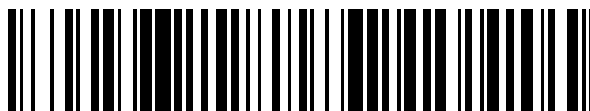


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 393**

51 Int. Cl.:

C07F 9/6574 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2012 PCT/EP2012/077018**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13098368**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2012 E 12818896 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2797939**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de compuestos orgánicos de difosfito**

30 Prioridad:

30.12.2011 EP 11196183

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

09.04.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BERENS, ULRICH;
GANZ, HOLGER;
WINDLIN, FRANZ, NIKLAUS y
AL-AKHDAR, WALID**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 708 393 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 purificación de compuestos orgánicos de difosfito

Base de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de compuestos orgánicos de difosfito.

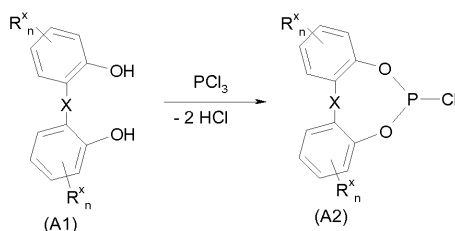
5 Estado de la técnica

Los compuestos orgánicos de difosfito han encontrado una difusión extremadamente amplia, por ejemplo como ligandos de quelato en la catálisis homogénea, pero también como agentes ignífugos, estabilizantes contra UV, etc. Se han establecido determinados complejos de rodio con compuestos orgánicos de difosfito, como catalizadores para la hidroformilación de olefinas, puesto que por un lado exhiben una elevada actividad catalítica y por otro lado conducen predominantemente a aldehídos lineales, que son preferidos para muchas aplicaciones. Los compuestos orgánicos de difosfito son adecuados además como ligandos para catalizadores complejos de metales de transición para la hidrocianuración, hidrogenación, carbonilación, hidroacilación, hidroamidación, hidroesterificación, hidrosililación, hidroboración, alcoholisis, isomerización, alquilación o hidroalquilación alílicas.

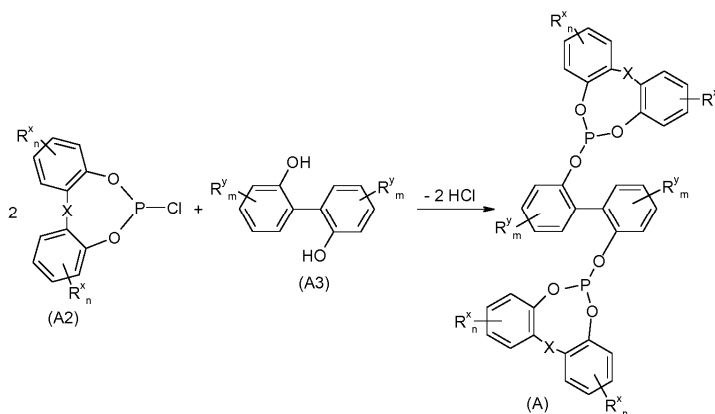
10 Tales compuestos de difosfito, su preparación y su uso como ligandos en un procedimiento de hidroformilación, son descritos por ejemplo en los documentos EP 0 214 622 A2, US 4,668,651, US 4,748,261, US 4,769,498, US 4,885,401, US 5,235,113, US 5,391,801, US 5,663,403, US 5,728,861 y US 6,172,267. En el documento US 6,127,567 se describe también el uso en un procedimiento de hidrocianuración.

La preparación de los difosfitos orgánicos de la fórmula general (A) ocurre comúnmente mediante un procedimiento, que comprende las siguientes etapas:

20 a) reacción de un compuesto de la fórmula (A1) (= primer diol aromático) con tricloruro de fósforo para obtener la fosforomonocloridita (A2)



b) reacción de la fosforomonocloridita (A2) con un compuesto de la fórmula (A3) (= segundo diol aromático) para obtener el difosfito quelato (A)



25 Los grupos derivados del primer diol (A1) aromático de los difosfitos orgánicos son denominados a continuación también como "alas laterales".

30 La preparación de difosfitos, en los cuales al menos uno de los átomos de fósforo no es parte de un heterociclo, ocurre de manera análoga a la reacción en la etapa a) de PCl_3 con dos equivalentes molares de un monoalcohol correspondiente, en lugar de un equivalente molar del primer diol (A1) aromático. Para la preparación de difosfitos, en los cuales los dos átomos de fósforo se unen por puente mutuamente a través de otros grupos, pueden usarse de manera alternativa otros dioles, en lugar del diol (A3) esqueleto.

Una posibilidad para eliminar los halogenuros de hidrógeno que se liberan en la reacción de condensación es el uso de una cantidad al menos estequiométrica de base, en la que están para el uso frecuentemente bases de nitrógeno. La separación de las sales ácidas resultantes es sin embargo frecuentemente laboriosa, y frecuentemente las sales no se dejan reciclar de manera razonable y tienen que ser dispuestas, lo cual está asociado con costes adicionales.

5 El documento WO 2003/062171 y el documento WO 2003/062251 describen un procedimiento para la separación de ácidos de mezclas de reacción, por medio de una base auxiliar, que forma una sal con el ácido, que es líquida a temperaturas en las cuales durante la separación de la sal líquida, el producto valioso no se descompone en manera significativa, y la sal de la base auxiliar con el producto valioso o la solución del producto valioso forma dos fases líquidas no miscibles en un solvente adecuado. En otras palabras, las sales ácidas de la base auxiliar se comportan como líquidos iónicos, que esencialmente no son miscibles con el verdadero solvente de reacción. Son bases auxiliares preferidas de este tipo 1-metilimidazol, 1-n-butimidazol, 2-metilpiridina y 2-etilpiridina. Los procedimientos descritos en los documentos WO 2003/062171 y WO 2003/062251 son adecuados entre otros para reacciones de fosforilación, como la síntesis descrita previamente de fosforomonocloriditas así como su reacción con un diol aromático, para obtener un compuesto de difosfito.

15 Por regla general, los compuestos orgánicos de difosfito tienen que ser sometidos a una purificación a continuación de la síntesis, para eliminar antes de su uso las impurezas interferentes en un procedimiento de catálisis. Independientemente del procedimiento de síntesis usado, las impurezas potenciales pueden ser, por ejemplo productos secundarios típicos de degradación u otros para esta clase de sustancias, o que se forman en el curso de la síntesis. Por un lado son un problema los contaminantes que pueden formar complejos con metales de transición, como rodio, como acetonitrilo, y que con ello tienen influencia potencial en un uso de los compuestos de difosfito como catalizadores. Entre ellos se cuentan también por ejemplo organofosfitos secundarios, sobre los que se tratará a continuación con más precisión. Son problema también los contaminantes que hacen necesario el uso de aparatos más costosos, como por ejemplo los halogenuros con efecto corrosivo, en especial cloruro. Además los iones cloruro son también venenos conocidos de catalizador, para catalizadores complejos de rodio.

25 Los efectos negativos de las impurezas de los compuestos orgánicos de difosfito pueden afectar al procedimiento como tal, en el que son usados como ligando. De este modo, las impurezas que actúan como venenos del catalizador y/o que conducen a una degradación del catalizador, pueden repercutir negativamente en el tiempo de vida del catalizador, lo cual con el tiempo puede conducir a perturbaciones de operación. Esto es válido en particular para el uso de los compuestos orgánicos de difosfito en un procedimiento continuo en el cual pueden acumularse impurezas. Los efectos negativos de estas impurezas pueden referirse también a los productos valiosos fabricados en el respectivo procedimiento, en el cual tienen impactos negativos sobre las propiedades del producto, por ejemplo el comportamiento de almacenamiento, la facilidad de manipulación, el olor, el color, la durabilidad, etc.

Por ello, la eliminación de impurezas tan completa como sea posible es una premisa decisiva, para que los compuestos orgánicos de difosfito puedan ser usados de manera exitosa en un procedimiento a escala industrial.

35 Las impurezas típicas de la síntesis de compuestos orgánicos de difosfito son residuos de la base usada (por regla general un compuesto orgánico que tiene nitrógeno, por ejemplo una amina) para capturar el halogenuro de hidrógeno que se libera en la reacción (por regla general HCl), la sal ácida de esta base así como dado el caso también residuos de halogenuro de hidrógeno. Son impurezas típicas de la síntesis también catalizadores, que debieran acelerar la reacción del trihalogenuro de fósforo con los alcoholes aromáticos. Incluso si, como se describe en los documentos WO 2003/062171 y WO 2003/062251, como base se usa un compuesto cuya sal ácida se comporta como líquido iónico que esencialmente no es miscible con la solución del compuesto orgánico de difosfito en un correspondiente solvente orgánico, como por ejemplo tolueno, y con ello es fácilmente separable mediante separación de fases, entonces por regla general sin embargo es obligatoriamente necesaria una purificación de la solución bruta de ligando.

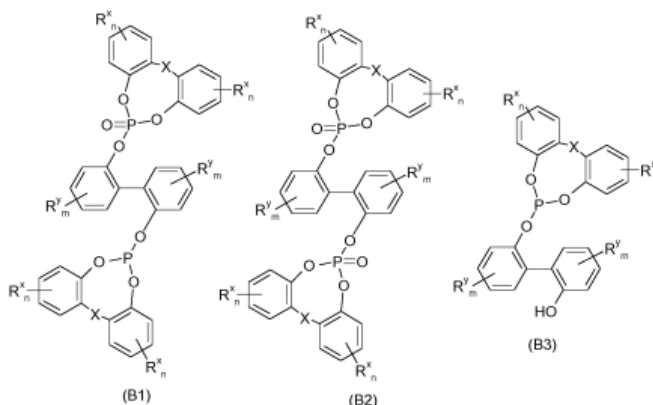
45 El documento DE 103 60 771 A1 enseña la ejecución de la reacción de halogenuros de fósforo con compuestos orgánicos, que exhiben al menos un grupo OH, en presencia de una resina básica de intercambio iónico.

El documento WO 2009/120210 y el documento US 2009/0247790 describen un procedimiento para la preparación de fosforomonocloriditas, que pueden ser usadas como producto intermedio para la introducción de alas laterales en la preparación de compuestos de quelato de difosfito. Después de ello ocurre la reacción de PCl_3 con un diol aromático con una solución que contiene menos de 5 % molar de una base nitrogenada, referida al mol de diol aromático, en la que se retira de la solución de reacción el HCl formado y la reacción ocurre bajo condiciones esencialmente isotérmicas. Esto sin embargo está asociado con la desventaja en la cual como corriente de gas de escape se aísla en un lavador separado, el gas de cloruro de hidrógeno descargado y tiene que ser dispuesto. Además, por regla general, con la corriente de gas de escape se descarga también solvente. La fracción de solvente arrastrada en el gas de escape requiere sin embargo su eliminación para evitar emisiones, lo que puede ocurrir por ejemplo mediante una combustión y significa coste adicional.

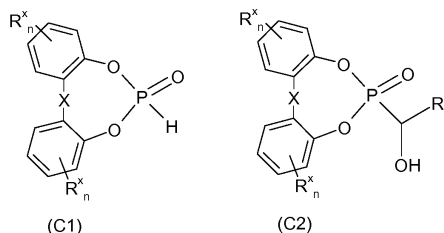
El documento WO 2010/042313 describe un procedimiento para la preparación de difosfitos orgánicos, en el cual la reacción de PCl_3 con el primer diol aromático que forma alas laterales ocurre en presencia del segundo diol aromático que se une por puente con ambos átomos de fósforo, y en el que el asociado de reacción es puesto en contacto mutuamente como pasta en un solvente orgánico y la pasta contiene menos de 5 % molar de una base nitrogenada, referida a los mol del primer diol y el solvente orgánico exhibe sólo un bajo poder de disolución para el HCl. Esta forma de operar conduce a una disminución de la sal ácida formada por captura del HCl con base en la reacción de condensación. A su vez el cloruro de hidrógeno gaseoso descargado como corriente de gas de escape, tiene que ser aislado en un lavador y dispuesto.

Los documentos WO 2010/052090 y WO 2010/052091 describen procedimientos para la preparación de 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]-dioxafosfepina, que puede ser usada como producto intermedio para la introducción de alas laterales en la preparación de compuestos quelato de difosfito. En este procedimiento se añade 2,2'-dihidroxibifenilo, el cual está suspendido en un solvente inerte, en un reactor a un exceso de tricloruro de fósforo bajo gas inerte y agitación, y los gases formados son retirados de la mezcla de reacción. Con ello puede renunciarse a una adición de bases a la reacción. El cloruro de hidrógeno gaseoso descargado como corriente de gas de escape tiene que ser capturado, para el cual se usa un lavador separado de acuerdo con la enseñanza de este documento. La fracción de solvente arrastrada en el gas de escape requiere ser retirada para eliminar las emisiones, lo cual puede ocurrir por ejemplo mediante una combustión y significa costes adicionales.

Otras impurezas que pueden estar presentes en la solución de difosfito orgánico crudo, son también su monóxido (B1), dióxido (B2) o el hemi-ligando (B3) que surge por transformación incompleta del esqueleto.



A. Christiansen et al. describen en Chem. Eur. J. 2011, 17, 2120 la formación de óxido secundario de fosfina sustituida con heteroátomo, como producto de descomposición y preligando en la hidroformilación catalizada con rodio. Los correspondientes organofosfitos (C1) secundarios resultantes de la hidrólisis de fosfitos terciarios son una impureza problemática de la solución cruda de difosfito quelato, puesto que actúan como ácido y con el transcurso del tiempo descomponen los difosfitos quelato lábiles al ácido. Además, los compuestos (C1) por formación de complejos de metales de transición, como por ejemplo de rodio, actúan como veneno del catalizador y por acumulación en el reactor durante largos periodos de tiempo pueden conducir a la precipitación del metal de transición desde las soluciones homogéneas de reacción y a pérdidas de rodio. Puesto que el metal de transición entonces ya no está disponible para la catálisis, la consecuencia son trastornos en la operación. En especial, en la hidroformilación pueden condensarse los compuestos (C1) con los aldehídos formados, hasta α -hidroxifosfonatos (C2). Tanto los compuestos (C1) como también (C2), por su acidez conducen a descomposición hidrolítica de los ligandos de fosfito quelato. Este proceso transcurre además de manera autocatalítica, puesto que en la hidrólisis de los ligandos de fosfito quelato se forma adicionalmente más (C1).



El documento EP 0 285 136 A2 describe un procedimiento para la purificación de organofosfitos terciarios mediante separación de organofosfitos secundarios, en especial también de organofosfitos secundarios con un átomo de fósforo coordinado cuatro veces como en C1. En este documento se hace referencia al problema según el cual en general los organofosfitos secundarios no se dejan separar fácilmente de organofosfitos terciarios, por cristalización

simple, puesto que frecuentemente estos compuestos cristalizan conjuntamente. Por ello, el documento EP 0 285 136 A2 enseña añadir agua y una base Lewis a una solución de los organofosfitos secundarios y terciarios en un solvente orgánico, lo que transforma de manera selectiva los organofosfitos secundarios en sales de organofosfitos primarios, que se dejan separar entonces de los organofosfitos terciarios. Las bases Lewis adecuadas son NaOH y aminas terciarias, por ejemplo trietilamina.

El documento CN 101684130A describe un procedimiento para la preparación de fosfitos quelato, en el cual

a.) se disuelve en diclorometano la fósforomonocloridita que forma las alas laterales,

b.) se disuelve en trietilamina o una mezcla de trietilamina//diclorometano, el diol aromático que se une por puente con los dos átomos de fósforo,

c.) se mezclan las soluciones de a.) y b.) y reaccionan a -40 °C a 20 °C,

d.) se agita la solución obtenida por 10 a 20 h a 20 a 30 °C, y

e.) a la solución de la etapa d.) se añade agua desmineralizada, se agita, se dejan separar las fases, en lo cual la fase orgánica inferior contiene el producto de fosfito.

Los fosfito quelatos así obtenidos se caracteriza entre otros por un contenido de iones cloruro inferior a 0,01 % en peso (100 ppm).

El documento US 2003/0100787 describe un procedimiento para la preparación de triarilmonofosfitos con impedimento estérico, por el contrario no se describe una posible aplicación para la preparación de difosfitos. De acuerdo con los ejemplos de preparación, la síntesis de estos monofosfitos ocurre por reacción de fenoles sustituidos con PCl_3 en presencia de piridina y cloruro de metileno como solventes. Después de la reacción se separa por destilación el cloruro de metileno y se lleva a cristalización el monofosfito, por adición de isopropanol.

En *Organometallics* 1996, 15(2), 835 - 847 se describen estudios de la hidroformilación de 1-octeno y estireno catalizada con rodio con ligandos voluminosos de fosfito quelatos. Para la preparación del ligando (9) (6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo [d,f] [1,3,2]-dioxafosfepina), se describe llevar a cristalización los ligandos obtenidos después del retiro del solvente y el exceso de piridina, primero por adición de acetonitrilo y recristalizarlos entonces desde una mezcla tolueno/acetonitrilo.

El documento US 5,312,996 describe en la columna 18, fila 60 y siguientes una síntesis de ligando mediante reacción de 1,1'-bifenil-3,3'-di-tert.-butil-5,5'-di-tert.-butoxi-2,2'-diol con bifenolcloridita en tolueno y en presencia de piridina. Del producto de reacción obtenido se separa por filtración el cloruro de piridinio formado. La solución resultante es concentrada en el evaporador rotativo, hasta que tiene una consistencia similar a la del jarabe y entonces por adición de acetonitrilo precipita el difosfito obtenido. Se separa por filtración el sólido obtenido, se lava con acetonitrilo y se seca.

K. Junge et al. describen en *ARKIVOC*, volumen 2007, Nr. 5, páginas 50 - 66, la síntesis de ligandos de fósforo con un esqueleto de binaftilo y su uso como catalizadores. Se describe que el producto crudo de la síntesis de ligando es sometido a una purificación mediante recristalización.

M. Yan et al. describen en *Chemical Communications*, Nr. 1, 01 de enero de 1999, páginas 11 - 12 una adición enantioselectiva, que es catalizada por un complejo de cobre de un arildifosfito quirale. En la página 11, columna 1, tercer párrafo, se describe la recristalización de un difosfito con esqueleto de binaftilo desde cloruro de metileno/metanol.

M. Yan et al. describen en *Tetrahedron Asymmetry*, volumen 11, Nr. 4 (2000), páginas 845 - 849 una hidrocianuración asimétrica de olefinas, que es catalizada por complejos de níquel-difosfito quirales. En el párrafo 3.1 en la página 848 se describe la recristalización de un difosfito con esqueleto de binaftilo desde cloruro de metileno/metanol.

Ludwig Anschütz et al. describen en *Chemische Berichte*, volumen 89, Nr. 5, 1956, páginas 1119 - 1123 ésteres de ácido fosforoso de 3,4-dihidroxitolueno y de 2,2'-dihidroxibifenilo. En la página 1123 de este documento se describe la preparación de un difosfito orgánico de la fórmula (VIII). De acuerdo con ello, se disuelve el compuesto en benceno caliente y puede ser llevado a cristalización mediante adición de ciclohexano.

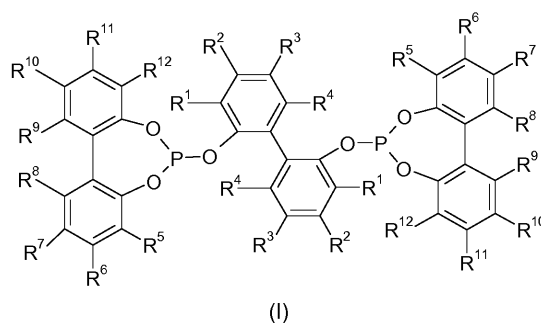
La presente invención basa el objetivo en poner a disposición un procedimiento simple y efectivo para la purificación de compuestos orgánicos de difosfito. Al respecto, el compuesto de difosfito obtenido debería exhibir una pureza que haga posible un uso como ligando en un procedimiento ejecutado de modo continuo a escala industrial. Debería evitar una contaminación con compuestos del procedimiento de fabricación, como por ejemplo acetonitrilo, que repercute negativamente en un uso del difosfito orgánico como ligando para catalizadores para la

catálisis homogénea. En especial, también el contenido de organofosfitos secundarios debería ser tan bajo como fuera posible. Preferiblemente el compuesto orgánico de difosfito obtenido debería ser obtenido en una forma sólida con buenas propiedades técnicas de aplicación. Para ello se cuentan por ejemplo cristales es son tan grandes que se dejan separar bien por filtración y/o que exhiben sólo baja inclusión de solvente (solvente ocluido) con impurezas presentes en él.

De modo sorprendente se encontró ahora que un difosfito orgánico crudo, que está disuelto al menos parcialmente en un solvente orgánico, se deja purificar de manera efectiva de las impurezas mencionadas anteriormente, mediante precipitación con un agente de precipitación (es decir un solvente en el cual es difícilmente soluble).

Resumen de la invención

- 10 Un primer objetivo de la invención es un procedimiento para la purificación de difosfitos orgánicos de la fórmula general (I)



en la que

- 15 R^1, R^2, R^3 y R^4 representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C_1-C_6 no sustituido de cadena recta o ramificado, alcoxi C_1-C_6 no sustituido de cadena recta o ramificado, arilo C_6-C_{10} , cloro, formilo, acilo o (alcoxi C_1-C_6)carbonilo,

en la que dos radicales R^1 a R^4 adyacentes conjuntamente con los átomos de carbono del núcleo de benceno a los cuales están unidos, pueden representar también un sistema de anillo condensado con otro anillo de benceno,

- 20 $R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ y R^{12} representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C_1-C_6 no sustituido de cadena recta o ramificado, alcoxi C_1-C_6 no sustituido de cadena recta o ramificado, arilo C_6-C_{10} , cloro, formilo, acilo o (alcoxi C_1-C_6)carbonilo,

en la que dos radicales R^5 a R^{12} adyacentes conjuntamente con los átomos de carbono del núcleo de benceno al cual están unidos, pueden representar también un sistema de anillo condensado con otro anillo de benceno,

- 25 en el cual un difosfito orgánico crudo de la fórmula general (I), que está disuelto por lo menos parcialmente en un primer solvente (L1) que es elegido de entre (alquil C_1-C_4)bencenos, precipita por adición de un segundo solvente (L2), que es elegido de entre metanol, etanol, etilenglicoldimetiléter y mezclas de ellos.

En una primera variante del procedimiento, la precipitación del difosfito orgánico crudo ocurre preferiblemente por cristalización.

Una primera variante es un procedimiento en el cual

- 30 a) se prepara una solución que contiene el difosfito orgánico crudo de la fórmula general (I) y el primer solvente (L1),
 b1) se cristaliza parcialmente el difosfito orgánico mediante separación por destilación de una parte del primer solvente (L1) y para completar la cristalización se añade segundo solvente (L2), y
 c) se separa de la fase líquida el difosfito orgánico cristalizado.

- 35 Preferiblemente en la etapa b1) se cristaliza en caliente parcialmente el difosfito orgánico, mediante separación por destilación de una parte del primer solvente (L1).

Una segunda variante es un procedimiento en el cual

- a) se prepara una solución que contiene el difosfito orgánico crudo de la fórmula general (I) y el primer solvente

(L1),

b2) al segundo solvente (L2) se añade la solución preparada en la etapa a), en lo cual precipita parcialmente el difosfito orgánico, y

c) se separa de la fase líquida el difosfito orgánico precipitado.

- 5 En una realización preferida, en la etapa b2) se añade caliente la solución preparada en la etapa a) al segundo solvente (L2).

En una realización preferida se somete (etapa d)) el difosfito orgánico obtenido en la etapa c) al procesamiento de un lavado con un medio líquido de lavado.

Descripción de la invención

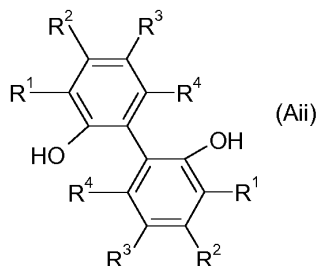
- 10 El procedimiento de acuerdo con la invención exhibe las siguientes ventajas:

- El procedimiento es simple y efectivo.

- Los difosfitos orgánicos obtenidos son tan puros que es posible un uso como ligando en un procedimiento ejecutado de manera continua a escala industrial, sin impactos interferentes.

- 15 - El procedimiento de purificación de acuerdo con la invención hace posible en especial una clara disminución del contenido de organofosfitos secundarios.

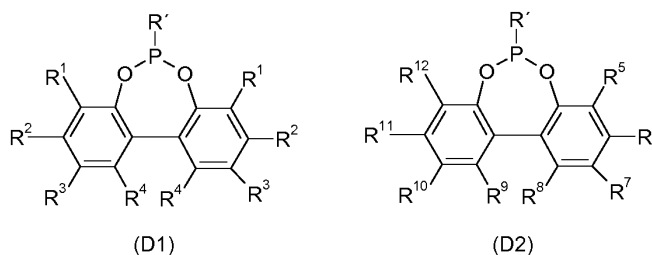
- Los compuestos de difosfito obtenidos no exhiben cantidades detectables de dioles de la fórmula general (Aii)



que forman el esqueleto de los difosfitos orgánicos de la fórmula general (I). Debido a su acidez relativamente alta y el peligro de una descomposición de los difosfitos asociado con ella, los dioles (Aii) son indeseados.

- 20 - Los compuestos de difosfito obtenidos exhiben sólo bajo contenido de iones halogenuro, en especial iones cloruro.

- Los compuestos obtenidos de difosfito no exhiben en especial cantidades detectables de fosfitos C1 secundarios o mono-fosfitos D1 y/o D2 terciarios



- 25 en los que R' representa alcoxi, preferiblemente alcoxi C₁-C₄, en particular metoxi. Este es sorprendentemente también el caso cuando como segundo solvente (L2) se usa un alcohol C₁-C₄, en particular metanol.

La segunda variante del procedimiento de acuerdo con la invención (que comprende las etapas a), b2) y c)) es preferida de modo particular. Exhibe adicionalmente las siguientes ventajas:

- El difosfito orgánico precipita en forma de cristales finos, muy bien filtrables.

- 30 - El difosfito orgánico incluye sólo pequeñas cantidades de la lejía madre, es decir solventes L1, L2 e impurezas allí disueltas. Sólo para evitar malentendidos se indica aquí que las inclusiones (oclusiones) de solvente no son solvatos, en los cuales está incorporado solvente en la malla de cristal y que forman otro cristal diferente al correspondiente no solvato.

- No es necesaria otra purificación mediante recristalización.

- El producto obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención es un polvo que fluye libremente, que por almacenamiento no tiene tampoco a apelmazarse y conserva su capacidad para fluir por un mayor periodo de tiempo.

5 En el sentido de la invención, por un difosfito crudo se entiende una composición del difosfito orgánico de la fórmula general (I) antes de la purificación, como surge en general de su síntesis y que contiene una o varias impurezas, por ejemplo productos secundarios, reactivos, catalizadores y/u otras sustancias auxiliares de síntesis.

10 Tales impurezas pueden tener repercusiones negativas en un uso de los difosfitos (I) orgánicos como ligandos en la catálisis homogénea, sobre la actividad, selectividad y/o estabilidad del catalizador y/o involucrar otros problemas técnicos de aplicación, por ejemplo problemas de corrosión, o una contaminación del producto de la reacción catalizada, por ejemplo en forma de coloraciones.

15 En el marco de la invención, en forma muy general, la adición del difosfito orgánico de la fórmula general (I), que está disuelto en el primer solvente (L1), con un segundo solvente (L2) no está limitada a un determinado orden de adición. Básicamente, la solución del difosfito (I) orgánico puede ser dada en (L1) a (L2) o puede añadirse (L2) a la solución del difosfito (I) orgánico en (L1) o pueden combinarse los dos medios líquidos en una forma de otro modo adecuada.

De acuerdo con la segunda variante descrita previamente del procedimiento de acuerdo con la invención, sin embargo se añade una solución que contiene el difosfito orgánico crudo de la fórmula general (I) y el primer solvente (L1), al segundo solvente (L2).

20 Mediante la adición al segundo solvente (L2) del difosfito orgánico crudo disuelto en el primer solvente (L1), se obtiene una fase sólida enriquecida en el difosfito orgánico y al menos una fase líquida enriquecida en las impurezas del difosfito orgánico crudo. Después de la separación de fases sólido-líquido se obtiene un difosfito purificado que, respecto al difosfito crudo, contiene menos impurezas.

Las impurezas pueden ser por ejemplo:

25 - compuestos básicos, en especial las bases usadas para la captura de halogenuro de hidrógeno en el procedimiento para la preparación de difosfito orgánico (por regla general un compuesto orgánico que tiene nitrógeno, por ejemplo una amina),

- sales ácidas de compuestos básicos,

- halogenuros de hidrógeno y/o sus sales,

30 - monóxidos del difosfito orgánico,

- dióxidos del difosfito orgánico,

- organofosfitos secundarios, como resultan por ejemplo en la hidrólisis de la fosforocloridita usada para la inclusión de las alas laterales,

35 - reactivos y productos intermedios diferentes de las impurezas mencionadas anteriormente, del procedimiento para la preparación del difosfito orgánico,

- componentes diferentes de las impurezas mencionadas anteriormente, por ejemplo catalizadores, aditivos y/o productos secundarios formados a partir de ellos, usados en la preparación del difosfito orgánico,

- mezclas de al menos dos de las impurezas mencionadas anteriormente.

40 El difosfito orgánico purificado obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente una pureza de al menos 95 %, de modo particular preferiblemente al menos 98 %, en particular al menos 99,5 %.

45 Al respecto, la pureza es entendida en el sentido de "pureza química" y define la fracción de cantidad de sustancia del difosfito orgánico obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención, como también el solvato del difosfito orgánico obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención, sobre la totalidad de la mezcla de sustancia sólida obtenida en la purificación. Es decir, los difosfitos orgánicos sólidos obtenidos según el procedimiento de acuerdo con la invención, que contienen solvente incorporado en la red de cristal (los denominados cristales de solvato), son atribuidos a los compuestos puros.

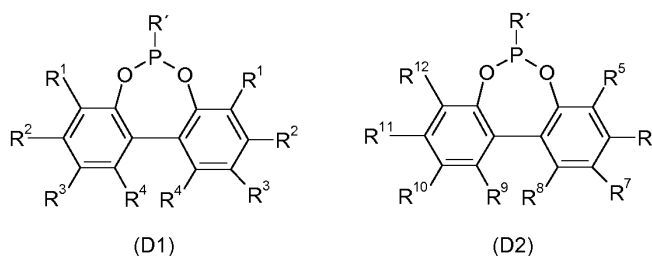
El difosfito orgánico obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención contiene organofosfitos

secundarios, en general en una cantidad de máximo 1 % en peso, de modo particular preferiblemente de máximo 0,5 % en peso, en particular de máximo 0,2 % en peso, referida al peso total del difosfito orgánico puro obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención, incluyendo sus solvatos.

5 El difosfito orgánico obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención contiene compuestos nitrogenados, en general en una cantidad de máximo 20 ppm, de modo particular preferiblemente de máximo 10 ppm, referida al peso total del difosfito orgánico puro, incluyendo sus solvatos.

10 El difosfito orgánico obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención contiene halogenuros (en especial cloruro) en general en una cantidad de máximo 20 ppm, de modo particular preferiblemente de máximo 10 ppm, referida al peso total del difosfito orgánico puro obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención, incluyendo sus solvatos.

El difosfito orgánico obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención no contiene cantidades detectables en la ^{31}P -RMN de fosfitos D1 y/o D2



en los que R' representa alcoxi, preferiblemente alcoxi C₁-C₄, en particular metoxi.

15 Por regla general, los difosfitos orgánicos purificados según el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden ser usados como ligandos en la catálisis homogénea sin otro procesamiento o purificación, por ejemplo mediante recristalización.

Preferiblemente, el primer solvente (L1) exhibe un punto de ebullición a 1013 mbar de al menos 100 °C, de modo particular preferiblemente de al menos 110 °C.

20 Los (alquil C₁-C₄)bencenos adecuados como solvente (L1) son por ejemplo tolueno, etilbenceno, o-, m- o p-xileno, cumeno (isopropilbenceno) y mezclas de ellos.

En particular, como primer solvente (L1) se usa tolueno.

El segundo solvente (L2) es elegido de entre metanol, etanol, etilenglicoldimetiléter y mezclas de ellos.

25 De modo sorprendente, también en el uso de alcoholes C₁-C₄ lineales como segundo solvente (L2) no se observa una alcoholisis digna de mencionarse de los difosfitos (I) orgánicos.

En particular, como segundo solvente (L2) se usa metanol.

El primer solvente (L1) y el segundo solvente (L2) son preferiblemente completamente miscibles mutuamente. Si se usa un primer solvente (L1) y un segundo solvente (L2), que no son completamente miscibles mutuamente, entonces su uso ocurre preferiblemente en una relación de cantidades que no está en una brecha de miscibilidad.

30 Mediante el uso de una cantidad suficiente del segundo solvente (L2) se tiene éxito en precipitar de manera esencial completamente el difosfito orgánico disuelto al menos parcialmente en el solvente (L1). Con los solventes (L1) y (L2) mencionados anteriormente se obtiene al respecto una lejía madre líquida, que contiene la mayoría de las impurezas en forma disuelta.

35 La adición de la solución del difosfito (I) orgánico crudo en el primer solvente (L1) al segundo solvente (L2) puede ocurrir en una etapa única de adición o en porciones. En caso de desearse, la adición puede ocurrir también en el sentido de una cristalización fraccionada, en la que al respecto las fracciones que ocurren en cada caso pueden ser aisladas antes de la otra adición de (L2). La relación de cantidades de peso de primer solvente (L1) al segundo solvente (L2) son elegidas de modo práctico de manera que el difosfito (I) orgánico que va a ser purificado, está presente en forma precipitada de manera tan completa como es posible, después de la adición completa del
40 segundo solvente (L2).

La relación en peso de L1 a L2 está preferiblemente en un intervalo de 1:99 a 95:5, de modo particular preferiblemente 2:98 a 90:10, en particular 5:95 a 80:20.

En una forma de realización preferida de modo particular, como solvente (L1) se usa tolueno y como solvente (L2) se usa metanol. La relación en peso de L1 a L2 está entonces preferiblemente en un intervalo de 1:99 a 75:25, de modo particular preferiblemente de 1:99 a 50:50. Una relación en peso preferida de modo particular de tolueno (L1) a metanol (L2) está en un intervalo de 35:65 a 45:55.

- 5 Preferiblemente el difosfito orgánico precipitado es separado de la fase líquida y el difosfito orgánico separado es sometido a un lavado con un medio líquido de lavado. El difosfito orgánico puede ser sometido una vez o varias veces sucesivamente a un tratamiento con un medio de lavado. Son medios de lavado adecuados aquellos en los cuales los difosfitos (I) orgánicos no se disuelven o lo hacen solo en pequeñas cantidades y disuelven bien sus impurezas. Los medios de lavado preferidos son los segundos solventes (L2) descritos anteriormente.
- 10 Preferiblemente como medio de lavado se usa el segundo solvente (L2) también usado para la precipitación. Un medio de lavado preferido de modo particular es metanol. En una realización preferida de modo particular, el difosfito orgánico es sometido primero a un lavado de una o varias veces con metanol y a continuación un lavado con acetona para el reemplazo del metanol.

- 15 De modo sorprendente se encontró que repercute de manera ventajosa en la estabilidad del difosfito orgánico purificado según el procedimiento de acuerdo con la invención, cuando al medio de lavado se añade una base. Para varias etapas de lavado, la base puede ser añadida en una o en varias de las etapas de lavado. Esto es válido para varias etapas de lavado por ejemplo para el medio de lavado usado en la última etapa de lavado. De modo particular preferiblemente se añade metanol a la base en todas las etapas de lavado. Por ello, en una forma preferida de realización el difosfito orgánico separado de la fase líquida es sometido primero a un lavado de una o
- 20 varias veces con metanol básico y un subsiguiente lavado con acetona, para reemplazar el metanol y para el reemplazo de los residuos de base.

De modo conveniente, la base es disuelta en el medio de lavado. Son bases adecuadas por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos, como NaOH y KOH y alcoholatos de metales alcalinos, como metanolato de sodio, metanolato de potasio, tert.-butilato de sodio, tert.-butilato de potasio, tert.-amilato de sodio y tert.-amilato de potasio, etc.

- 25 Preferiblemente como base se usa un alcoholato de metal alcalino, en particular metanolato de sodio.

En una forma de realización preferida de modo particular, como medio de lavado se usa metanol, al cual se añadió metanolato de sodio como base.

Preferiblemente al medio de lavado se añade una base en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,05 a 5 % en peso, referida al peso total del medio de lavado.

- 30 Mediante el uso de una base como adición al medio de lavado, se disminuye de manera significativa el potencial para una descomposición que ya no es controlable por un calentamiento del difosfito orgánico, por ejemplo por el secado a temperaturas por encima de 150 °C.

Respecto a la realización del lavado con el medio de lavado, se hace referencia en toda extensión a los siguientes datos bajo la etapa d).

- 35 Preferiblemente el difosfito orgánico usado para la purificación es elegido de entre compuestos de difosfito, como se describen por ejemplo en los documentos EP 0 214 622 A2, US 4,668,651,

US 4,769,498, US 5,663,403, US 5,728,861 y US 6,172,267. El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado también para la purificación de difosfitos orgánicos, en los cuales uno de los átomos de fósforo o ambos átomos de fósforo no son parte de un heterociclo. Tales difosfitos orgánicos pueden ser obtenidos por ejemplo mediante reacción de PCl_3 con dos equivalentes molares o cuatro equivalentes molares de los correspondientes monoalcoholes (en lugar de un equivalente molar o dos equivalentes molares de los dioles que forman las alas laterales) y subsiguiente reacción con el diol que forma grupos que forman puente entre los átomos de fósforo. Tales compuestos de difosfito y su preparación son descritos por ejemplo en los documentos US 4,748,261, US 4,885,401, US 5,235,113 y US 5,391,801. En una forma de realización preferida de modo particular, entran en

40 consideración compuestos mencionados en el documento US 4,668,651,

en particular los compuestos descritos en la columna 9, fila 25 a columna 16, fila 53 y en los ejemplos 1 a 11, así como ligando A a Q.

- 45 En una forma de realización preferida de modo particular entran en consideración los compuestos mencionados en el documento US 4,748,261, en particular los compuestos descritos en la columna 14, fila 26 a columna 62, fila 48 y en los ejemplos 1 a 14, así como ligando 1 a 8.

En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento US 4,769,498, en particular los compuestos descritos en la columna 9, fila 27 a columna 18, fila 14 y

en los ejemplos 1 a 14, así como ligando A a Q.

En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento US 4,885,401, en particular los compuestos descritos en la columna 12, fila 43 a columna 30 y en los ejemplos 1 a 14, así como ligando 1 a 8.

- 5 En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento US 5,235,113, en particular los compuestos descritos en la columna 7 a columna 40, fila 11 y en los ejemplos 1 a 22.

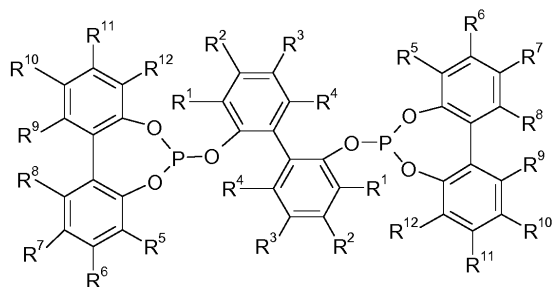
- 10 En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento US 5,391,801, en particular los compuestos descritos en la columna 7 a columna 40, fila 38 y en los ejemplos 1 a 22.

En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento US 5,663,403, en particular los compuestos descritos en la columna 5, fila 23 a columna 26, fila 33 y en los ejemplos 1 a 13.

- 15 En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento US 5,728,861, en particular los compuestos descritos en la columna 5, fila 23 a columna 26, fila 23 y en los ejemplos 1 a 13, así como ligando 1 a 11.

En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento US 6,172,267, en particular los compuestos descritos en la columna 11 a columna 40, fila 48 y en los ejemplos 1 y 2, así como ligando 1 a 11.

- 20 De acuerdo con la invención, el difosfito orgánico es elegido de entre compuestos de la fórmula general (I)



(I)

en la que R¹ a R¹² poseen los significados indicados anteriormente y a continuación.

En el marco de la invención, halógeno representa flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente representa flúor, cloro o bromo.

- 25 En lo sucesivo, la expresión "alquilo C₁-C₁₂" comprende grupos alquilo C₁-C₁₂ ramificados y de cadena recta. Al respecto, preferiblemente son grupos alquilo C₁-C₈ no sustituidos de cadena recta o ramificados y de modo muy particular preferiblemente grupos alquilo C₁-C₆. Son ejemplos de grupos alquilo C₁-C₁₂ en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, tert.-butilo (1,1-dimetiletilo), n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, nonilo, decilo.

Las anteriores aclaraciones para la expresión "alquilo C₁-C₁₂" son válidas también para los grupos alquilo en alcoxi C₁-C₁₂. Al respecto, preferiblemente son grupos alcoxi C₁-C₆ no sustituidos de cadena recta o ramificados.

- 35 Los grupos alquilo C₁-C₁₂ sustituidos y grupos alcoxi C₁-C₁₂ sustituidos pueden, dependiendo de su longitud de cadena, exhibir uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes R^a. Los sustituyentes R^a son elegidos preferiblemente independientemente uno de otro de entre cicloalquilo C₃-C₁₂, heterocicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀, flúor, cloro, bromo, ciano, formilo, acilo o alcoxicarbonilo.

- 40 En el sentido de la presente invención, la expresión "alquileo" representa grupos alcanodiilo de cadena recta o ramificados con preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan metileno (-CH₂-), etileno (-CH₂-CH₂-), n-propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-), isopropileno (-CH₂-CH(CH₃)-), etc.

En el sentido de la presente invención, la expresión "cicloalquilo C₃-C₁₂" comprende radicales hidrocarburo mono-, bi- o tricíclicos con 3 a 12, en particular 5 a 12, átomos de carbono. Entre ellos se cuentan ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododecilo, ciclopentadecilo, norbornilo o adamantilo.

5 En el sentido de la presente invención, la expresión "heterocicloalquilo C₃-C₁₂" comprende grupos no aromáticos, cicloalifáticos saturados o parcialmente insaturados con 3 a 12, en particular 5 a 12, átomos de carbono. Los grupos heterocicloalquilo C₃-C₁₂ exhiben preferiblemente 4 a 8, de modo particular preferiblemente 5 o 6, átomos de anillo. En los grupos heterocicloalquilo, a diferencia de los grupos cicloalquilo, 1, 2, 3 o 4 de los átomos de carbono del anillo esta reemplazados por heteroátomos o grupos que contienen heteroátomos. Los heteroátomos o grupos que contienen heteroátomos son elegidos preferiblemente de entre -O-, -S-, -C(=O)- o -S(=O)₂-. Son ejemplos de
10 grupos heterocicloalquilo C₃-C₁₂ tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropirano y dioxanilo.

Los grupos cicloalquilo C₃-C₁₂ sustituidos y grupos heterocicloalquilo C₃-C₁₂ sustituidos pueden, dependiendo del tamaño de su anillo, exhibir uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes R^p. Los sustituyentes R^p son elegidos preferiblemente independientemente uno de otro de entre alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, heterocicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀, flúor, cloro, bromo, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo. Los grupos cicloalquilo C₃-C₁₂ sustituidos portan preferiblemente uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5 grupos alquilo C₁-C₆. Los grupos heterocicloalquilo C₃-C₁₂ sustituidos portan preferiblemente uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5 grupos alquilo C₁-C₆.

20 Son ejemplos de grupos cicloalquilo C₃-C₁₂ sustituidos por ejemplo 2- y 3-metilciclopentilo, 2- y 3-etilciclopentilo, 2-, 3- y 4-metilciclohexilo, 2-, 3- y 4-etilciclohexilo, 2-, 3- y 4-propilciclohexilo, 2-, 3- y 4-isopropilciclohexilo, 2-, 3- y 4-butilciclohexilo, 2-, 3- y 4-sec.-butilciclohexilo, 2-, 3- y 4-tert.-butilciclohexilo, 2-, 3- y 4-metilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-etilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-propilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-isopropilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-butilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-sec.-butilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-tert.-butilcicloheptilo, 2-, 3-, 4- y 5-metilciclooctilo, 2-, 3-, 4- y 5-etilciclooctilo, 2-, 3-, 4- y 5-propilciclooctilo.

25 En el sentido de la presente invención, la expresión "arilo C₆-C₂₀" comprende radicales hidrocarburo aromáticos mono- o policíclicos. Estos exhiben 6 a 20 átomos de anillo, de modo particular preferiblemente 6 a 14 átomos de anillo, en particular 6 a 10 átomos de anillo. Arilo representa preferiblemente arilo C₆-C₁₀. Arilo representa de modo particular preferiblemente fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antraceno, fenantreno, naftaceno, criseno, pirenilo, coroneno, perileno, etc. En particular arilo representa fenilo o naftilo.

30 Dependiendo del tamaño de su anillo, los grupos arilo C₆-C₂₀ pueden exhibir uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes R^c. Los sustituyentes R^c son elegidos preferiblemente independientemente uno de otro de entre alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, heterocicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀, flúor, cloro, bromo, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo.

35 El arilo C₆-C₂₀ sustituido es preferiblemente arilo C₆-C₁₀ sustituido, en particular fenilo sustituido o naftilo sustituido. Los grupos arilo C₆-C₂₀ sustituidos portan preferiblemente uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes, elegidos de entre grupos alquilo C₁-C₆, grupos alcoxi C₁-C₆, cloro o bromo.

En el marco de la presente invención, "acilo" denomina grupos alcanoilo o grupos aroilo, que en general exhiben 2 a 11, preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan por ejemplo acetilo, propanoilo, butanoilo, pentanoilo, hexanoilo, heptanoilo, 2-etilhexanoilo, 2-propilheptanoilo, pivaloilo, benzoilo o naftoilo.

40 Carboxilato representa en el marco de esta invención preferiblemente un derivado de una función ácido carboxílico, en particular una función éster de ácido carboxílico o una función amida de ácido carboxílico. Entre ellas se cuentan por ejemplo los ésteres con alcoholes C₁-C₄, como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol y tert.-butanol. Entre ellos se cuentan además las amidas primarias y sus derivados N-alquilo y N,N-dialquilo.

45 Los sistemas condensados de anillos pueden ser compuestos aromáticos, hidroaromáticos y cíclicos enlazados (condensados) mediante formación de nuevo anillo. Los sistemas condensados de anillo consisten en dos, tres o más de tres anillos. Dependiendo del tipo de enlace, en los sistemas condensados de anillo se diferencia entre formación de otro anillo orto, es decir cada anillo tiene con cada anillo adyacente en cada caso un borde o un átomo conjunto, y una formación de otro anillo peri, en la cual un átomo de carbono pertenece a más de dos anillos. Entre los sistemas condensados de anillos se prefieren los sistemas de anillos condensados orto.

50 Preferiblemente en los difosfitos orgánicos de la fórmula general (I) los radicales R¹ y R³ representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y R² y R⁴ representan hidrógeno. Preferiblemente los radicales R¹ y R³ son elegidos independientemente uno de otro de entre metilo, etilo, isopropilo, tert.-butilo y metoxi, y R² y R⁴ representan hidrógeno.

Preferiblemente en los difosfitos de la fórmula general (I) los radicales R¹, R³ y R⁴ independientemente uno de otro representan alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y los radicales R² representan hidrógeno. Preferiblemente R¹, R³ y R⁴ son

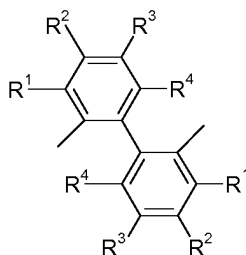
elegidos independientemente uno de otro de entre metilo, etilo y metoxi, y R² representa hidrógeno.

Preferiblemente en los difosfitos orgánicos de la fórmula general (I) los radicales R⁴ independientemente uno de otro representan alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y R¹, R² y R³ representan hidrógeno. Preferiblemente los radicales R⁴ son elegidos independientemente uno de otro de entre metilo, etilo, isopropilo, tert.-butilo y metoxi, y R¹, R² y R³ representan hidrógeno.

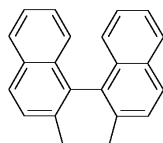
5

Preferiblemente en los difosfitos orgánicos de la fórmula general (I) los radicales R¹ representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y R², R³ y R⁴ representan hidrógeno. Preferiblemente los radicales R¹ son elegidos independientemente uno de otro de entre metilo, etilo, isopropilo, tert.-butilo y metoxi, y R², R³ y R⁴ representan hidrógeno.

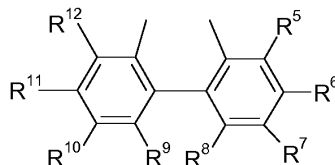
10 Preferiblemente en los difosfitos orgánicos de la fórmula general (I) los radicales R³ y R⁴ representan conjuntamente un anillo condensado de benceno, y R¹ y R² representan hidrógeno. Es decir, el grupo de la fórmula



representa



15 En los difosfitos orgánicos de la fórmula general (I), los dos grupos



pueden exhibir el mismo o diferentes significado. En una forma preferida de realización, ambos grupos exhiben el mismo significado.

20 Preferiblemente en los difosfitos orgánicos de la fórmula general (I) los radicales R⁵ y R¹² representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ representan hidrógeno. Preferiblemente R⁵ y R¹² son elegidos independientemente uno de otro de entre metilo, etilo, isopropilo, tert.-butilo y metoxi, y R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ representan hidrógeno.

25 Preferiblemente en los difosfitos orgánicos de la fórmula general (I) los radicales R⁵, R⁷, R¹⁰ y R¹² representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, y R⁶, R⁸, R⁹ y R¹¹ representan hidrógeno. Preferiblemente R⁵, R⁷, R¹⁰ y R¹² son elegidos independientemente uno de otro de entre metilo, etilo, isopropilo, tert.-butilo y metoxi, y R⁶, R⁸, R⁹ y R¹¹ representan hidrógeno.

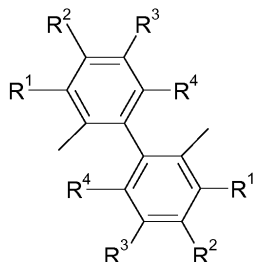
30 Preferiblemente en los difosfitos orgánicos de la fórmula general (I) los radicales R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹² representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, y R⁶ y R¹¹ representan hidrógeno. Preferiblemente R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹² son elegidos independientemente uno de otro de entre metilo, etilo, isopropilo, tert.-butilo y metoxi, y R⁶ y R¹¹ representan hidrógeno.

Preferiblemente en los difosfitos orgánicos de la fórmula general (I) los radicales R⁸ y R⁹ representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y R⁵, R⁶, R⁷, R¹⁰, R¹¹ y R¹² representan hidrógeno. Preferiblemente R⁸ y R⁹ son elegidos independientemente uno de otro de entre metilo, etilo, isopropilo, tert.-butilo y metoxi, y R⁵, R⁶, R⁷, R¹⁰, R¹¹ y R¹² representan hidrógeno.

35 Preferiblemente en los difosfitos orgánicos de la fórmula general (I) los radicales R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹²

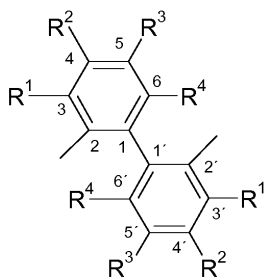
representan hidrógeno.

Preferiblemente en los compuestos de la fórmula general (I) el grupo



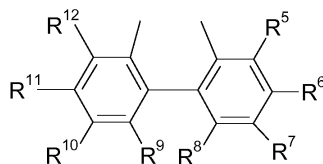
- 5 es elegido de entre 3,3',5,5'-tetrametil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetraetil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetra-n-propil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-dimetil-5,5'-dicloro-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-dietil-5,5'-dibromo-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-dimetil-5,5'-di-*n*-propil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-dimetil-5,5'-di-*n*-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetra-isopropil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetra-*n*-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetra-isobutil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetra-sec-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetra-(1,1-dimetiletil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-*n*-amil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetilpropil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-bis(1,1-dimetilo propil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-*n*-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-2-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-3-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-*n*-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-2-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-3-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-4-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-*n*-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-2-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-3-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-4-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5',6,6'-tetrametil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-difenil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-dietoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-*n*-propoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-isopropoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-*n*-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-sec-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-iso-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-tert-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo y 1,1'-binaftalil-2,2'-diilo.

De modo particular preferiblemente el grupo



- 25 representa 3,3',5,5'-tetra-(1,1-dimetiletil)-1,1'-bifenil-2,2'-diil. Es decir de modo particular preferiblemente en los difosfitos orgánicos de la fórmula general (I) los radicales R₁ y R₃ representan todos tert.-butilo y R₂ y R₄ representan todos hidrógeno.

Preferiblemente en los compuestos de la fórmula general (I) los grupos

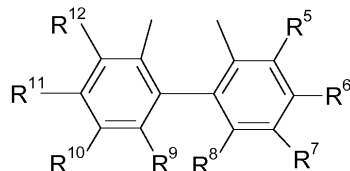


- 30 son elegidos independientemente uno de otro de entre 1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-dimetil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-dicloro-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-dibromo-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-*n*-propil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-diisopropil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-*n*-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-sec-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-iso-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-(1,1-dimetiletil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-*n*-amil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-bis(1,1-dimetilpropil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-bis(1,1-dimetilpropil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-*n*-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-2-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-3-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-*n*-heptil-1,1'-

- 35

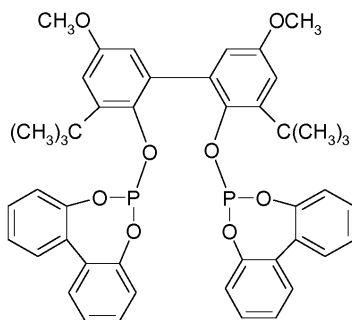
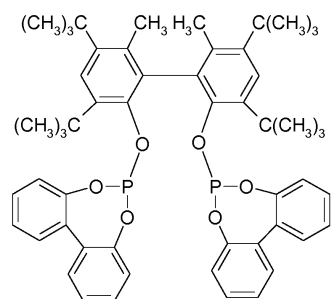
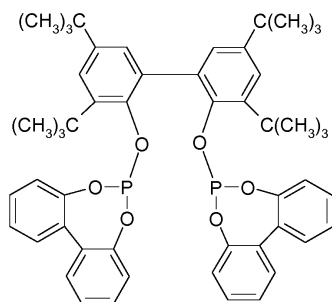
5 bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-2-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-3-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-4-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-n-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-2-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-3-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-4-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-dietoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-n-propoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-isopropoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-n-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-secbutoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-iso-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-tert-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo y 1,1'-binaftalinil-2,2'-diilo.

De modo particular preferiblemente los grupos

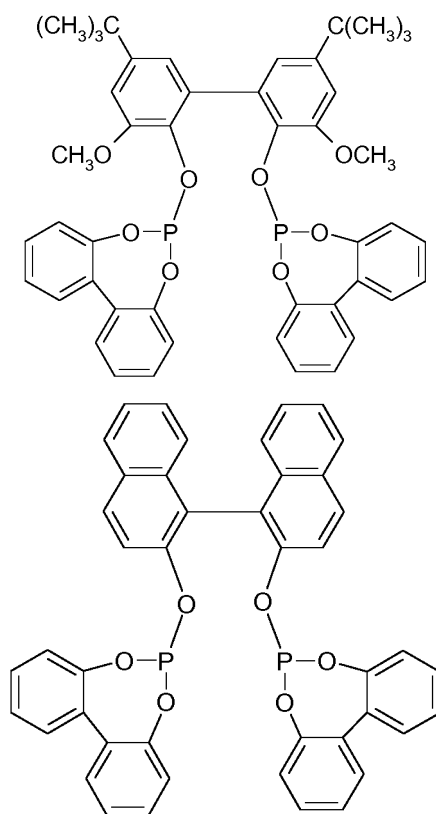


10 representan ambos 1,1'-bifenil-2,2'-diilo.

De modo particular preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para la purificación de los siguientes difosfitos orgánicos:



15



En particular difosfito orgánico de la fórmula (I) es 6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo [d,f] [1,3,2]-dioxafosfepina.

5 Etapa a)

En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la solución de un difosfito orgánico crudo preparado en la etapa a) es una descarga de reacción de la preparación de los difosfitos orgánicos.

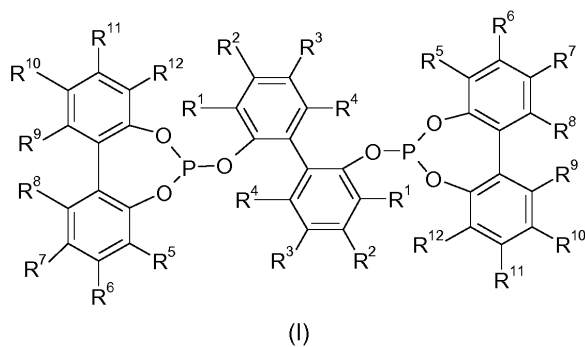
Preferiblemente la solución de un difosfito orgánico crudo preparado en la etapa a) es una descarga de reacción de un procedimiento de preparación, como se describe en los documentos EP 0 214 622 A2, US 4,668,651, US 4,748,261, US 4,769,498, US 4,885,401, US 5,235,113, US 5,391,801, US 5,663,403, US 5,728,861, US 6,172,267, WO 2003/062171 y WO 2003/062251.

En una realización preferida, la solución de un difosfito orgánico crudo preparado en la etapa a) es una descarga de reacción de un procedimiento de preparación, como se describe en los documentos WO 2003/062171 y WO 2003/062251.

15 Preferiblemente, la solución de un difosfito orgánico crudo preparado en la etapa a) exhibe un solvente que es elegido de entre tolueno, etilbenceno, o-, m- o p-xileno, cumeno, anisol y mezclas de ellos. En particular se usa un solvente que contiene tolueno o consiste en tolueno. Evidentemente, para la preparación de la solución de un difosfito orgánico crudo en la etapa a) también es posible, someter una descarga de reacción de la preparación de los difosfitos orgánicos a un intercambio de solvente. Sin embargo, no se prefiere una forma de operar tal.

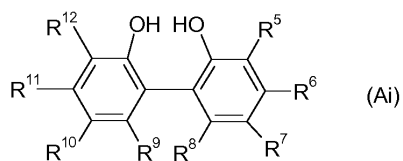
20 La preparación de los difosfitos usados para la purificación de acuerdo con la invención puede ocurrir en principio mediante una serie de reacciones de condensación de alcohol-halogenuro de fósforo.

Una realización especial es un procedimiento en el cual para la preparación de un difosfito (I) orgánico

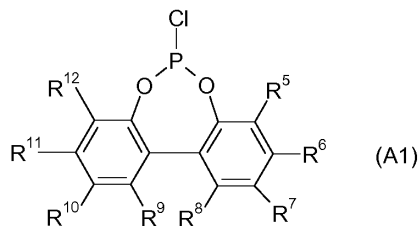


en el que R¹, R², R³ y R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹², son como se definió anteriormente,

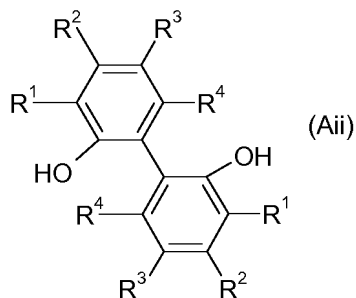
i) un diol de la fórmula general (Ai)



5 reacciona con PCl₃ para obtener un compuesto (A1)



ii) al menos un compuesto (A1) reacciona con un diol de la fórmula general (Aii)



para obtener el difosfito (I) orgánico.

10 Respecto a formas adecuadas y preferida de realización de los radicales R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² se hace referencia en toda extensión a los datos dados previamente para estos radicales.

Como solvente para la preparación de los difosfitos orgánicos se usa preferiblemente un solvente o mezcla de solventes, que corresponde al primer solvente (L1) descrito anteriormente.

Preferiblemente al menos una de las etapas i) o ii) ocurre en presencia de una base.

15 Las bases adecuadas son en general por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, carbonato de metales alcalinos, carbonato de metales alcalinotérreos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos, aminas terciarias, resinas básicas de intercambio iónico, etc. Entre ellas se cuentan por ejemplo NaOH, KOH, Ca(OH)₂, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, etc. Se prefieren aminas terciarias y en especial trietilamina.

20 De modo particular se prefiere un procedimiento en el que al menos una de las etapas i) o ii) ocurre en presencia de una base, que es elegida de entre bases que con el halogenuro de hidrógeno formado en la respectiva etapa de reacción, forma una sal, que es líquida a temperaturas a las cuales el producto de reacción de la respectiva etapa

de reacción no se descompone de manera significativa durante la separación de la sal líquida, y la sal forma con el medio de reacción de la respectiva etapa de reacción, fases líquidas no miscibles.

Las bases adecuadas de este tipo son descritas en los documentos WO 2003/062171 y WO 2003/062251, sobre los cuales se hace aquí referencia en toda extensión. Son bases preferidas de este tipo 1-metilimidazol, 1-n-butylimidazol, 2-metilpiridina y 2-etilpiridina.

De manera ventajosa, de acuerdo con la última variante de procedimiento mencionada, la mayoría de las sales ácidas formadas en las reacciones de condensación de halogenuro de hidrógeno y base, son separadas mediante separación simple de fases. Sin embargo, una purificación subsiguiente de la descarga de reacción según el procedimiento de purificación de acuerdo con la invención, tiene repercusiones sobre el difosfito (I) orgánico obtenido. De este modo se tiene éxito en reducir de manera significativa aún más la fracción de las impurezas mencionadas al principio.

En una forma preferida de realización, la reacción en la etapa i) ocurre en presencia de una cantidad catalítica de sal ácida de una base que tiene nitrógeno. Preferiblemente la sal ácida se deriva de una base que tiene nitrógeno, que es elegida en cada caso de entre imidazoles sustituidos o no sustituidos, piridinas, 1H-pirazoles, 1-pirazolinas, 3-pirazolinas, imidazolininas, tiazoles, oxazoles, 1,2,4-triazoles y 1,2,3-triazoles. De modo particular preferiblemente la sal ácida se deriva de un ácido que es elegido de entre cloruro de hidrógeno, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido 2,4,6-trimetilbenzoico y ácido trifluormetanosulfónico. En particular se usa clorhidrato de N-metilimidazol.

Etapas b1) (= Variante 1 del procedimiento)

De acuerdo con la invención, según esta variante del procedimiento, el difosfito orgánico es precipitado parcialmente por eliminación parcial del primer solvente (L1) y para completar la precipitación se añade el segundo solvente (L2).

La eliminación parcial del primer solvente (L1) puede ocurrir de acuerdo con procedimientos corrientes, conocidos por los expertos. Entre ellos se cuenta la evaporación bajo presión reducida y/o temperatura elevada.

Preferiblemente el solvente (L1) es eliminado hasta por lo menos 10 % en peso, preferiblemente por lo menos 20 % en peso, en particular por lo menos 30 % en peso, referido a la cantidad usada originalmente. En tanto como primer solvente (L1) se use tolueno, entonces este es eliminado en especial hasta por lo menos 50 % en peso, en especial hasta por lo menos 60 % en peso, referido a la cantidad usada originalmente.

Preferiblemente el solvente (L1) es eliminado hasta 95 % en peso, de modo particular preferiblemente hasta máximo 90 % en peso, referido a la cantidad usada originalmente.

En la eliminación del solvente (L1) el difosfito orgánico precipita parcialmente.

En una realización preferida, antes de la adición del segundo solvente (L2) se enfría la composición que contiene el primer solvente (L1) y el difosfito orgánico precipitado parcialmente y se mantiene baja la temperatura durante la adición del segundo solvente (L2). Preferiblemente durante la adición del segundo solvente (L2) la temperatura es de máximo 20 °C, de modo particular preferiblemente máximo 15 °C.

Etapas b2) (= Variante 2 del procedimiento)

Preferiblemente la solución preparada en la etapa a) durante la adición del segundo solvente en la etapa b2) exhibe una temperatura en un intervalo de 50 a 180 °C, preferiblemente 60 a 150 °C, en particular 70 a 130 °C.

Preferiblemente en la etapa b2), el segundo solvente exhibe en la adición una temperatura en un intervalo de 0 a 50 °C, preferiblemente 15 a 45 °C, en particular 15 a 30 °C.

Preferiblemente en la etapa b2) la diferencia de temperatura en la adición de la solución preparada en la etapa a) a la del segundo solvente, es de al menos 20 °C, preferiblemente al menos 30 °C, en particular al menos 40 °C.

En una forma preferida de realización, en la etapa b2) se coloca previamente el segundo solvente (L2), y la solución del difosfito orgánico preparada en la etapa a) es alimentada como corriente de suministro en el espacio sobre el solvente (L2) colocado previamente.

Para ello puede usarse un dispositivo corriente de adición, cuya apertura de descarga termina por encima del solvente (L2) colocado previamente. La adición puede ocurrir en forma de gotas individuales o en forma de chorro. La cantidad de adición puede ser regulada mediante un dispositivo corriente de dosificación, por ejemplo una válvula, bomba de dosificación, etc. Si al solvente (L2) colocado previamente se añade una solución caliente del difosfito orgánico, entonces el dispositivo de adición puede estar aislado al calor.

De modo conveniente, la adición de la solución del difosfito orgánico en el solvente (L2) es ejecutada de modo que ocurre en caída libre, es decir sin tocar las paredes o sin tocar las hojas del agitador, de forma que se evita una formación de grumos.

Etapa c)

- 5 De acuerdo con la invención, en la etapa c) según las dos variantes de procedimiento mencionadas anteriormente, se separa de la fase líquida el difosfito orgánico precipitado.

La separación puede ocurrir por ejemplo mediante filtración o centrifugación. Preferiblemente la separación ocurre por filtración. Son procedimientos corrientes de filtración por ejemplo la filtración de torta y filtración profunda (descritas por ejemplo en A. Rushton, A. S. Ward, R. G. Holdich: Solid-Liquid Filtration and Separation Technology, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1996, páginas 177 y siguientes, K. J. Ives, en A. Rushton (Hg.): Mathematical Models and Design Methods in Solid-Liquid Separation, NATO ASI Series E Nr. 88, Martinus Nijhoff, Dordrecht 1985, páginas 90 y siguientes) y Cross-flow-Filtrationen (descritas por ejemplo en J. Altmann, S. Ripperger, J. Membrane Sci. 124 (1997), páginas 119 - 128). Para la aceleración, la filtración puede ocurrir bajo presión elevada en el lado de la sustancia sólida o reducida en el lado de la descarga. Los procedimientos corrientes de centrifugación son descritos por ejemplo en G. Hultsch, H. Wilkesmann, "Filtering Centrifuges," en D. B. Purchas, Solid - Liquid Separation, Upland Press, Croydon 1977, pp. 493 - 559; y H. Trawinski en "Die äquivalente Klärfläche von Zentrifugen", Chem. Ztg. 83 (1959), 606-612. Se usan diferentes formas de construcción como centrífugas de tubos y canasta así como centrífugas de propulsión, centrífugas de filtro con caperuza y separadores de platos.

La fase líquida separada en la etapa c) puede ser sometida en caso de desearse a un procesamiento. En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la fase líquida es sometida a una separación en una fracción (C1) que contiene esencialmente el primer solvente (L1) y el segundo solvente (L2) y una fracción (C2) que contiene esencialmente las impurezas. Para ello pueden separarse por ejemplo el primero y segundo solvente (L1 y L2) mediante evaporación al menos parcial de la fase líquida. Son dispositivos adecuados de separación las columnas de destilación y evaporadores corrientes para ello, como por ejemplo evaporadores de película descendente, evaporadores de presión reducida y circulación forzada, evaporadores de ruta corta o evaporadores de película delgada. Debido a la baja volatilidad de la mayoría de las impurezas, por regla general puede renunciarse a los dispositivos costosos, como se usan en la separación de mezclas con puntos de ebullición que está muy cerca, como costosos accesorios de columna, columnas con elevado número de platos teóricos, etc. La fracción (C1) que contiene el primer solvente (L1) y el segundo solvente (L2) puede ser sometida a otra separación en una fracción (C1L1) que contiene esencialmente el primer solvente (L1) y una fracción (C1L2) que contiene esencialmente el segundo solvente (L2). Los dispositivos adecuados para el procesamiento por destilación comprenden columnas de destilación, como columnas de piso que pueden estar equipadas con campanas, placas de criba, pisos de criba, empaques, cuerpos de relleno, válvulas, salidas laterales, etc., evaporadores, como evaporadores de capa delgada, evaporadores de película descendente, evaporadores de circulación forzada, evaporadores Sambay, etc., y combinaciones de ellos.

Las fracciones (C1L1) y/o (C1L2) pueden ser usadas nuevamente como primer solvente (L1) y/o como segundo solvente (L2), para la purificación de difosfitos orgánicos según el procedimiento de acuerdo con la invención. Al respecto, por regla general no es crítico cuando el segundo solvente (L2) contiene pequeñas fracciones (por ejemplo hasta aproximadamente 5 % en peso) del primer solvente (L1).

- 40 La fracción (C2) que contiene esencialmente las impurezas es descargada del procedimiento. Puede ser alimentada ejemplo a un aprovechamiento térmico.

El difosfito orgánico obtenido en la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención exhibe ya una suficiente pureza para un uso como ligando en la catálisis homogénea. Sin embargo, puede ser ventajoso, en particular para el uso en un procedimiento de catálisis continua, someter el difosfito orgánico separado en la etapa c) a otro lavado en la etapa d).

Etapa d)

En una realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención, el difosfito orgánico obtenido en la etapa c) es sometido a otro procesamiento mediante lavado con un medio líquido de lavado.

50 Ha probado ser ventajoso un tratamiento con un medio líquido de lavado, tanto para los difosfitos orgánicos obtenidos de acuerdo con la variante 1 del procedimiento (etapas a), b1) y c)) como también para los de la variante 2 del procedimiento (etapas a), b2) y c)). Para los difosfitos orgánicos obtenidos de acuerdo con la variante 2 del procedimiento (etapas a), b2) y c)), no es necesaria otra purificación adicionalmente a un tratamiento de una o varias veces con medio líquido de lavado.

En caso que los difosfitos orgánicos obtenidos de acuerdo con la variante 1 de procedimiento (etapas a), b1) y c))

contengan aún pequeñas cantidades de solvente incluido (ocluido) y/o pequeñas cantidades de impurezas, entonces pueden ser sometidos en la etapa d) a un procesamiento adicional, que comprende una recristalización. Para la variante 1) se prefiere una combinación de una recristalización y un tratamiento con un medio líquido de lavado.

- 5 Los medios de lavado adecuados son los mencionados anteriormente. Un medio de lavado preferido de modo particular es metanol.

Preferiblemente el tratamiento del difosfito orgánico ocurre con un medio de lavado a temperatura ambiente. Preferiblemente el tratamiento del difosfito orgánico ocurre con un medio de lavado a una temperatura de al menos 15 °C, de modo particular preferiblemente a una temperatura de 15 a 20 °C. Preferiblemente el tratamiento del difosfito orgánico ocurre con un medio de lavado a una temperatura de máximo 30 °C.

10 Para la eliminación de las impurezas presentes, el difosfito orgánico obtenido en la etapa c) puede ser sometido una o varias veces sucesivamente a un tratamiento con un medio de lavado. Para ello se pone en contacto íntimo en un dispositivo adecuado el difosfito orgánico con el medio de lavado, y a continuación se separa el medio de lavado del difosfito orgánico. Son dispositivos adecuados por ejemplo recipientes con agitación que, en tanto sea necesario, pueden estar dotados con un dispositivo de calentamiento y un dispositivo para la condensación y retorno del medio de lavado. Otro dispositivo adecuado es un embudo Buchner, en el cual se lava la torta del filtro con el medio de lavado. La separación del difosfito orgánico y el medio de lavado ocurre por ejemplo mediante filtración o centrifugación. Para la aceleración, la filtración puede ocurrir bajo presión elevada por el lado del sólido o bajo presión reducida por el lado de la descarga.

20 Como se mencionó anteriormente, preferiblemente al medio de lavado se añade una base. Para varias etapas de lavado, puede añadirse la base en una o en varias de las etapas de lavado. Esto es válido para varias etapas de lavado, por ejemplo para el medio de lavado usado en la última etapa de lavado. Si el difosfito orgánico es sometido primero a un lavado de una o varias veces con metanol y para terminar un lavado con acetona, entonces la base es añadida preferiblemente al menos a una de las etapas de lavado con metanol. De modo particular preferiblemente se añade la base a todas las etapas de lavado con metanol. En una forma de realización preferida, el difosfito orgánico obtenido en la etapa c) es sometido primero a un lavado de una o varias etapas con metanol básico y un lavado final con acetona para reemplazar el metanol y reemplazo de los residuos de base.

Las bases adecuadas son mencionadas al principio como adición al medio de lavado. Preferiblemente como base se usa un alcoholato de metal alcalino, en particular metanolato de sodio.

- 30 En una forma de realización especial, como medio de lavado se usa metanol, al cual se añadió metanolato de sodio.

Preferiblemente al medio de lavado se añade una base en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,05 a 1 % en peso, en particular 0,05 a 0,5 % en peso, referida al peso total del segundo solvente (L2).

- 35 El medio de lavado cargado con las impurezas puede ser procesado, por ejemplo por destilación, y usado nuevamente como medio de lavado. Las impurezas separadas son descargadas.

40 Los compuestos de la fórmula general (I) obtenidos según el procedimiento de purificación de acuerdo con la invención son adecuados de manera ventajosa como ligandos para catalizadores en procedimientos continuos. Aquí pueden disminuirse de manera significativa las desventajas asociadas con una acumulación de las impurezas mencionadas anteriormente, como en particular una reducción del tiempo de vida del catalizador. Los compuestos de la fórmula general (I) obtenidos según el procedimiento de purificación de acuerdo con la invención se distinguen además por una buena capacidad para fluir. Muestran además una baja tendencia al apelmazamiento y pueden ser almacenados también por periodos de tiempo más largos. De manera ventajosa, en muchos casos no es necesario un desmenuzamiento mecánico antes de la aplicación.

45 Los compuestos de la fórmula general (I) obtenidos según el procedimiento de purificación de acuerdo con la invención, son adecuados de manera ventajosa como ligandos para catalizadores de metales de transición, para la hidroformilación, hidrocianuración o hidrogenación.

50 En general, la concentración de metal en el medio de reacción está en un intervalo de aproximadamente 1 a 10000 ppm. La relación de cantidad de mol de ligando a metal de transición está en general en un intervalo de aproximadamente 0,5:1 a 1000:1, preferiblemente 1:1 a 500:1.

El experto elige el metal de transición en función de la reacción que va a ser catalizada. Preferiblemente el metal de transición es un metal de los grupos 8, 9 o 10 del sistema periódico de elementos. De modo particular preferiblemente el metal de transición es elegido de entre los metales de los grupos 9 o 10 (es decir Co, Ni, Rh, Pd,

Ir, Pt).

Los catalizadores usados en uno de los procedimientos mencionados anteriormente pueden formar, adicionalmente a los compuestos de la fórmula (I) descritos anteriormente, aun al menos otro ligando, que es elegido preferiblemente de entre carboxilatos, acetilacetato, arilsulfonatos, alquilsulfonatos, hidruros, CO, olefinas, dienos, cicloolefinas, nitrilos, compuestos aromáticos y heteroaromáticos, éteres y ligandos de fosforamida y fosfito mono, di y polidentados. En especial, los otros ligandos son elegidos de entre hidruro, CO y olefinas, es decir componentes que tienen la capacidad de formar, bajo condiciones de hidroformilación, junto con el difosfito (I) y el átomo central, la forma activa del catalizador.

De acuerdo con una forma preferida de realización, los catalizadores usados de acuerdo con la invención son preparados in situ en el reactor usado para la reacción. En caso de desearse, pueden prepararse sin embargo también separadamente los catalizadores y aislarse de acuerdo con procedimientos conocidos. Para la preparación in situ de los catalizadores de acuerdo con la invención, puede reaccionar por ejemplo al menos un ligando purificado de acuerdo con la invención, un compuesto o un complejo de un metal de transición, dado el caso al menos otro ligando adicional y dado el caso un agente de activación, en un solvente inerte bajo las condiciones de la reacción que va a ser catalizada.

Son adecuados como precursores de catalizador, muy generalmente metales de transición, compuestos de metales de transición y complejos de metales de transición.

Son compuestos o complejos adecuados de rodio por ejemplo sales de rodio (II) y rodio (III), como carboxilato de rodio (II) o rodio (III), acetato de rodio (II) y rodio (III), etc. Además son adecuados los complejos de rodio, como biscarbonilacetilacetato de rodio, acetilacetatobisetenil rodio (I) acetilacetatociclooctadienil rodio (I), acetilacetatonorbornadienil rodio (I), acetilacetatocarbonitrifenilfosfina rodio (I), etc.

Los compuestos adecuados de cobalto para la preparación de catalizadores de hidroformilación son por ejemplo sulfato de cobalto(II), carbonato de cobalto(II), sus complejos de amina o hidrato, carboxilatos de cobalto, como acetato de cobalto, etilhexanoato de cobalto, naftanoato de cobalto, y caproato de cobalto. Son adecuados también complejos de carbonilo de cobalto, como dicobaltooctacarbonilo, tetracobaltododecacarbonilo y hexacobaltohexadecacarbonilo.

Los compuestos y complejos de metales de transición mencionados y otros adecuados son conocidos en principio y suficientemente descritos en la literatura, o pueden ser preparados por los expertos de manera análoga a los compuestos ya conocidos.

Los catalizadores de acuerdo con la invención son adecuados preferiblemente para un uso para la hidroformilación. En los catalizadores para las hidroformilaciones, se forman en general especies catalíticamente activas bajo las condiciones de hidroformilación, a partir de los catalizadores o precursores de catalizadores usados en cada caso. Para ello, como metal se usa preferiblemente un elemento del grupo 9^o del sistema periódico de elementos y en particular rodio o cobalto.

Para la hidroformilación y/o el procesamiento de los catalizadores pueden adoptarse medidas que elevan la actividad catalítica y/o evitan una descomposición del catalizador. Tales procedimientos son descritos por ejemplo en los documentos EP 0 590 613, EP 0 865 418, EP 0 874 796, EP 0 874 797, EP 0 876 321, EP 0 876 322, EP 0 904 259, EP 1 019 352 y EP 1 019 353. La hidroformilación puede ser ejecutada en un solvente adecuado, inerte bajo las respectivas condiciones de reacción. Son solventes adecuados por ejemplo los aldehídos formados en la hidroformilación y componentes de reacción de mayor punto de ebullición, por ejemplo los productos de la condensación aldólica. Además son adecuados compuestos aromáticos, como tolueno y xilenos, hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos, ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos con alcanoles, por ejemplo Texanol®, y ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, por ejemplo dialquil C₈-C₁₃-ftalatos.

Respecto a la preparación y uso de catalizadores de hidroformilación se hace referencia a la enseñanza de los siguientes documentos: EP 0 214 622 A2, US 4,668,651, US 4,748,261, US 4,769,498, US 4,885,401, US 5,235,113, US 5,391,801, US 5,663,403, US 5,728,861, US 6,172,267, DE 103 60 771 A1, WO 2003/062171 y WO 2003/062251.

Los materiales de uso de olefina adecuados para la hidroformilación de acuerdo con la invención son en principio todos los compuestos que contienen uno o varios enlaces dobles con insaturación etilénica. Entre ellos se cuentan olefinas con enlaces dobles terminales e interiores, olefinas de cadena recta y ramificadas, olefinas cíclicas así como olefinas, que exhiben sustituyentes esencialmente inertes bajo las condiciones de hidroformilación. Son materiales de uso de olefina preferidos, las olefinas con 2 a 12, de modo particular preferiblemente con 3 a 8 átomos de carbono.

Son α -olefinas adecuadas por ejemplo por ejemplo etileno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-

octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, etc. Son olefinas internas ramificadas preferidas olefinas C₄-C₂₀, como 2-metil-2-buteno, 2-metil-2-penteno, 3-metil-2-penteno, mezclas de heptenos internos, mezclas de octenos internos ramificados, mezclas de nonenos internos ramificados, mezclas de decenos internos ramificados, mezclas de undecenos internos ramificados, mezclas de dodecenos internos ramificados, etc. son olefinas adecuadas además cicloalquenos C₅-C₈, como ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno y sus derivados, como por ejemplo sus derivados de alquilo C₁-C₂₀ con 1 a 5 sustituyentes alquilo. Son olefinas adecuadas además compuestos vinilaromáticos, como estireno, α -metilestireno, 4-isobutilestireno, etc. Además son olefinas adecuadas los ésteres, semiésteres y amidas, de ácidos mono y/o dicarboxílicos con insaturación α,β -etilénica, como metiléster de ácido 3-pentenoico, metiléster de ácido 4-pentenoico, metiléster de ácido oleico, metiléster de ácido acrílico, metiléster de ácido metacrílico, nitrilos insaturados, como 3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, acrilonitrilo, viniléteres, como vinilmetiléter, viniltiléter, vinilpropiléter etc., cloruro de vinilo, cloruro de alilo, alquenos, -alquendoles y -alcadienoles C₃-C₂₀, como alilalcohol, hex-1-en-4-ol, oct-1-en-4-ol, 2,7-octadienol-1. Son sustratos adecuados además los di- o polienos con enlaces dobles aislados o conjugados. Entre ellos se cuentan por ejemplo 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno, 1,13-tetradecadieno, vinilciclohexeno, dicitopentadieno, 1,5,9-ciclooctatrieno así como homo y copolímeros de butadieno.

En una realización especial, en el procedimiento de hidroformilación se usa una mezcla técnica de hidrocarburos que tienen olefina disponible.

Una mezcla técnica de olefina preferida es el corte C₄. Los cortes C₄ son obtenibles por ejemplo mediante ruptura catalítica fluida o ruptura de gasoil con vapor o mediante ruptura de nafta con vapor. Dependiendo de la composición del corte C₄ se diferencia el corte C₄ total (corte C₄ crudo), el denominado producto refinado I obtenido después de la separación de 1,3-butadieno así como el producto refinado II obtenido después de la separación de isobuteno. El producto refinado II es de modo particular adecuado como mezcla de hidrocarburo que tiene olefina para la hidroformilación.

Otra mezcla técnica preferida de olefina es el corte C₃. Como material de partida, las corrientes adecuadas de propileno pueden contener aparte de propeno, también propano. El contenido de propano es por ejemplo 0,5 a 40 % en peso, en especial 2 a 30 % en peso de propano.

Las condiciones de reacción del procedimiento mencionado anteriormente son conocidas en principio por los expertos. Los reactores y condiciones de reacción adecuados pueden ser tomados por el experto con ello de la literatura pertinente al respectivo procedimiento y ajustados de manera rutinaria. Las temperaturas adecuadas de reacción están en general en un intervalo de -100 a 500 °C, preferiblemente en un intervalo de -80 a 250 °C. Las presiones adecuadas de reacción están en general en un intervalo de 0,0001 a 600 bar, preferiblemente de 0,5 a 300 bar. Los procedimientos pueden ocurrir en general de manera continua, semicontinua o discontinua. Se prefieren los procedimientos continuos. Los reactores adecuados para la reacción continua son conocidos por los expertos y son descritos por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, vol. 1, 3ª ed., 1951, p. 743 y siguientes. Los reactores resistentes a la presión adecuados son conocidos por los expertos así mismo y son descritos por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, vol. 1, 3ª edición, 1951, p. 769 y siguientes.

Los compuestos de la fórmula general (I) obtenidos según los procedimientos de purificación de acuerdo con la invención, son adecuados ventajosamente como ligandos para catalizadores para la hidrocianuración.

También los catalizadores usados para la hidrocianuración comprenden complejos de un metal del grupo VIII secundario, en particular níquel, rutenio, rodio, paladio, platino, preferiblemente níquel, paladio y platino y de modo muy particular preferiblemente níquel. La preparación de los complejos metálicos puede ocurrir como se describió anteriormente. Lo mismo es válido para la preparación in situ de los catalizadores de hidrocianuración de acuerdo con la invención. Los procedimientos para la hidrocianuración son descritos en J. March, Advanced Organic Chemistry, 4ª ed., pp. 811 - 812, sobre el cual se hace referencia aquí.

Respecto la preparación y uso de los catalizadores de hidrocianuración se remite al documento US 6,127,567. Los difosfitos orgánicos purificados según los procedimientos de acuerdo con la invención son adecuados además de manera ventajosa como ligandos de un catalizador de hidrogenación. Preferiblemente los catalizadores de acuerdo con la invención usados para la hidrogenación contienen al menos un metal de los grupos 9 o 10 del sistema periódico de elementos, es decir un metal que es elegido de entre Rh, Ir, Ni, Co, Pd y Pt.

La cantidad de catalizador que va a ser usada depende entre otros del respectivo metal catalíticamente activo y de su forma de uso y puede ser determinada en el caso específico por el experto. Así, por ejemplo se usa un catalizador de hidrogenación que tiene Ni o Co en una cantidad de preferiblemente 0,1 a 70 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,5 a 20 % en peso y en particular de 1 a 10 % en peso, referida al peso del compuesto que va a ser hidrogenado. La cantidad indicada de catalizador se refiere al respecto a la cantidad de

metal activo, es decir al componente catalíticamente eficaz del catalizador. En el uso de catalizadores de metales nobles, que contienen por ejemplo rodio, rutenio, platino o paladio, se usan en cantidades más pequeñas en un factor de aproximadamente 10.

5 La hidrogenación ocurre preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 0 a 250 °C, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 20 a 200 °C y en particular en el intervalo de 50 a 150 °C.

La presión de reacción de la reacción de hidrogenación está preferiblemente en el intervalo de 1 a 300 bar, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 50 a 250 bar y en particular en el intervalo de 150 a 230 bar.

Tanto la presión de reacción como también la temperatura de reacción dependen, entre otros, de la actividad y cantidad del catalizador de hidrogenación usado y pueden ser determinadas por el experto en el caso particular.

10 La hidrogenación puede ocurrir en un solvente adecuado o sin dilución en ausencia de solvente. Son solventes adecuados aquellos que son inertes bajo las condiciones de reacción, es decir no reaccionan con los reactivos o productos ni son en sí mismos modificados, y que se dejan separar sin problema de los isoalcanos obtenidos. A los solventes adecuados pertenecen por ejemplo éteres cíclicos y de cadena abierta, como dietiléter, metiltert.-butiléter, tetrahidrofurano o 1,4-dioxano y alcoholes, en particular alcanos C₁-C₃, como metanol, etanol, n-propanol o isopropanol. Son adecuadas también mezclas de los solventes mencionados anteriormente.

El hidrógeno necesario para la hidrogenación puede ser usado tanto en forma pura como también en forma de mezclas que contienen hidrógeno. Estas últimas no permiten sin embargo ninguna cantidad dañina de veneno para el catalizador, como compuestos que contienen azufre o CO. Son ejemplos de mezclas gaseosas adecuadas que contienen hidrógeno aquellas del procedimiento de reforma. Sin embargo, se prefiere hidrógeno en forma pura.

20 La hidrogenación puede ser acondicionada de manera continua como también discontinua.

La ejecución de la hidrogenación ocurre por regla general de manera que se coloca el compuesto que va a ser hidrogenado, dado el caso en un solvente. A esta solución de reacción se añade a continuación preferiblemente el catalizador de hidrogenación, antes de que ocurra la introducción de hidrógeno. En función del catalizador de hidrogenación usado, la hidrogenación ocurre a temperatura elevada y/o a presión elevada. Para la conducción de la reacción bajo presión pueden usarse los recipientes a presión corrientes conocidos a partir del estado de la técnica, como autoclaves, autoclaves con agitación y reactores a presión. Si no se trabaja con sobrepresión de hidrógeno, entonces entran en consideración dispositivos de reacción corrientes del estado de la técnica, que son adecuados para presión normal. Son ejemplos de ello los recipientes corrientes con agitación, que preferiblemente con están equipados con un enfriamiento por evaporación, mezcladores adecuados, dispositivos para introducción, dado el caso elementos de intercambio de calor y dispositivos de inertización. En la conducción continua de la reacción, puede ejecutarse la hidrogenación bajo presión normal en recipientes de reacción, reactores de tubos, reactores de lecho sólido corrientes para el efecto y similares.

La invención es aclarada en más detalle mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

35 Ejemplo 1

Síntesis de 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina con clorhidrato de metilimidazolío como catalizador

En un reactor de 2000 ml de doble chaqueta se colocaron bajo nitrógeno 2,2'-dihidroxibifenilo (931,1 g, 5,0 mol) y clorhidrato de 1-metilimidazolío (0,9 g, 7,6 mmol), y después de la fusión del 2,2'-dihidroxibifenilo se calentó a una temperatura interior de 142 °C. Entonces bajo agitación se inició la alimentación de tricloruro de fósforo (861,2 g, 6,26 mol), en lo cual se cuidó que el tricloruro de fósforo no alcanzara la pared caliente del reactor. Se reguló la rata de dosificación de modo que la torre de lavado de HCl conectada pudiera absorber completamente el HCl formado. Para la adición del tricloruro de fósforo se requirieron en total tres horas. A continuación de la adición del tricloruro de fósforo se agitó adicionalmente por tres horas a 140 °C y al respecto se obtuvo una mezcla de reacción amarilla altamente fluida. A continuación, para la eliminación del exceso de tricloruro de fósforo en un intervalo de 40 minutos se realizó evacuación del reactor hasta un vacío final de 16 mbar. Se eliminaron los últimos residuos de tricloruro de fósforo mediante agitación a vacío a 140 °C/16 mbar y a continuación se enfrió la mezcla a 65 °C. Después de ventilar con nitrógeno se añadió tolueno (139,2 g) y la solución de producto al 90 % en peso así obtenida (1390 g) fue drenada a un frasco de tapa rosca y sellada bajo argón. De acuerdo con ³¹P-RMN, el producto tenía una pureza de 98,7 %.

50 Ejemplo 2:

Síntesis de 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina con N-metilpirrolidona como catalizador

Bajo nitrógeno se cargó un recipiente de 600 litros con agitador de hojas oblicuas, condensador, transferencia exterior de gas de escape sobre una torre de lavado y un dispositivo para la generación de vacío, con 2,2'-dihidroxibifenilo (88,0 kg, 473 mol) y N-metilpirrolidona (0,337 kg, 3,4 mol). Mediante calentamiento a una temperatura interior de 140 °C se fundió la mezcla y entonces bajo agitación se dosificó tricloruro de fósforo (88,5 kg, 644 mol) en el curso de en total siete horas a 140 °C. La reacción ligeramente endotérmica transcurrió bajo fuerte generación de HCl y suave reflujo. Después de completar la adición de tricloruro de fósforo se agitó adicionalmente por nueve horas a 140 °C y entonces se enfrió la carga hasta una temperatura interior del recipiente de 50 °C. A continuación para la eliminación del exceso de tricloruro de fósforo se aplicó vacío en el recipiente lentamente a 50 °C hasta una presión final de 20 mbar (temperatura de condensador de 5 °C). Al respecto se separó por destilación el exceso de tricloruro de fósforo. A continuación, para completar la separación de tricloruro de fósforo se calentó hasta 140 °C de temperatura interior y se agitó adicionalmente a esta temperatura y 20 mbar por tres horas. Después de ello se enfrió a 90 °C el producto obtenido y se usó inmediatamente para la síntesis en el Ejemplo 3.

Ejemplo 3:

15 6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo [d,f] [1,3,2]-dioxafosfepina

A la 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]-dioxafosfepina fundida obtenida de acuerdo con el Ejemplo 2 (118,4 kg) se dosificó a 85 °C en un intervalo de 60 minutos bajo agitación una solución de 3,3',5,5'-tetra-(1,1-dimetiletil)-1,1'-bifenil-2,2'-diol (92,7 kg) en una mezcla de 1-metilimidazol (40,8 kg) y tolueno (313,5 kg). Al final de la adición estaban presentes dos fases, que fueron agitadas adicionalmente a 80 °C por otra hora. Después se calentó hasta 90 °C de temperatura interior, se desconectó el agitador para la separación de fases y se dejaron separar éstas a 90 °C en un intervalo de 20 minutos. Como fase inferior se obtuvo clorhidrato de 1-metilimidazol (59 kg), el cual cristalizó de inmediato. Un ³¹P-RMN de la fase superior remanente en el recipiente confirmó que estaba presente una solución de 6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxafosfepina en tolueno. Para la purificación de acuerdo con la variante 1 descrita anteriormente se calentó a reflujo (113 °C) el contenido obtenido del recipiente y se agitó por tres horas bajo reflujo. A continuación se separó por destilación tolueno a presión normal (en total son 218 kg, la temperatura interior del recipiente al final de la destilación estaba en 124 °C). Después se enfrió el contenido del recipiente, con una rata de enfriamiento de 15 °C/h hasta 70 °C (número de revoluciones de agitación: 50 rpm) y entonces se enfrió adicionalmente con 10 °C/h hasta 20 °C. A continuación, en un intervalo de cinco horas, se dosificó metanol (204 kg) a 20 °C y se agitó adicionalmente la carga por otros 30 min a 20 °C (número de revoluciones de agitación 80 rpm). El contenido del recipiente (suspensión blanca) fue vaciado entonces en partes iguales en dos embudos Buchner de acero inoxidable. Para cada embudo se procedió entonces como sigue: mediante compresión con nitrógeno se separó por filtración la leija madre (mezcla de tolueno/metanol). La filtración transcurrió muy rápidamente. Para el lavado adicional de cada embudo, se colocó metanol fresco (en cada caso 135 kg) en el recipiente y se agitó este por 10 minutos a 18 °C y un número de revoluciones de agitación de 188 rpm. Sin agitación se añadió entonces el metanol en cada caso sobre el embudo y nuevamente se filtró mediante compresión con nitrógeno. A continuación, en cada embudo se lavó la torta de filtro aun cuatro veces con metanol (en cada caso 95 kg) y a continuación durante la noche se sopló para secar con 2 bar de nitrógeno, hasta que no se obtuvo más filtrado. A continuación, en cada embudo se secó el producto a máximo 50 °C en el curso de 61 horas nuevamente con una corriente de nitrógeno calentada previamente a 50 °C hasta un contenido de metanol inferior a 0,05 %. El producto fue obtenido (en total 134,2 kg, rendimiento 67,7 %, referido a 2,2'-dihidroxibifenilo) como sólido blanco.

Contenido de cloruro (determinado por medio de cromatografía iónica): 13 mg/kg,

Contenido de nitrógeno (determinado de acuerdo con el ASTM D 5762-02): 37 mg/kg.

Ejemplo 4:

45 6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo [d,f][1,3,2]-dioxafosfepina

Se cargó un matraz de 2 L de doble chaqueta bajo atmósfera inerte con 6-clorodibenzo-[d,f][1,3,2]-dioxafosfepina (445,6 g como solución al 90% en tolueno, 1,60 mol) y se calentó la solución a 85 °C. Además se cargó un matraz Erlenmeyer de 2 L con agitador magnético, con 1-metilimidazol (141,0 g, 1,60 mol) y tolueno (791,5 g) y a la mezcla agitada se añadió 3,3',5,5'-tetra-(1,1-dimetiletil)-1,1'-bifenil-2,2'-diol (320,5 g, 0,78 mol), en lo cual se formó una solución casi incolora. Se añadió al matraz de doble chaqueta esta solución gota a gota, mediante un embudo de goteo en un intervalo de 80 minutos bajo atmósfera inerte. Se mantuvo a continuación la mezcla marrón de reacción formada todavía por 50 minutos a 80 °C y entonces se calentó a 90 °C. Después de agitación adicional durante 10 minutos, se detuvo el agitador. Se habían formado dos fases, que se dejaron separar durante 70 minutos. La fase inferior (clorhidrato de 1-metilimidazol) fue entonces descargada a través de la válvula de piso, como un líquido viscoso (182,7 g) y se separó por cristalización después rápidamente (pf. aproximadamente 80 °C). Se llevó entonces a reflujo la fase superior (115 °C) y se agitó por otras tres horas.

En el tiempo intermedio se dispuso un reactor de 4 L de doble chaqueta con agitador, debajo del reactor de 2 L de doble chaqueta y desde la válvula de drenaje de fondo del reactor de 2 L se condujo una manguera de teflón con aislamiento térmico a través de una unión esmerilada al reactor de 4 L. Bajo atmósfera inerte se cargó el reactor de 4 L con metanol (2000 ml) y se enfrió éste a 20 °C. A continuación se ajustó el número de revoluciones de agitación a 355 rpm y se dejó llegar la solución del ligando en tolueno del reactor de 2 L en un intervalo de 70 minutos en caída libre al metanol, de modo que el chorro que salía de la manguera de teflón entraba en contacto con la pared o con el eje o con la hoja del agitador. El producto precipitó de inmediato como sólido blanco. Una vez terminada la adición de solución de ligando, se agitó adicionalmente por otra hora la suspensión obtenida. A continuación se separó por filtración el producto y se enjuagó adicionalmente el reactor de 4 L, con metanol (1000 ml). Con este metanol se agitó la torta de filtro y se succionó y se lavó adicionalmente por otras tres veces con metanol (en cada caso 1000 ml) y entonces se succionó hasta sequedad. Después del secado del producto así obtenido, durante la noche a 70 °C y 10 mbar, se obtuvieron 605,3 g (90,1 %, referido a 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]-dioxafosfepina) de un polvo incoloro, que fluía libremente.

Cloruro (cromatografía de iones): < 1 mg/kg, nitrógeno (determinado de acuerdo con ASTM D 5762-02): 2 mg/kg.

El producto obtenido directamente después de la filtración era el monosolvato en tolueno de 6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo [d,f] [1,3,2]-dioxafosfepina. En función de la severidad de las condiciones de secado, puede transformarse monosolvato de tolueno en el no solvato de I. El monosolvato de tolueno y mezclas de estas dos formas de I en diferentes composiciones dependientes de las condiciones de secado, son polvo que fluye libremente, que después de prolongado almacenamiento tampoco tiende al apelmazamiento.

La figura 1 muestra la medición de calorimetría diferencial (DSC, calorimetría de barrido diferencial) de la torta de filtro de I húmeda en metanol, tan seca por succión como es posible, obtenida en el Ejemplo 4. La medición de DSC fue ejecutada con un módulo Mettler Toledo DSC 822e (cantidad de muestra: 10 mg, cápsulas de aluminio abiertas, rata de calentamiento 10 K/min).

A pesar de la sorprendente estabilidad observada de la 6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo [d,f] [1,3,2]-dioxafosfepina en metanol, se mostró que en el secado la torta de filtro del producto crudo húmeda con metanol, puede ser sometida a una carga de temperatura no muy alta, puesto que para una temperatura inicial de 157 °C ocurre una descomposición autocatalítica, a la cual se liberan aproximadamente 260 J/g de calor. En total, por la descomposición exotérmica se alcanza una temperatura final > 400 °C.

Ejemplo 5:

Estabilización de 6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxafosfepina mediante adición de metilato de sodio al metanol para la precipitación y lavado así como subsiguiente lavado de la torta de filtro, con acetona.

La preparación de la solución del ligando en tolueno ocurrió de manera exactamente igual a la indicada en el Ejemplo 4. El aparato para la precipitación de I es en mismo indicado en el Ejemplo 4. Para la ejecución de la precipitación se colocó metanol (2000 ml) en el reactor de 4 L y a éste se añadió metilato de sodio (8,0 g de una solución al 30% en metanol). A continuación se ajustó el número de revoluciones de agitación a 355 rpm y se dejó correr en caída libre la solución de ligando en tolueno del reactor de 2 L en un intervalo de 80 minutos en el metanol, de manera que el chorro que salía de la manguera de teflón entraba en contacto con la pared o con el eje o con la hoja del agitador. El producto precipitó de inmediato como sólido blanco. Una vez terminada la adición de solución de ligando, se agitó adicionalmente por otros 110 minutos la suspensión obtenida. A continuación se separó por filtración el producto y se enjuagó adicionalmente el reactor de 4 L, con una mezcla de metanol (450 g) y metilato de sodio (2,0 g de una solución al 30% en metanol). Con este metanol se agitó la torta de filtro y se succionó y se lavó adicionalmente por otras tres veces con una mezcla de metanol y metilato de sodio (en cada caso 450 g de metanol y 2,0 g de una solución al 30% de metilato de sodio en metanol) y entonces se succionó hasta sequedad. Del producto cristalizado húmedo de la torta de filtro, se tomó una muestra (250 g) para una DSC y una medición de acumulación de calor a presión. La figura 2 muestra la DSC.

A continuación se lavó la torta de filtro mediante lavado de reemplazo con acetona (500 ml) y se succionó bien. Después del secado del producto así obtenido, durante dos días a 70 °C y 10 mbar, se obtuvieron 605,3 g de un polvo incoloro, que fluía libremente.

Si en la purificación y las subsiguientes etapas de lavado al metanol usado se añade metilato de sodio y entonces por último se ejecuta un lavado con acetona, la cual desplaza de la torta de filtro el metanol que contiene NaOMe, entonces en la calorimetría diferencial se muestra concretamente todavía una ligera descomposición desde una temperatura inicial de 125 °C, que sin embargo ya no transcurre de manera autocatalítica. Mediante esta forma de proceder se obtiene un producto cuyo contenido de Na es muy bajo (< 30 ppm) y en el cual se evita prácticamente

en su totalidad el peligro de una descomposición térmica. El desprendimiento de calor aun observado de aproximadamente 54 J/g causa un calentamiento de aproximadamente 25 °C, que no es suficiente para calentarme más el material a un intervalo de temperatura peligroso.

Ejemplo 6:

- 5 Ensayo de almacenamiento de 6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo [d,f][1,3,2]-dioxafosfepina purificada de acuerdo con la invención y recristalizada de modo convencional

Como producto de acuerdo con la invención se usa el producto del Ejemplo 4.

El producto purificado de acuerdo con la invención del Ejemplo 4 es sometido a un ensayo de almacenamiento bajo condiciones agravadas de almacenamiento, con los siguientes parámetros:

- 10 - humedad relativa elevada: 95 %
 - temperatura elevada: 40 °C
 - empaque impermeable al vapor de agua: minibolsas a granel de tejido de PP con lámina interior de PE (espesor del material 125 µm), dimensiones: 350 x 350 x 500 mm, volumen aproximadamente 60 litros
 - carga elevada (como tres minibolsas a granel superpuestas): 6,0 kPa. Los ensayos son ejecutados durante dos y cuatro semanas.

Para ello se empaqueta el producto en las minibolsas a granel descritas anteriormente y se cargan mediante pesos en las condiciones indicadas en la cámara climatizada con la correspondiente carga. Después del periodo de tiempo indicado se retiran del almacenamiento las minibolsas a granel y se tajan. En la superficie se ejecutan pruebas de penetración con un penetrómetro (PCE Inst. Deutschland GmbH), para determinar la fuerza de penetración.

- 20 a) Almacenamiento por dos semanas:
 - ligera formación de terrones en la superficie
 - en el núcleo grumos individuales, el resto del producto fluye muy bien
 - los grumos se desintegran ya con muy poco esfuerzo mecánico
 - resultados de la prueba del penetrómetro: (valor medio de dos muestras con diferente profundidad de penetración con en cada caso cinco mediciones) 6 mm: 0,01 N, 12 mm: 0,3 N

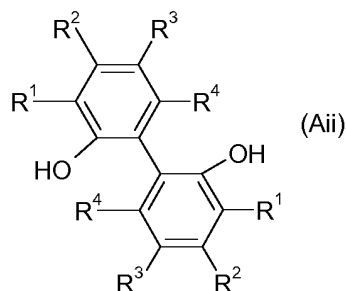
- 25 b) almacenamiento por cuatro semanas:
 - el producto está suelto y fluye libremente
 - sin apelmazamiento
 - de ninguno a pocos grumos con muy baja resistencia
 30 - en el borde de la bolsa y sobre todo en los bordes ligera solidificación
 - resultados de la prueba del penetrómetro: (valor medio de dos muestras con en cada caso cinco mediciones) 6 mm: 0,0 N, 12 mm: 0,1 N

El producto de acuerdo con la invención precipitado desde metanol de acuerdo con el Ejemplo 4 después de cuatro semanas es también fluido y de ninguna forma apelmazado. La fuerza máxima de penetración fue, después de dos semanas, medida con un valor de 0,3 N.

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de difosfitos orgánicos de la fórmula general (I)



en la que

5 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 no sustituido de cadena recta o ramificado, alcoxi C_1 - C_6 no sustituido de cadena recta o ramificado, arilo C_6 - C_{10} , cloro, formilo, acilo o (alcoxi C_1 - C_6)carbonilo,

en la que dos radicales R^1 a R^4 adyacentes conjuntamente con los átomos de carbono del núcleo de benceno a los cuales están unidos, pueden representar también un sistema de anillo condensado con otro anillo de benceno,

10 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 no sustituido de cadena recta o ramificado, alcoxi C_1 - C_6 no sustituido de cadena recta o ramificado, arilo C_6 - C_{10} , cloro, formilo, acilo o (alcoxi C_1 - C_6)carbonilo,

en la que dos radicales R^5 a R^{12} adyacentes conjuntamente con los átomos de carbono del núcleo de benceno al cual están unidos, pueden representar también un sistema de anillo condensado con otro anillo de benceno,

15 en el cual un difosfito orgánico crudo de la fórmula general (I), que está disuelto por lo menos parcialmente en un primer solvente (L1) que es elegido de entre (alquil C_1 - C_4)bencenos, precipita por adición de un segundo solvente (L2), que es elegido de entre metanol, etanol, etilenglicoldimetiléter y mezclas de ellos.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el difosfito orgánico precipitado es separado de la fase líquida y el difosfito orgánico separado es sometido a un lavado con un medio líquido de lavado.

20 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el cual

a) se prepara una solución que contiene el difosfito orgánico crudo de la fórmula general (I) y el primer solvente (L1),

b1) se cristaliza parcialmente el difosfito orgánico mediante separación por destilación de una parte del primer solvente (L1) y, para completar la cristalización, se añade el segundo solvente (L2), y

25 c) se separa el difosfito orgánico cristalizado de la fase líquida.

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el cual

a) se prepara una solución que contiene el difosfito orgánico crudo de la fórmula general (I) y el primer solvente (L1),

30 b2) la solución preparada en la etapa a) es añadida al segundo solvente (L2), en lo cual precipita al menos parcialmente el difosfito orgánico, y

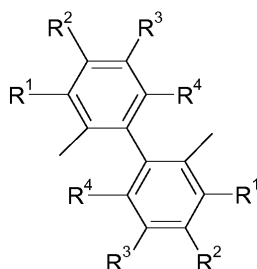
c) se separa el difosfito orgánico precipitado de la fase líquida.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer solvente (L1) es elegido de entre tolueno, etilbenceno, o-, m- o p-xileno, cumeno y mezclas de ellos.

35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que como primer solvente (L1) se usa tolueno.

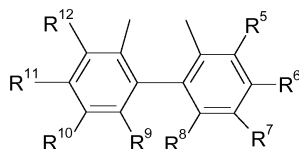
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que como segundo solvente (L2) se usa metanol.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que en los compuestos de la fórmula general (I) el grupo



- 5 es elegido de entre 3,3',5,5'-tetrametil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetraetil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetra-n-propil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-dimetil-5,5'-dicloro-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-dietil-5,5'-dibromo-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-dimetil-5,5'-dietil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-dimetil-5,5'-di-n-propil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetra-isopropil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetra-n-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetra-isobutil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetra-sec-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetra-(1,1-dimetiletil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-n-amil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetilpropil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-bis(1,1-dimetilpropil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-n-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-2-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-3-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-n-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-2-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-3-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-4-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-n-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-2-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-3-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-4-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3',5,5'-tetrakis(1,1,3,3-tetrametilbutil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5',6,6'-tetrametil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-difenil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-dietoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-n-propoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-isopropoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-n-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-sec-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-iso-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-tert-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo y 1,1'-binaftalinil-2,2'-diilo.

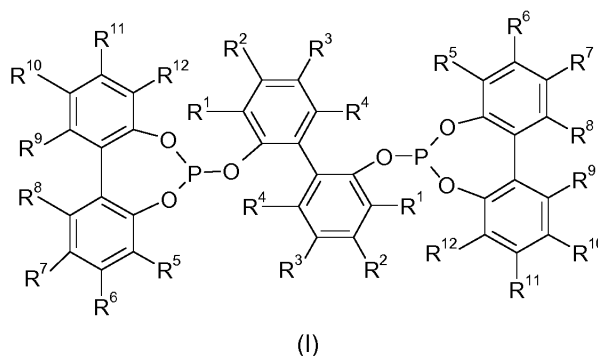
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que en los compuestos de la fórmula general (I) los grupos



- 25 son elegidos independientemente uno de otro de entre 1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-dimetil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-dicloro-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-dibromo-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-dietil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-n-propil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-isopropil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-n-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-sec-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-iso-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-(1,1-dimetiletil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-n-amil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-bis(1,1-dimetilpropil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-bis(1,1-dimetilpropil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-n-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-2-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-3-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-n-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-2-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-3-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-4-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-n-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-2-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-3-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-4-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5',6,6'-tetrametil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-difenil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-dietoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-n-propoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-isopropoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-n-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-sec-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-iso-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo, 5,5'-di-tert-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diilo y 1,1'-binaftalinil-2,2'-diilo.

- 40 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de la fórmula (I) es 6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxafosfepina.

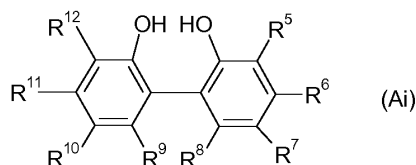
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual para la preparación del difosfito (I) orgánico



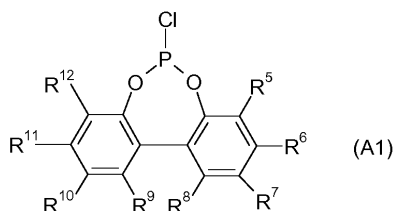
en la que

R^1, R^2, R^3 y R^4 son como se define en una de las reivindicaciones 1, 9 o 10 y $R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ y R^{12} , son como se define en una de las reivindicaciones 1, 11 o 12,

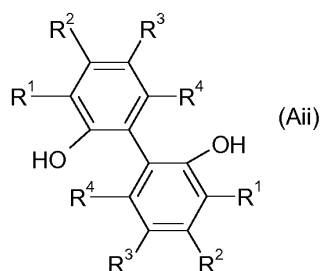
- 5 i) un diol de la fórmula general (Ai)



reacciona con PCl_3 para obtener un compuesto (A1)



- ii) al menos un compuesto (A1) reacciona con un diol de la fórmula general (Aii)



10

para obtener un difosfito (I) orgánico.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 11, en el que en la etapa b2) se coloca previamente el segundo solvente (L2) y se alimenta la solución de difosfito orgánico preparada en la etapa a) como corriente de alimentación al espacio sobre el solvente (L2) colocado previamente.

- 15 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 12, en el que como medio de lavado se usa el segundo solvente (L2) usado para la precipitación, en particular metanol.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 13, en el que el difosfito orgánico es sometido primero a un lavado de una o varias veces con metanol y para terminar a un lavado con acetona.

- 20 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 14, en el que al medio de lavado, o para lavado en varias etapas, al menos a uno de los medios de lavado, se añade una base que es elegida preferiblemente de entre hidróxidos de metales alcalinos y alcoholatos de metales alcalinos.

Figura 1

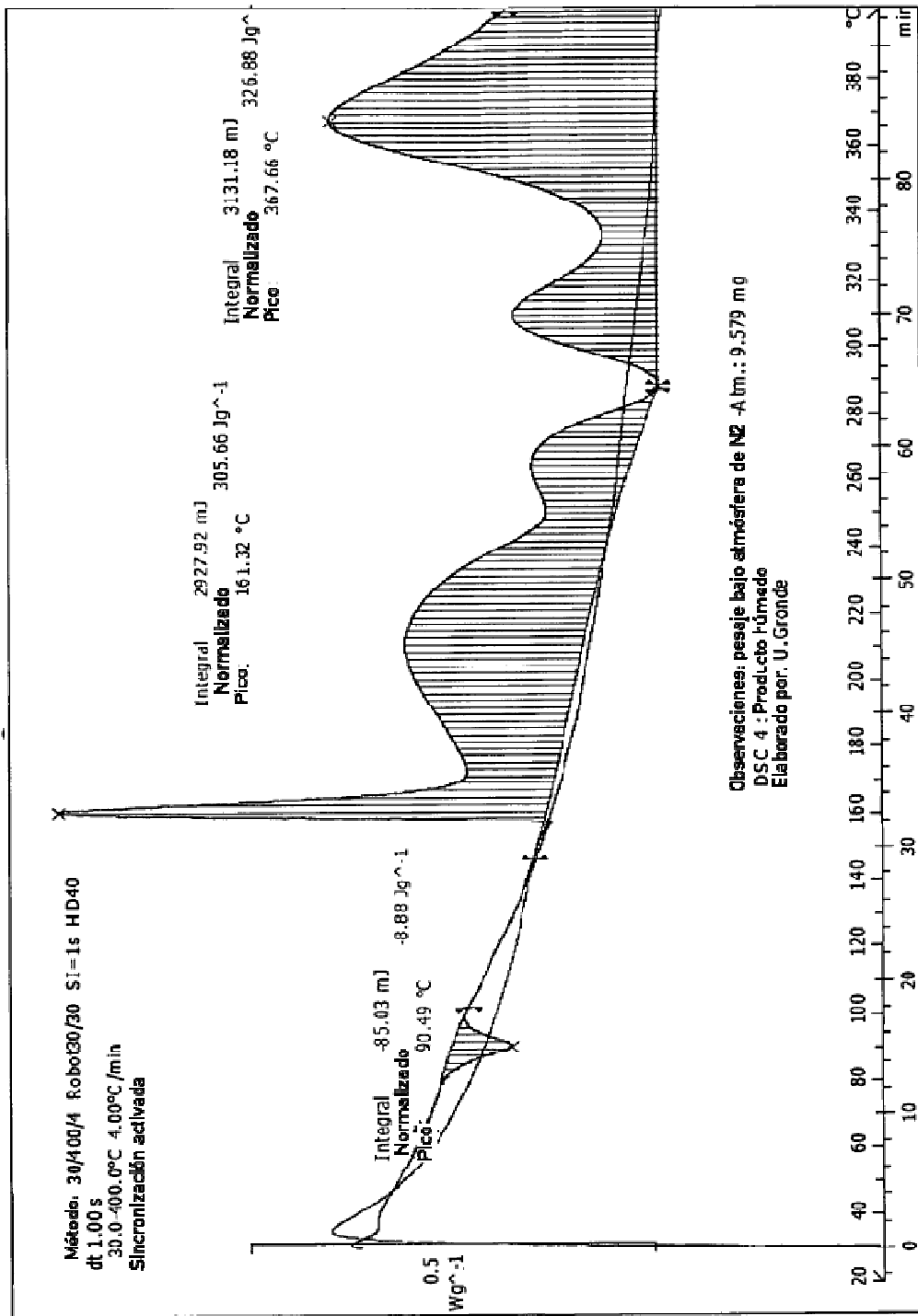


Figura 2

