encuentra en: "Phosphorous(III) Ligands in Homogeneous Catalysis - Design and Synthesis" de Paul C.J. Kamer y Piet W.N.M. van Leeuwen; John Wiley and Sons, 2012.

25 El contenido en cloruro puede determinarse analíticamente de manera sencilla; por ejemplo, mediante valoración acuosa. Más extensa es la determinación del contenido en cloro total, que además de los cloruros comprende también el cloro unido de otra manera. Tener en cuenta el contenido en cloro total es también pertinente en el sentido de que no puede descartarse que el cloro unido también de otro modo pueda dañar el reactor. Sin embargo, en la medición de los valores límite para el cloro total sigue siendo decisivo el porcentaje de cloruro.

30 Un procedimiento adecuado para la determinación del contenido en cloro total es la combustión según Wickbold con preparación de muestras según la norma DIN 51408 y medición por cromatografía iónica según la norma DIN EN ISO 10304.

35 En la bibliografía de patentes se conocen métodos para la reducción del contenido en cloro total de ligandos de organofósforo a continuación de la verdadera síntesis:

40 El documento EP 0 285 136 reivindica un procedimiento para la purificación de organofosfitos terciarios de compuestos de organofósforo pentavalentes, que se producen como productos secundarios de la síntesis o también como productos de degradación o de hidrólisis de los organofosfitos terciarios. El procedimiento prevé un tratamiento del organofosfito que contiene impurezas disuelto con agua a temperatura elevada en presencia de una base de Lewis. Como bases de Lewis se utilizan sales inorgánicas (carbonatos, hidróxidos, óxidos), aminas terciarias y polímeros, que portan grupos amina. Una desventaja del procedimiento reivindicado radica en el tratamiento con agua. No solo las impurezas que deben eliminarse, sino también los propios organofosfitos terciarios reaccionan en dichas condiciones, de modo que, según la estabilidad hidrolítica de los organofosfitos, se pierde una parte del producto valioso.

50 En el documento DE 10 2014 202500 A1 se describe un procedimiento para la reducción del contenido en cloro en un organobisfosfito. A este respecto, se utilizan dos disolventes y dos bases.

En el documento WO 2012/095255 A1 se describe un procedimiento para la purificación de biphephos. A este respecto, el compuesto se recristaliza en un determinado disolvente/una determinada mezcla de disolventes.

55 En el documento DE 197 17 359 A1 se describen compuestos de bisfosfito, procedimientos para su producción, así como procedimientos de hidroformilación utilizando estos compuestos.

60 El objetivo de la presente invención era desarrollar ahora un procedimiento de purificación para organobisfosfitos, en el que se reduzca el contenido en cloro, sin que este procedimiento presente las desventajas descritas anteriormente.

En particular, el objetivo consistía en purificar con el procedimiento organobisfosfitos hasta un contenido en cloro de menos de 500 ppm de organobisfosfito. Preferiblemente, el contenido en cloro debería reducirse hasta menos de 400 ppm de organobisfosfito, y de manera especialmente preferible hasta menos de 300 ppm de organobisfosfito. Los contenidos en cloro indicados se entienden como contenidos en cloro totales.

65

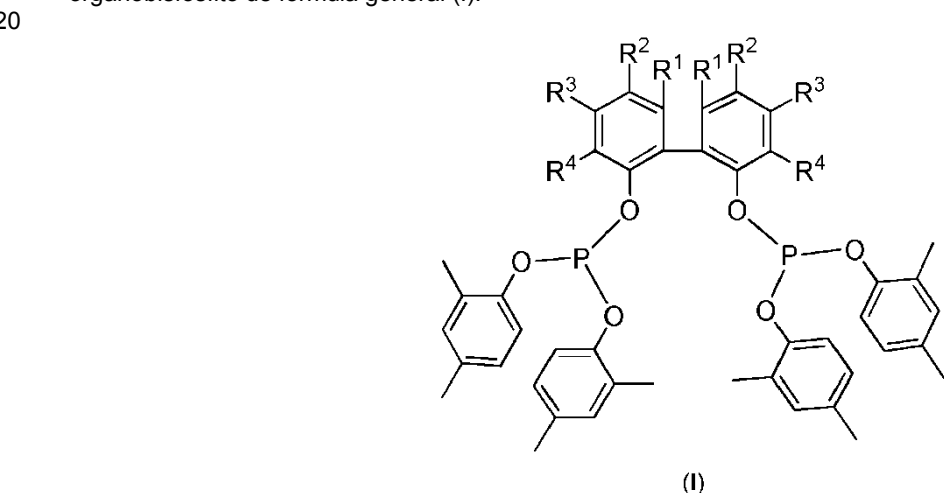
El organobisfosfito que contiene impurezas puede contener concretamente cloruros orgánicos y/o cloruros inorgánicos. Los cloruros orgánicos contienen al menos un átomo de carbono, mientras que los cloruros inorgánicos no presentan ningún átomo de carbono. Las contaminaciones del producto de organofósforo mediante los siguientes cloruros son especialmente probables, dado que estos compuestos que contienen cloro o bien se necesitan durante la síntesis de compuestos de organofósforo o bien se producen inevitablemente como productos secundarios:

- 5 tricloruro de fósforo, clorofosfitos, diclorofosfitos, hidroccloruros de aminas, hidroccloruros de metales alcalinos, cloruros de metales alcalinotérreos, ácidos que contienen cloro que pueden obtenerse de la hidrólisis de tricloruro de fósforo.
- 10 Por tanto, el organobisfosfito que contiene impurezas presenta por regla general al menos uno de los cloruros enumerados.

Por lo demás, el procedimiento de purificación debe prescindir del uso de agua debido a la inestabilidad hidrolítica de los organobisfosfitos.

- 15 Este objetivo se alcanza mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la reducción del contenido en cloro en un organobisfosfito de fórmula general (I):



en la que

- 25  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  se seleccionan de: -H, - alquilo ( $C_1$ - $C_{12}$ ), -O-alquilo ( $C_1$ - $C_{12}$ ), pudiendo estar sustituidos dichos grupos alquilo tal como sigue: grupos -alquilo ( $C_1$ - $C_{12}$ ) sustituidos y grupos -O-( $C_1$ - $C_{12}$ ) sustituidos pueden presentar en función de su longitud de cadena uno o varios sustituyentes; los sustituyentes se seleccionan independientemente entre sí de -cicloalquilo ( $C_3$ - $C_{12}$ ), -heterocicloalquilo ( $C_3$ - $C_{12}$ ), -arilo ( $C_6$ - $C_{20}$ ), ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo,

30 que comprende las etapas de procedimiento:

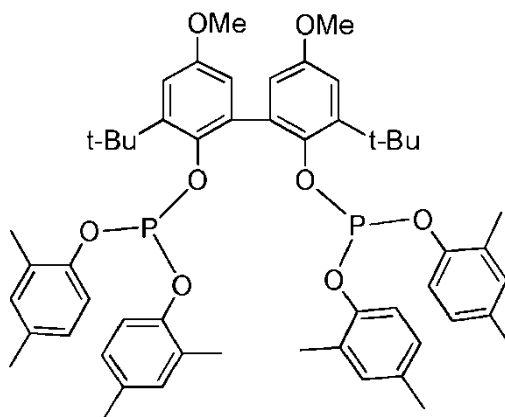
- a) disolver el organobisfosfito en acetonitrilo y trietilamina o acetonitrilo y piridina a una temperatura T de entre temperatura ambiente y el punto de ebullición de la disolución, comprendiendo también la disolución opcionalmente la separación de posibles componentes insolubles;
- 35 b) agitar la disolución de la etapa a) a la temperatura de la etapa a)  $\pm 10^\circ\text{C}$ ,
- c) enfriar la disolución de la etapa b) más de  $10^\circ\text{C}$  con la formación de una suspensión o emulsión;
- 40 d) mantener la suspensión o emulsión de la etapa c) a la temperatura de la etapa c)  $\pm 10^\circ\text{C}$ ,
- e) separar las fases de la suspensión o emulsión de la etapa d).

45 En el marco de esta invención, por una disolución en las etapas a) a c) se entiende también aquella que se percibe como turbia por el ojo humano, cuyos componentes percibidos como turbidez sin embargo no pueden separarse mediante un filtro de vidrio de sílice G3 (frita G3).

50 En el procedimiento según la invención se utiliza un organobifosfito bruto que contiene cloruro, es decir una mezcla de organobifosfito y componentes no deseados que comprenden cloruros. Si este organobifosfito bruto no se disuelve completamente en la etapa a) del procedimiento según la invención, entonces es preferible separar los

componentes insolubles, por ejemplo, por medio de un filtro de vidrio de sílice, de la disolución, antes de pasar por las etapas adicionales del procedimiento.

- 5 Independientemente entre sí se encuentran en paralelo las siguientes variantes del procedimiento: En una variante del procedimiento R<sup>1</sup> representa -H. En una variante del procedimiento R<sup>3</sup> representa -H. En una variante del procedimiento R<sup>2</sup> se selecciona de: -Me, -tBu, -OMe. En una variante del procedimiento R<sup>2</sup> representa -OMe. En una variante del procedimiento R<sup>4</sup> se selecciona de: -Me, -tBu, -OMe. En una variante del procedimiento R<sup>4</sup> representa -tBu.
- 10 En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento según la invención, el organobisfosfito presenta la fórmula (1):



(1)

- 15 Preferentemente se utiliza como disolvente acetonitrilo. Si se usa una mezcla de disolventes, esta contiene preferiblemente acetonitrilo, preferentemente en al menos el 25% en volumen, a este respecto preferiblemente en al menos el 50% en volumen y en particular en al menos el 75% en volumen o en al menos el 90% en volumen de la mezcla de disolventes. En estos cálculos no se incluye la amina que puede utilizarse opcionalmente en los disolventes. El segundo o eventualmente tercer disolvente en la mezcla de disolventes utilizada en la etapa a) se selecciona preferiblemente del grupo de los hidrocarburos saturados. Preferiblemente se utiliza una mezcla de disolventes que comprende acetonitrilo y pentano, hexano o heptano.
- 20

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención se utiliza una cantidad de disolvente (mezcla de disolventes) tal, que en la etapa a) a la temperatura T se forma una disolución saturada.

- 25 La temperatura T en la etapa a) se encuentra a preferiblemente menos de 40°C, preferiblemente menos de 35°C, más preferiblemente menos de 30°C, menos de 25°C o menos de 20°C, de manera especialmente preferente menos de 10°C y en particular menos de 5°C por debajo del punto de ebullición de la disolución, produciéndose preferentemente una disolución saturada del organobifosfito bruto. Preferiblemente, la disolución no experimenta ebullición en la etapa a).
- 30

Esta disolución se agita – tras la separación opcional, ya descrita, de componentes insolubles - en la etapa b) a una temperatura que difiere como máximo 10°C de la temperatura en la etapa a). Preferiblemente, la temperatura en la etapa b) difiere menos de ± 5°C o menos de ± 2°C de la temperatura T en la etapa a). A esta temperatura se agita la disolución de 10 minutos a 12 horas, preferiblemente de 15 minutos a 5 horas, más preferiblemente de 20 minutos a 2 horas.

- 35
- 40 Preferiblemente, en la etapa a) se añade una amina en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en volumen con respecto a la cantidad del disolvente utilizado. En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención se utiliza del 0,05 al 5% en volumen, más preferiblemente del 0,1 al 1,5% en volumen, de manera especialmente preferible del 0,15 al 1,0% en volumen y en particular del 0,17 al 0,5% en volumen de amina, con respecto a la cantidad del disolvente utilizado, sin que la propia amina se incluya en los disolventes.

- 45 Preferiblemente, en combinación con esto, la razón molar de la amina con respecto al organobifosfito bruto utilizado se encuentra a de 2:1 a 1:8, preferiblemente a de 1:1 a 1:6 y en particular a de 1:2 a 1:4.

- En la etapa de procedimiento c) se enfría la disolución de la etapa b) más de 10°C, formándose en función de las impurezas dentro del organobifosfito bruto, así como de las propiedades físicas del propio organobifosfito, una suspensión o emulsión. Preferiblemente, la disolución para la formación de una suspensión o emulsión en la etapa c) se enfría hasta de -15°C a 35°C, preferiblemente hasta de -10°C o -5°C a 30°C y en particular hasta de 0°C a
- 50

25°C. De manera particularmente preferente, la disolución en la etapa c) se enfría hasta temperatura ambiente y/o ambiental. A este respecto, mientras la temperatura ambiente debe encontrarse en la mayoría de los casos a de 20 a 25°C, la temperatura ambiental depende de la estación del año y la zona climática y es variable en gran medida.

5 A continuación, se mantiene la suspensión o emulsión en la etapa d) a una temperatura, que difiere como máximo 10°C, preferiblemente como máximo 5°C de la temperatura en la etapa c). A este respecto, la duración de mantenimiento se encuentra preferiblemente a menos de 48 horas, preferiblemente a menos de 24 horas y en particular a menos de 18 o 12 horas.

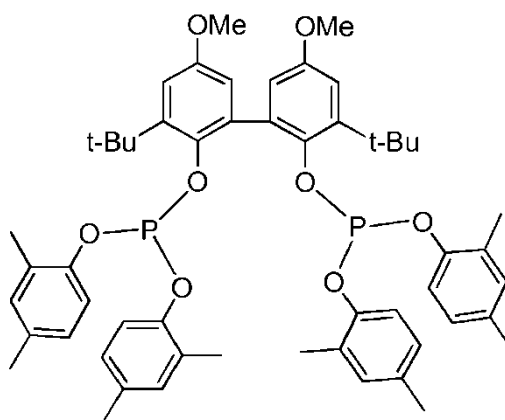
10 Preferiblemente, la suspensión o emulsión en la etapa c) o d) se mueve, por ejemplo, se agita. Alternativamente puede ser preferible y facilitar la capacidad de separación de las fases en la etapa e), si la disolución y/o suspensión o emulsión no se mueve en una o varias de las etapas c) y d).

15 En la etapa de procedimiento que sigue se separan las fases de la suspensión o emulsión. En el caso de una emulsión preferiblemente se lleva a cabo una decantación tras haber tenido lugar la separación de fases, también es posible una separación de fases por medio de centrifugación. Si en la etapa de procedimiento c) se formó una suspensión, el sólido se separa preferiblemente por medio de filtros, con o sin medios auxiliares de filtración, por medio de una membrana, por medio de velas filtrantes, por medio de sacos filtrantes, por medio de telas filtrantes o por medio de filtro de vidrio de sílice. Tal habitualmente, los componentes sólidos pueden lavarse posteriormente preferiblemente por medio del disolvente o de la mezcla de disolventes utilizada o con otro disolvente.

20 En una etapa de procedimiento e) que sigue opcional se seca el sólido de la suspensión o la fase inferior de la emulsión separada.

25 Por medio del procedimiento según la invención se reduce preferiblemente el contenido en cloro total del organobisfosfito purificado hasta de 10 ppm a 10.000 ppm, preferiblemente hasta de 10 ppm a 1.000 ppm, más preferiblemente hasta menos de 500 ppm, en particular hasta menos de 400 ppm o menos de 300 ppm.

30 Un objeto preferido de la presente invención es un procedimiento para la reducción del contenido en cloro en el organobisfosfito de fórmula (1):



(1)

que comprende las etapas de procedimiento:

35 a) disolver el organobisfosfito en acetonitrilo y trietilamina o acetonitrilo y piridina, a una temperatura T, que se encuentra a menos de 20°C por debajo del punto de ebullición de la disolución, comprendiendo también la disolución opcionalmente la separación de posibles componentes insolubles;

40 b) agitar la disolución de la etapa a) a la temperatura de la etapa a) ± 10°C, preferiblemente T ± 5°C,

c) enfriar la disolución de la etapa b) más de 10°C, preferiblemente hasta temperatura ambiental, con la formación de una suspensión o emulsión;

45 d) mantener la suspensión o emulsión de la etapa c) a la temperatura de la etapa c) ± 10°C, preferiblemente ± 5°C,

e) separar las fases de la suspensión o emulsión de la etapa d),

añadiéndose en la etapa a) amina, preferiblemente en una razón molar de la amina con respecto al organobifosfito bruto utilizado de desde 2:1 hasta 1:8.

50

A continuación, se explicará más detalladamente la invención mediante ejemplos de realización.

### Ejemplos:

5

### Instrucciones de trabajo generales

Todas las preparaciones posteriores se realizaron la técnica de Schlenk convencional bajo gas protector. Los disolventes se secaron antes de su uso a través de desecantes adecuados (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (autor), Christina Chai (autora), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6ª edición, Oxford 2009).

10

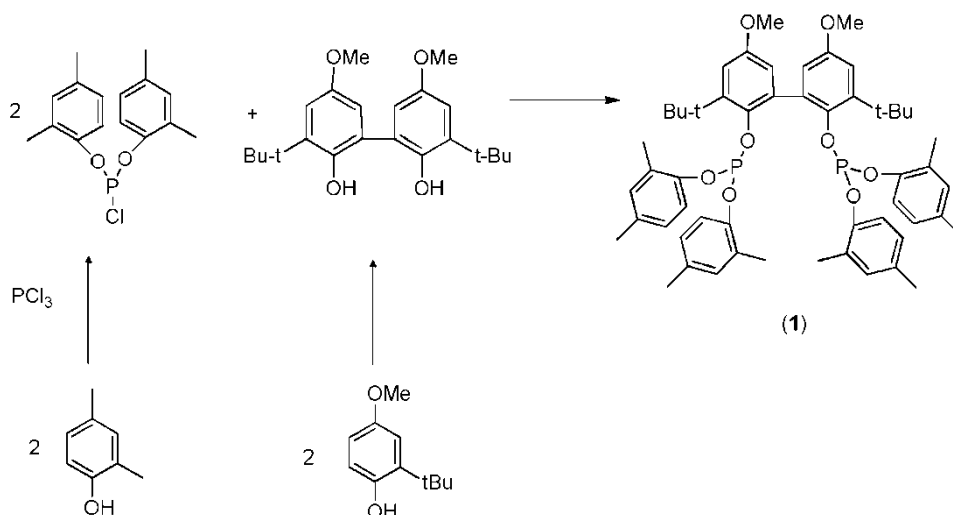
El tricloruro de fósforo (Aldrich) se destiló antes de su utilización bajo argón. Todos los trabajos preparativos tuvieron lugar en recipientes calentados. La caracterización de los productos tuvo lugar por medio de espectroscopía de RMN. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se indican en ppm. La referenciación de las señales de RMN de  $^{31}\text{P}$  tuvo lugar según:  $\text{SR}_{31\text{P}} = \text{SR}_{1\text{H}} * (\text{BF}_{31\text{P}} / \text{BF}_{1\text{H}}) = \text{SR}_{1\text{H}} * 0,4048$ . (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow y Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795-1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman y Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84).

15

La captura de los espectros de resonancia nuclear tuvo lugar en aparatos Bruker Avance 300 o Bruker Avance 400, el análisis de cromatografía de gases en aparatos Agilent GC 7890A, el análisis elemental en aparatos Leco TruSpec CHNS y Varian ICP-OES 715, y la espectrometría de masas ESI-TOF en aparatos Thermo Electron Finnigan MAT 95-XP y Agilent 6890 N/5973.

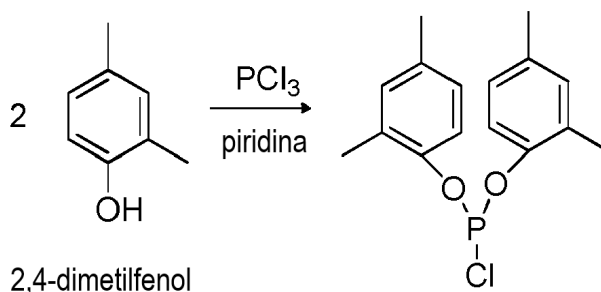
20

### 25 Ecuación de reacción de la síntesis del compuesto (1)



30

### Ejemplo 1: Producción de bis-(2,4-dimetilfenil)-clorofosfito



35

En un reactor de vidrio de 1200 ml asegurado, dotado de embudo de goteo, se dispusieron previamente 50 g de  $\text{PCl}_3$  (0,363 moles) y 86 g de piridina (1,076 moles) en 380 ml de tolueno secado. La disolución  $\text{PCl}_3$ /piridina lechosa-amarilla se enfrió con agitación hasta  $-7^\circ\text{C}$ . Entonces se añadieron al embudo de goteo 86 ml de 2,4-dimetilfenol (0,720 moles) y se disolvieron en 380 ml de tolueno secado. Para la realización se añadió gota a gota la disolución de fenol/tolueno lentamente y de manera constante a la disolución de  $\text{PCl}_3$ /piridina. Durante la noche su llevó la mezcla de reacción con agitación hasta temperatura ambiente.

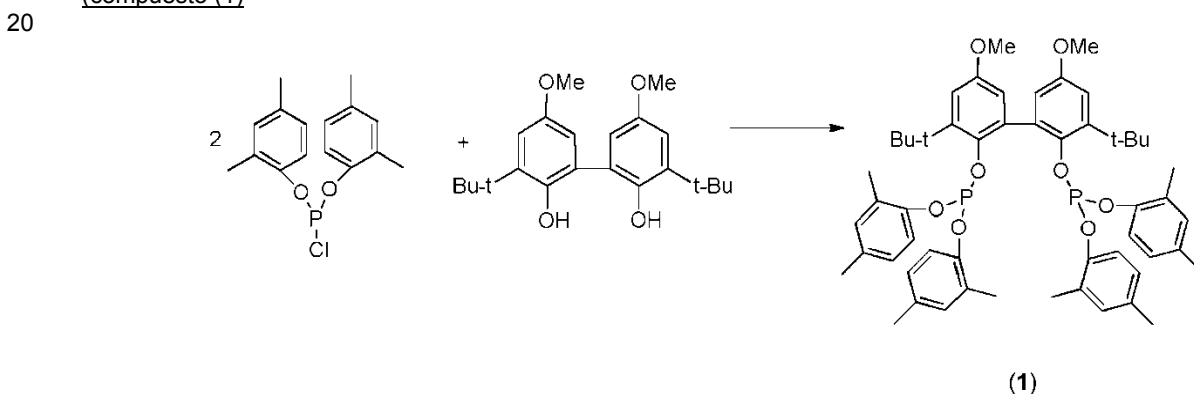
Para el procesamiento se filtró el hidrocloreto generado y se lavó posteriormente con 60 ml de tolueno seco y se concentró el licor madre generado a presión reducida hasta sequedad.

5 Para el procesamiento adicional se destiló la disolución bruta. Para ello se llenó un matraz piriforme con la disolución bruta, encima se puso un puente de destilación corto sin camisa de enfriamiento. En la abertura superior se colocó el termómetro, en el otro extremo se sujetó un soporte giratorio con cuatro matraces piriformes adicionales. A continuación, se conectó este conjunto de aparatos con una trampa de enfriamiento y desde allí con la bomba de alto vacío. El matraz piriforme con el ligando bruto que debe destilarse se calentó por medio de un baño de aceite. En primer lugar, se extrajo la fracción primaria a una temperatura de cabeza de 25 - 30°C. A continuación, se hizo girar adicionalmente el soporte giratorio y a una temperatura de cabeza de 140°C se extrajo la fracción principal. Cuando ya no llegaba ninguna gota más en la fracción principal, se desconectó la destilación, se apagó la bomba y se extrajo la fracción principal en el matraz piriforme correspondiente, se cerró y se analizó.

Resultado:

15 Masa total: 56,7 g (rendimiento del 46%)

Ejemplo 2: Producción de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diiltetrakis(2,4-dimetilfenil)bisfosfito (compuesto (1))



25 En un matraz de Schlenk de 1000 ml se añadieron a 51,86 g (0,153 moles) de bis-(2,4-dimetilfenil)-clorofosfito con agitación a temperatura ambiente 260 ml de acetonitrilo seco y se disolvió el clorofosfito.

30 En un segundo matraz de Schlenk de 250 ml se mezclaron 20,1 g (0,056 moles) de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol con 12,4 ml (0,153 moles) de piridina y 155 ml de acetonitrilo seco. Ahora se enfrió la disolución de clorofosfito en el matraz de Schlenk hasta 0°C. A continuación, se añadió gota a gota lentamente con agitación intensa la disolución de bifenol/piridina. La mezcla de reacción se mantuvo aproximadamente durante 3 h a esta temperatura y entonces se llevó muy lentamente durante la noche hasta temperatura ambiente.

Entonces se filtró la suspensión, se lavó posteriormente bien con 30 ml de acetonitrilo y se secó.

Resultado:

35 Masa: 44,01 g (rendimiento: 85%)

#### Ejemplos de la reducción de cloro

40 El ligado bruto producido descrito anteriormente debe purificarse ahora adicionalmente a continuación, para reducir el contenido en cloro.

45 Para esto, se purificó 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diiltetrakis(2,4-dimetilfenil)bisfosfito (1) de diferentes maneras.

Los contenidos en cloro indicados se entienden como contenidos en cloro totales.

El contenido en cloro total se determina según Wickbold: preparación de muestras según la norma DIN 51408 y medición por cromatografía iónica según la norma DIN EN ISO 10304.

50 En cada caso se realizó una determinación doble y se indicó el valor medio.

Ejemplo 3:

Se agitaron 5,01 g de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diiltetrakis(2,4-dimetilfenil)bisfosfito pesados en un matraz de Schlenk de 250 ml con 100 ml de etanol desgasificado y 0,2 ml de piridina. Esta disolución se agitó durante la noche a temperatura ambiente y se enfrió a la mañana siguiente durante 1 h hasta 0°C. A continuación, se filtró la disolución, se lavó con 5 ml de etanol frío, desgasificado, y se secó.

5

Resultado: Masa: 4,9 g; determinación de cloro: 950 ppm

Ejemplo 4 (según la invención):

Se añadieron a temperatura ambiente 54,9 g de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diiltetrakis(2,4-dimetilfenil)bisfosfito en un matraz de Schlenk de 2000 ml con 800 ml de acetonitrilo y 1,7 ml de piridina y se calentó la suspensión generada con agitación hasta 80°C. Dado que no se disolvió la suspensión, se aumentó la temperatura hasta 83°C y se añadieron de nuevo 100 ml de acetonitrilo. Con una agitación de media hora a 83°C se aclaró la mezcla. La disolución se enfrió a continuación con agitación lentamente hasta temperatura ambiente (22°C), precipitando el sólido. La suspensión se agitó durante la noche a temperatura ambiente y entonces se separaron el sólido y la fase sólida por medio de un filtro de vidrio de sílice (frita, G3). El sólido se lavó posteriormente con 20 ml de acetonitrilo y se secó.

15

20

Resultado: Masa 44,0 g, determinación de cloro: 92 ppm

Ejemplo 5:

Se agitaron 5,2 g de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diiltetrakis(2,4-dimetilfenil)bisfosfito en un matraz de Schlenk de 250 ml con 50 ml de acetonitrilo desgasificado. Esta suspensión se agitó durante la noche a temperatura ambiente y se filtró y se secó a la mañana siguiente.

25

Resultado: Masa: 4,9 g; determinación de cloro: 595 ppm

Ejemplo 6:

Se agitaron 5,01 g de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diiltetrakis(2,4-dimetilfenil)bisfosfito en un matraz de Schlenk de 250 ml con 50 ml de acetonitrilo desgasificado y 10 ml de heptano. Esta suspensión se agitó durante la noche a temperatura ambiente y se filtró y se secó a la mañana siguiente.

30

Resultado: Masa: 3,82 g; determinación de cloro: 270 ppm

35

Ejemplo 7 (según la invención):

Se añadieron a temperatura ambiente 98,9 g de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diiltetrakis(2,4-dimetilfenil)bisfosfito en un matraz de Schlenk de 2000 ml con 1355 ml de acetonitrilo y 3,0 ml de piridina y se calentó la suspensión generada con agitación hasta 80°C. Dado que no se disolvió la suspensión, se aumentó la temperatura hasta 83°C y se añadieron otra vez 100 ml de acetonitrilo. Con una agitación de media hora a 83°C se aclaró la mezcla. La disolución se enfrió a continuación con agitación lentamente hasta temperatura ambiente (22°C), precipitando sólido. La suspensión se agitó durante la noche a temperatura ambiente y entonces se separaron el sólido y la fase líquida por medio de un filtro de vidrio de sílice (frita, G3). El sólido se lavó posteriormente con 20 ml de acetonitrilo y se secó.

40

45

Resultado: masa 91,3 g, determinación de cloro: 160 ppm

Ejemplo 8 (según la invención):

Se añadieron a temperatura ambiente 54,7 g de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diiltetrakis(2,4-dimetilfenil)bisfosfito en un matraz de Schlenk de 2000 ml con 800 ml de acetonitrilo y 1,7 ml de piridina y se calentó la suspensión generada con agitación hasta 80°C. Con una agitación de media hora a 80°C se aclaró la mezcla. La disolución se enfrió a continuación con agitación lentamente hasta temperatura ambiente (22°C), precipitando sólido. La suspensión se agitó durante la noche a temperatura ambiente y entonces se separaron el sólido y la fase líquida por medio de un filtro de vidrio de sílice (frita, G3). El sólido se lavó posteriormente con 20 ml de acetonitrilo y se secó.

55

Resultado: masa 43,5 g, determinación de cloro: 235 ppm

60

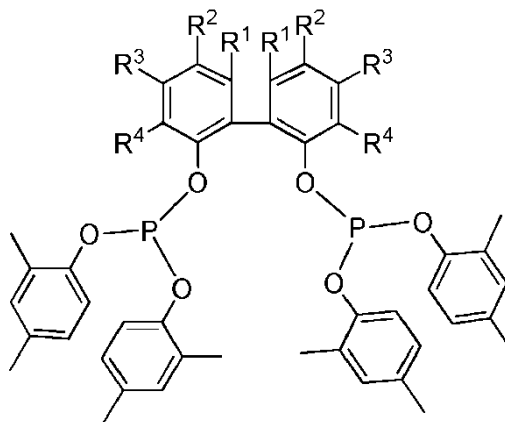
Los ensayos realizados demuestran que los objetivos planteados se alcanzan mediante el procedimiento según la invención.

65



## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la reducción del contenido en cloro en un organobisfosfito de fórmula general (I):



(I)

5

en la que

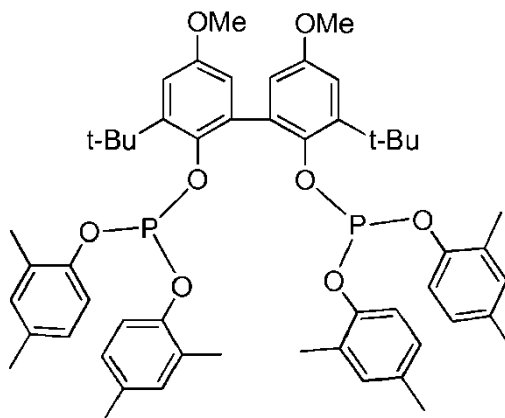
10  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  se seleccionan de: -H, -alquilo ( $C_1$ - $C_{12}$ ), -O-alquilo ( $C_1$ - $C_{12}$ ), pudiendo estar sustituidos dichos grupos alquilo tal como sigue: grupos -alquilo ( $C_1$ - $C_{12}$ ) sustituidos y grupos -O( $C_1$ - $C_{12}$ ) sustituidos pueden presentar en función de su longitud de cadena uno o varios sustituyentes; los sustituyentes se seleccionan independientemente entre sí de -cicloalquilo ( $C_3$ - $C_{12}$ ), -heterocicloalquilo ( $C_3$ - $C_{12}$ ), -arilo ( $C_6$ - $C_{20}$ ), ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo,

15

que comprende las etapas de procedimiento:

- 15 a) disolver el organobisfosfito en acetonitrilo y trietilamina o acetonitrilo y piridina a una temperatura T de entre temperatura ambiente y el punto de ebullición de la disolución, comprendiendo también la disolución opcionalmente la separación de posibles componentes insolubles;
- 20 b) agitar la disolución de la etapa a) a la temperatura de la etapa a)  $\pm 10^\circ\text{C}$ ,
- c) enfriar la disolución de la etapa b) más de  $10^\circ\text{C}$  con la formación de una suspensión o emulsión;
- 25 d) mantener la suspensión o emulsión de la etapa c) a la temperatura de la etapa c)  $\pm 10^\circ\text{C}$ ,
- e) separar las fases de la suspensión o emulsión de la etapa d).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el organobisfosfito presenta la siguiente fórmula:



30

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la temperatura T en la etapa a) se encuentra a menos de  $40^\circ\text{C}$ , en particular menos de  $10^\circ\text{C}$  por debajo del punto de ebullición de la disolución y preferentemente en la etapa a) se produce una disolución saturada.

35

## ES 2 703 577 T3

- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la etapa b) se agita la disolución de 10 minutos a 12 horas, preferiblemente de 20 minutos a 2 horas, difiriendo la temperatura preferiblemente en menos de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  de la temperatura T en la etapa a).
- 5 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la etapa a) se utiliza una amina en una razón molar de amina con respecto a organobifosfito bruto utilizado de desde 1:1 hasta 1:6.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la disolución para la formación de una suspensión o emulsión en la etapa c) se enfría hasta de  $-15^{\circ}\text{C}$  a  $35^{\circ}\text{C}$ , en particular hasta de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $30^{\circ}\text{C}$ .
- 10 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en una etapa que sigue a la etapa e) se seca el sólido de la suspensión o la fase inferior de la emulsión.
- 15 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el contenido en cloro total del organobifosfito purificado asciende a entre 10 ppm y 10.000 ppm, preferiblemente entre 10 ppm y 1.000 ppm, refiriéndose la unidad ppm al peso.