

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 801**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/09** (2006.01)

**C09K 21/12** (2006.01)

**C08K 5/521** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2017 PCT/EP2017/053115**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.08.2017 WO17140609**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2017 E 17703774 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3416973**

54 Título: **Proceso para la preparación de una composición de éster de triaril fosfato**

30 Prioridad:

**18.02.2016 EP 16156352**

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

**04.06.2020**

73 Titular/es:

**PCC ROKITA SA (100.0%)  
Sienkiewcza 4  
56-120 Brzeg Dolny, PL**

72 Inventor/es:

**GORECKI, LUKASZ;  
JANUS, GRZEGORZ y  
STORZER, UWE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 764 801 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

Proceso para la preparación de una composición de éster de triaril fosfato

5 La invención se refiere a un proceso para la preparación de una composición de éster de triaril fosfato.

Los ésteres de triaril fosfato, en particular, los ésteres de triaril fosfato alquilados, tales como los ésteres de *terc*-butilfenil fenil fosfato, a menudo se usan como plastificantes o como retardantes de llama, por ejemplo, en los polímeros de cloruro de vinilo, las poliolefinas, los ésteres de celulosa, las espumas de poliuretano, los polímeros  
10 estirénicos y otros polímeros sintéticos. Los ésteres de triaril fosfato también se usan en los fluidos, por ejemplo, para el control de la ignición en fluidos hidráulicos o en combustibles, y como aditivos de presión extrema en los lubricantes. Los ésteres de triaril fosfato son adecuados para estas aplicaciones debido a su alta resistividad a la degradación oxidativa, térmica e hidrolítica. En cuanto a las propiedades retardantes de llama de los ésteres de triaril fosfato, resulta importante un alto contenido de fósforo.

15 De manera típica, los ésteres de triaril fosfato también contienen trifenil fosfato (TPP en inglés). De hecho, los productos de éster de aril fosfato disponibles en el mercado en la actualidad contienen, de manera típica, del 30 al 45 % en peso de éster de trifenil fosfato. El TPP posee un potencial toxicológico y ecotoxicológico sustancial y, por lo tanto, recientemente se ha clasificado como una sustancia peligrosa para el medio ambiente (ONU 3082), así  
20 como un contaminante marino. Además, se sabe que el TPP es un inhibidor de la colinesterasa leve. Los resultados analíticos muestran una reducción estadísticamente significativa en la actividad de la colinesterasa de glóbulos rojos en ratas (Bingham, E.; Cohrssen, B.; Powell, C.H.; Patty's Toxicology Volumes 1-9, 5ª ed., John Wiley & Sons New York, NY (2001), V. 6, pág. 967). Por lo tanto, los ésteres de triaril fosfato con contenido reducido de TPP resultan deseables.

25 Además, las propiedades físicas de los ésteres de triaril fosfato están determinadas por el grado de alquilación de los grupos arilo y el número de grupos arilo alquilados en el éster de triaril fosfato o la composición de éster de fosfato. Por ejemplo, un éster de triaril fosfato altamente sustituido, tal como uno con dos o tres grupos arilo alquilados y/o más de un sustituyente de alquilo por grupo arilo, es más viscoso que un éster de triaril fosfato menos  
30 sustituido. Además, un grado creciente de alquilación de los grupos arilo disminuye el contenido de fósforo de la mezcla del producto, lo que da como resultado unas propiedades retardantes de llama más deficientes. El documento JP 2013023580 A desvela un proceso para la preparación de una composición de éster de triaril fosfato usada para aceites lubricantes.

35 Los ésteres de triaril fosfato se pueden formar mediante varios métodos comúnmente usados en la técnica. El documento US 2 275 041 describe la preparación de un éster de triaril fosfato aromático mixto mediante la reacción de un fenol sustituido con un grupo de tipo alilo con un haluro de ácido fosfórico aromático, tal como monocloruro de ácido difenil fosfórico. Sin embargo, la preparación de tales compuestos de éster de triaril fosfato definidos requiere el uso de reactivos caros y/o etapas de purificación.

40 Otros enfoques tienen como objetivo la preparación de mezclas de ésteres de triaril fosfato. En estos enfoques, el fenol se alquila con alquenos, tales como propileno o isobutileno, para obtener una mezcla de fenol y fenoles sustituidos en una primera etapa. De acuerdo con el documento US 4 093 680, esta mezcla de fenoles alquilados se hace reaccionar después en una segunda etapa con oxicluro de fósforo para formar un éster de triaril fosfato mixto. La mezcla del producto es una mezcla estadística basada en la composición de la mezcla de fenol alquilado  
45 de partida y siempre incluye alguna fracción de trifenil fosfato, normalmente del 5 al 50 % en peso. Una composición típica de una composición de éster de *terc*-butilfenil fenil fosfato contiene del 1 al 3 % en peso de tris(*terc*-butilfenil)fosfato, del 12 al 18 % en peso de bis(*terc*-butilfenil)fenil fosfato, del 40 al 46 % en peso de *terc*-butilfenil difenil fosfato y del 30 al 45 % en peso de TPP. Sin embargo, tales altos contenidos de TPP no resultan deseables  
50 por las razones mencionadas anteriormente.

Se han realizado intentos para reducir la cantidad de TPP en las composiciones de éster de triaril fosfato. Sin embargo, cuando se intenta disminuir los niveles de TPP en la composición de éster de triaril fosfato mediante  
55 destilación fraccionada, los productos resultantes muestran decoloración y niveles de acidez aumentados, tal como se describe en el documento US 5 206 404, lo que indica una degradación parcial de los productos.

El documento US 5 206 404 describe una etapa de tratamiento adicional de la mezcla de reacción en bruto mediante la evaporación de película delgada a una temperatura de 200 °C a 250 °C y una presión de menos de 5 kPa, de tal  
60 manera que del 5 al 30 % de la composición a purificar se evapora en forma de vapor. La composición resultante contiene una alta concentración de ésteres de triarilfenil fosfato y ésteres de dialquilfenil fosfato. Sin embargo, esto reduce el contenido de fósforo de la mezcla del producto y aumenta la viscosidad, tal como se ha descrito anteriormente.

65 El documento US 6 242 631 describe dos alternativas para la preparación de una composición de éster de triaril fosfato mixto. En la primera alternativa, el oxicluro de fósforo (POCl<sub>3</sub>) se hace reaccionar con un fenol alquilado de alta pureza en una cantidad suficiente para agotar al menos una funcionalidad del POCl<sub>3</sub>, seguido de la reacción con

fenol. De acuerdo con los ejemplos, se usa un ligero exceso de menos de 0,1 equivalentes del fenol alquilado en la reacción con el  $\text{POCl}_3$ . Las composiciones de éster de fosfato resultantes contienen del 3,2 al 4,4 % en peso de TPP, respectivamente, de acuerdo con los ejemplos y se obtienen con rendimientos de, como máximo, el 94 %. En la segunda alternativa, el difenil monoclorofosfato o una mezcla de difenil monoclorofosfato y fenil diclorofosfato se hacen reaccionar con un fenol alquilado de alta pureza. Aunque la segunda alternativa puede proporcionar composiciones que están sustancialmente libres de TPP, los reactivos de fósforo requeridos, en especial, los fenilclorofosfatos son caros y difíciles de obtener en cantidades de escala industrial.

El documento US 2012/0004438 A1 también describe dos alternativas para la preparación de composiciones de éster de triaril fosfato. En la primera alternativa, se hace reaccionar un exceso de hasta el 100 % de  $\text{POCl}_3$  con un fenol alquilado, seguido de la destilación del  $\text{POCl}_3$  sin reaccionar y la reacción posterior del primer producto de reacción con un alcohol, tal como un alcohol de arilo. En la segunda alternativa, se hace reaccionar un exceso de un fenol alquilado con  $\text{POCl}_3$ , seguido de la reacción con otro alcohol, preferentemente fenol. El refinado adicional de la composición de éster de fosfato es opcional e incluye la destilación como alternativa. De acuerdo con los ejemplos, se llevan a cabo múltiples etapas de lavado, incluyendo el uso de disolventes adicionales (es decir, tolueno), lo que genera corrientes residuales problemáticas, seguidas de una etapa de evaporación y una etapa de destilación instantánea en la segunda alternativa. Todas las operaciones disminuyen el rendimiento a solo el 93 % y aumentan el coste total del proceso.

Todos los procesos descritos hasta ahora tienen inconvenientes, tales como un alto contenido de TPP en la mezcla del producto final, el uso de reactivos o disolventes caros, bajos rendimientos globales, un bajo contenido de fósforo en la mezcla del producto y/o las etapas de destilación y/o evaporación durante el proceso de fosforilación y/o en el tratamiento.

Por lo tanto, un objetivo de la invención fue proporcionar un proceso que produjera una composición de éster de triaril fosfato con un bajo contenido de TPP, en particular, con un contenido de TPP del 0,5 % en peso o menos, basado en el peso total de la composición de éster de triaril fosfato, y/o con un alto rendimiento global. Otro objetivo de la invención fue proporcionar un proceso que se basara en materiales de partida comunes, que son fácilmente accesibles en el mercado. Otro objetivo de la invención fue proporcionar un proceso que produjera una composición con un alto contenido de fósforo. Otro objetivo de la invención fue proporcionar un proceso con una cantidad reducida de corrientes residuales y/o un número reducido de etapas de destilación y/o evaporación.

Algunos o todos estos objetivos se pueden lograr mediante el uso de la presente invención. En particular, algunos o todos estos objetivos se pueden lograr mediante el proceso de la reivindicación 1, la composición de la reivindicación 19 y el uso de la reivindicación 20.

Las realizaciones adicionales se describen en las reivindicaciones dependientes y se analizarán a continuación.

La invención proporciona un proceso para la preparación de una composición de éster de triaril fosfato, que comprende

- a. hacer reaccionar un oxihaluro de fósforo con un ( $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -alquil)fenol para obtener un primer producto;
- b. hacer reaccionar el primer producto con fenol para obtener una composición de éster de triaril fosfato;

en donde, en la Etapa a., por cada mol de oxihaluro de fósforo, se usan de 1,3 a 1,6 moles de ( $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -alquil)fenol, en donde la cantidad de fenol requerida en la Etapa b. se determina mediante el análisis del contenido de la mezcla de reacción.

De manera sorprendente, se ha hallado que, como resultado del uso de 1,3 a 1,6 moles de ( $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -alquil)fenol por cada mol de oxihaluro de fósforo, se obtuvo un proceso que proporciona una composición de éster de triaril fosfato con rendimientos globales muy buenos, en particular, con rendimientos por encima del 95 %, con un bajo contenido de TPP y/o un bajo contenido de éster de tris(alquilfenil) fosfato, en particular, con un contenido de TPP del 0,5 % en peso o menos y/o un contenido de éster de tris(alquilfenil) fosfato del 3 % en peso o menos, en cada caso basado en el peso total de la composición de éster de triaril fosfato. En particular, con el proceso de acuerdo con la invención, se pueden usar materiales de partida comunes y/o se puede reducir el número de etapas de evaporación y/o destilación. Además, se puede reducir el uso de disolventes.

Sin desear quedar ligados a ninguna teoría científica, parece que el uso de 1,3 a 1,6 moles de ( $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -alquil)fenol por cada mol de oxihaluro de fósforo ayuda a lograr rendimientos globales muy buenos, así como a suprimir la formación de TPP. De manera sorprendente, también se halló que las composiciones de éster de triaril fosfato resultantes tenían un buen contenido de fósforo, a pesar del uso de hasta 1,6 moles de ( $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -alquil)fenol por cada mol de oxihaluro de fósforo en la reacción. Esto fue inesperado, dado que cabría esperar bajos contenidos de fósforo de las composiciones debido al uso del exceso de ( $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -alquil)fenol.

Los oxihaluros de fósforo también se conocen como trihaluros de fosforilo. Los ejemplos de oxihaluros de fósforo o trihaluros de fosforilo son el oxicloruro de fósforo (tricloruro de fosforilo,  $\text{POCl}_3$ ), oxibromuro de fósforo (tribromuro de

fosforilo,  $\text{POBr}_3$ ) y oxyoduro de fósforo (triyoduro de fosforilo,  $\text{POI}_3$ ).

Las Etapas a. y b. de la presente invención se pueden catalizar para acelerar la reacción. Como catalizadores, se pueden usar diferentes compuestos. Preferentemente, las Etapas a. y b. de la invención se catalizan mediante un ácido de Lewis. Los ejemplos no limitantes de ácidos de Lewis incluyen haluros de aluminio, haluros de sodio, haluros de potasio, haluros de litio, haluros de magnesio, haluros de calcio, haluros de hierro, haluros de zinc, haluros de titanio y haluros de antimonio. Los ácidos de Lewis preferidos incluyen  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{SbCl}_4$ . De acuerdo con una realización preferida, las Etapas a. y b. de la invención se catalizan mediante un haluro de magnesio, preferentemente  $\text{MgCl}_2$ . También se pueden usar mezclas de ácidos de Lewis. Se descubrió que estos catalizadores son particularmente eficaces en la aceleración de la reacción. Además, estos catalizadores, en particular,  $\text{MgCl}_2$ , no son caros.

Si se usa un ácido de Lewis para catalizar las Etapas a. y b. de la invención, este se puede añadir como tal o se puede preparar *in situ*. En particular, el ácido de Lewis se puede añadir en el recipiente de reacción o se puede preparar en el recipiente de reacción antes de la Etapa a. De acuerdo con una realización de la invención, el ácido de Lewis, en particular,  $\text{MgCl}_2$ , y el ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol se colocan en el recipiente de reacción en primer lugar en una etapa antes de la Etapa a. En esta realización, el ácido de Lewis se puede colocar en primer lugar o el ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol se puede colocar en primer lugar, lo que simplifica la manipulación de manera significativa. De acuerdo con otra realización, un precursor de ácido de Lewis, en particular, magnesio, y el ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol se colocan en el recipiente de reacción en primer lugar en una etapa antes de la Etapa a. De este modo, el ácido de Lewis se puede formar *in situ* cuando se añade el oxihaluro de fósforo. En esta realización, el precursor de ácido de Lewis se puede añadir al ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol o el ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol se puede añadir al precursor de ácido de Lewis. Preferentemente, el precursor de ácido de Lewis se añade al ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol. De acuerdo con una realización preferida, el haluro de magnesio se prepara mediante el calentamiento de la mezcla de reacción, que comprende magnesio y el ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol, en presencia de una parte inicial de oxihaluro de fósforo en una etapa anterior a la Etapa a. Esto permite un proceso económico.

El catalizador se usa preferentemente en una cantidad del 0,001 al 0,1 % en moles, más preferentemente del 0,005 al 0,05 % en moles, incluso más preferentemente del 0,008 al 0,015 % en moles, en cada caso basada en la cantidad de oxihaluro de fósforo usada. Se ha hallado que la retirada de estas cantidades del catalizador es sencilla.

Tal como se ha mencionado anteriormente, se conocen diferentes oxihaluros de fósforo. Preferentemente, en el proceso de acuerdo con la invención, el oxihaluro de fósforo es oxicloruro de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ). Esto permite un proceso económico.

En el proceso de acuerdo con la invención, se hace reaccionar un ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol con un oxihaluro de fósforo para producir un primer producto. De manera ventajosa, el ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil) fenol es un fenol sustituido con un solo grupo alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ . El grupo alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$  del ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol puede estar en posición orto, posición meta o posición para del anillo de fenol. Preferentemente, el grupo alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$  del ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol está en posición para del anillo de fenol. De manera ventajosa, el grupo alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$  del ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol es un grupo alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ , más preferentemente un grupo alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ , más preferentemente un grupo alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ . Más preferentemente, el grupo alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$  del ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol se selecciona del grupo que consiste en metil-, etil-, propil-, n-propil-, iso-propil-, butil-, n-butil-, iso-butil-, *terc*-butil-, pentil-, n-pentil-, *terc*-pentil-, neopentil-, isopentil-, 1-metilbutil- y 1-etilpropil-. De acuerdo con una realización preferida, el ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol es *terc*-butilfenol, en particular, *p-terc*-butilfenol. Se descubrió que con estos ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenoles, en particular, con *p-terc*-butilfenol, las composiciones de éster de triaril fosfato con propiedades particularmente buenas, en particular, con respecto a sus viscosidades, se pueden obtener de forma económica.

En el proceso de acuerdo con la invención, los reactivos se pueden añadir en diferente orden y/o forma. Por ejemplo, para la reacción de la Etapa a., los reactivos se pueden añadir en una parte o en partes más pequeñas, por ejemplo, gota a gota. Además, la adición se puede llevar a cabo a diferentes temperaturas, por ejemplo, a temperatura ambiente o a temperaturas más altas, tales como de 75 a 105 °C. Preferentemente, la adición se lleva a cabo a entre 75 y 105 °C. Además, el oxicloruro de fósforo se puede añadir al ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol o el ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol se puede añadir al oxicloruro de fósforo. En la reacción de la Etapa a., el oxicloruro de fósforo se añade preferentemente gota a gota a una mezcla del ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol y el catalizador a entre 75 y 105 °C, preferentemente a entre 85 y 95 °C. Esto permite un buen control de la reacción.

La cantidad de fenol requerida para un agotamiento completo de las funcionalidades haluro del oxihaluro de fósforo en la Etapa b. se puede determinar mediante el cálculo de la cantidad estequiométrica basándose en la cantidad de ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -alquil)fenol usada en la Etapa a. De acuerdo con una realización preferida de la invención, la cantidad de fenol requerida en la Etapa b. se determina mediante el análisis de la concentración de aniones cloruro de la mezcla de reacción. La persona experta conoce diferentes métodos para el análisis de la concentración de aniones cloruro de una solución. Por ejemplo, la concentración de aniones cloruro de una solución se puede analizar usando el método de Mohr, en particular, mediante la titulación de la solución en presencia de un indicador de cromato con una solución de nitrato de plata de concentración conocida. De acuerdo con la invención, el contenido de la mezcla de reacción, en particular, la concentración de aniones cloruro en la mezcla de reacción, preferentemente se analizan

- y/o determinan después de añadirse una primera cantidad de fenol al primer producto de reacción. Preferentemente, la primera cantidad de fenol es una cantidad parcial de la cantidad estequiométrica requerida para un agotamiento completo de las funcionalidades haluro del oxihaluro de fósforo y calculada basándose en la cantidad de (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-alquil)fenol usada en la Etapa a. Se ha hallado que, durante la Etapa a., una parte del oxihaluro de fósforo se puede separar de la mezcla de reacción sin haber reaccionado junto con el haluro de hidrógeno en evolución. Por esta razón, una cantidad subestequiométrica de fenol puede ser suficiente en la Etapa b. Mediante la determinación de la concentración de aniones cloruro, la cantidad de fenol requerida en la Etapa b. se puede determinar con mucha precisión, lo que ayuda a reducir la cantidad de TPP formado y también a hacer que el proceso sea más económico.
- 5
- 10 La Etapa a. de la presente invención se puede llevar a cabo a diferentes temperaturas. Preferentemente, la Etapa a. se lleva a cabo a entre 90 y 145 °C, más preferentemente a entre 100 y 140 °C. Esto permite una reacción rápida.
- El fenol se puede añadir a diferentes temperaturas al primer producto de reacción. Preferentemente, se añade fenol a entre 80 y 120 °C, más preferentemente a entre 90 y 110 °C. Esto puede requerir el enfriamiento de la mezcla de reacción después de la Etapa a. Preferentemente, la mezcla de reacción se enfría hasta entre 90 y 110 °C después de la Etapa a. Esto permite un mejor control de la reacción y puede ayudar a evitar la formación de productos secundarios.
- 15
- 20 La Etapa b. de la presente invención se puede llevar a cabo a diferentes temperaturas. Preferentemente, la Etapa b. se lleva a cabo a entre 120 y 180 °C, más preferentemente a entre 130 y 170 °C. Esto permite lograr altos rendimientos globales sin una formación significativa de productos secundarios.
- Con el fin de garantizar una conversión completa en las etapas del proceso de acuerdo con la invención, las reacciones de las etapas individuales se llevan a cabo durante un tiempo determinado. De manera ventajosa, la reacción en la Etapa a. del proceso de la invención se lleva a cabo durante 0,5 a 7 horas, en particular, de 0,5 a 4 horas. Esto ayuda a lograr bajos contenidos de TPP. Preferentemente, la reacción en la Etapa b. del proceso de la invención se lleva a cabo durante 8 a 13 horas. Esto permite lograr altos rendimientos globales.
- 25
- 30 El primer producto de reacción de la Etapa a. se puede usar directamente en la Etapa b. o se puede aislar, por ejemplo, en combinación con un tratamiento y/o una etapa de purificación. Preferentemente, el primer producto de la Etapa a. se usa sin tratamiento y/o purificación en la Etapa b. Esto permite un proceso económico y ayuda a reducir la cantidad de corrientes residuales.
- 35 La composición de éster de triaril fosfato obtenida después de la Etapa b. se puede usar como tal o se puede refinar adicionalmente, por ejemplo, para retirar los compuestos no deseados, por ejemplo, el fenol sin reaccionar y/o los derivados de fenol sin reaccionar. Los compuestos no deseados se pueden retirar mediante separación de fases, extracción, tal como extracción de vapor, y/o destilación. El refinado adicional de la composición de éster de triaril fosfato puede incluir el contacto con una resina de intercambio iónico, el lavado una o más veces con un ácido, una base y/o agua, el ajuste de pH y/o etapas de evaporación, tales como el paso a través de un evaporador de película limpia.
- 40
- 45 De acuerdo con una realización de la invención, la composición de éster de triaril fosfato obtenida después de la Etapa b. se pone en contacto con una resina de intercambio iónico, preferentemente con una resina de intercambio catiónico. En esta etapa, se puede añadir agua desmineralizada a la composición de éster de fosfato en una relación en peso de agua:composición de éster de fosfato de 1:1 a 1:3, preferentemente 1:2.
- De acuerdo con otra realización de la invención, el pH de la composición de éster de triaril fosfato se ajusta hasta entre 8 y 10, en particular, hasta entre 8,5 y 9, después de ponerse en contacto con la resina de intercambio iónico. En esta etapa, se puede añadir agua desmineralizada a la composición de éster de fosfato en una relación en peso de agua:composición de éster de fosfato de 1:1 a 1:3, preferentemente 1:2. El pH se ajusta preferentemente usando una base, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino. Preferentemente, el proceso de acuerdo con la invención comprende solo una etapa de ajuste de pH.
- 50
- 55 De manera adicional, la composición de éster de triaril fosfato obtenida después de la Etapa b. se puede someter a un tratamiento acuoso. En esta etapa de tratamiento acuoso, se puede añadir agua desmineralizada a la composición de éster de fosfato en una relación en peso de agua:composición de éster de fosfato de 1:1 a 1:3, preferentemente 1:2. La separación de fases se puede llevar a cabo a una temperatura de 40 a 80 °C, preferentemente de 50 a 70 °C. Preferentemente, el proceso de acuerdo con la invención comprende solo una etapa de tratamiento acuoso.
- 60
- 65 De acuerdo con otra realización de la invención, la composición de éster de triaril fosfato obtenida después de la Etapa b. se somete a una etapa de evaporación con el fin de retirar el fenol sin reaccionar y/o los derivados de fenol sin reaccionar. La etapa de evaporación se puede llevar a cabo como última etapa de refinado o antes.
- De acuerdo con una realización preferida de la invención, la composición de éster de triaril fosfato obtenida después de la Etapa b. se pone en contacto con agua, como máximo, tres veces antes de una etapa final de evaporación.

De acuerdo con otra realización de la invención, el proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo por completo libre de disolvente.

5 La invención también se refiere a una composición de éster de triaril fosfato que se puede obtener mediante un proceso de acuerdo con la invención. En particular, las composiciones de éster de triaril fosfato que se pueden obtener de acuerdo con la invención pueden contener del 50 al 65 % en peso de éster de monoalquilfenil difenil fosfato y del 35 al 50 % en peso de éster de bis(alquilfenil) fenil fosfato, en cada caso basado en el peso total de la composición de éster de triaril fosfato. Al mismo tiempo, la cantidad de éster de tris(alquilfenil) fosfato puede ser del  
10 0,5 al 2 % en peso, basada en el peso total de la composición de éster de triaril fosfato.

Las composiciones de éster de triaril fosfato de acuerdo con la invención resultan útiles en diferentes aplicaciones. La invención también se refiere al uso de las composiciones de éster de triaril fosfato de acuerdo con la invención como retardantes de llama en polímeros, como aditivos de presión extrema en lubricantes y/o en fluidos funcionales.

15 A continuación, la invención se explicará adicionalmente mediante ejemplos que son solo ilustrativos y no se deben interpretar como limitantes de ninguna manera.

#### 20 Materiales:

Oxicloruro de fósforo,  $\text{POCl}_3$  (CAS: 10025-87-3, PCC Rokita S.A., pureza del >99,7 %); p-*terc*-butilfenol, BP (CAS: 98-54-4, Sigma-Aldrich, pureza del 99 %); fenol (CAS: 108-95-2, PKN Orlen S.A., pureza del >99,9 %); cloruro de magnesio,  $\text{MgCl}_2$  (CAS: 7786-30-3, Sigma-Aldrich, pureza del >95 %); hidróxido de sodio, NaOH (CAS: 1310-73-2, PCC Rokita S.A., solución al 30 % en agua); resina de intercambio catiónico (CAS: 69011-20-7, Purolite, Purolite C100MBH, 35-65 %).

#### 25 Procedimientos generales:

30 Tabla 1: Procedimientos usados para determinar la densidad, la viscosidad dinámica, el índice de acidez y la concentración de aniones cloruro.

Densidad [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] a 25 °C	PN-C-82057:2000
Viscosidad dinámica [mPas] a 25 °C	PN-EN ISO 12058-1:2005
Índice de acidez [mgKOH/g]	PN-EN ISO 2114:2005 PN-81/C-06501
Método de Mohr para determinar la concentración de aniones cloruro [mgCl/g]	PN-ISO 9297:1994

#### 35 *Procedimiento de tratamiento general:*

El procedimiento de tratamiento general consistió en las siguientes tres etapas.

##### 1. Desmineralización:

35 El producto bruto se agitó a 35 °C durante 1 hora con entre el 2 y el 5 % en peso, basado en el peso total del producto bruto, de una resina de intercambio catiónico y agua desmineralizada en una relación en peso de agua:producto bruto = 1:2. La resina de intercambio catiónico se filtró a 60 °C y la mezcla restante se dejó durante 0,5 horas para completar la separación de fases. La fase acuosa se desechó y la fase orgánica se mantuvo.

##### 2. Neutralización:

45 La fase orgánica de la Etapa 1 se mezcló de nuevo con agua desmineralizada en una relación en peso de agua:producto bruto = 1:2 a 35 °C y el pH de la mezcla se ajustó con una solución acuosa de NaOH al 10 % hasta entre 8,5 y 9,0. A continuación, la temperatura de la mezcla se aumentó hasta 60 °C y se dejó durante 0,5 a 2,0 horas para completar la separación de fases. La fase acuosa se desechó y la fase orgánica se mantuvo.

##### 3. Tratamiento acuoso:

50 La fase orgánica de la Etapa 2 se mezcló de nuevo con agua desmineralizada en una relación en peso de agua:producto bruto = 1:2 y la temperatura de la mezcla se aumentó hasta 60 °C. La mezcla se dejó durante 0,5 a 2,0 horas para completar la separación de fases. A continuación, el agua residual y el exceso de fenol se retiraron por destilación de la fase orgánica a entre 1 y 8 kPa (10 y 80 mbar) a una temperatura entre 130 y 170 °C.

#### 55 *Procedimiento general A:*

El BP y el catalizador se mezclaron en un reactor de vidrio de 1 l, equipado con un agitador mecánico, un tubo de

entrada de nitrógeno, un termómetro, un condensador de reflujo con una salida de gas y un contador de burbujas, excluyendo el aire y la humedad. El  $\text{POCl}_3$  se añadió gota a gota durante un período de 1,5 a 2,0 horas, al tiempo que la temperatura se disminuyó constantemente desde los 98 °C iniciales hasta los 88 °C. La temperatura se aumentó hasta 115 °C durante un período de 1,5 horas y, a continuación, hasta 130 °C durante un período de 0,5 horas. Durante estas operaciones, aproximadamente el 2,0-2,5 % del  $\text{POCl}_3$  se evapora junto con la corriente de HCl y se puede detectar en el líquido de lavado de gas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió hasta 100 °C, se añadió fenol en una parte y, a continuación, se calentó lentamente de nuevo hasta 155 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 7,5 horas. Después de enfriar la mezcla hasta 35 °C, el producto bruto se sometió al procedimiento de tratamiento general.

#### Procedimiento general B:

El BP y el catalizador se mezclaron en un reactor de vidrio de 1 l, excluyendo el aire y la humedad, equipado con un agitador mecánico, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo con una salida de gas y un contador de burbujas conectado a un matraz de lavado de gas cargado con 1 l de agua. El desprendimiento de HCl comenzó inmediatamente cuando se añadió  $\text{POCl}_3$  gota a gota durante un período de 1,5 a 2,0 horas, al tiempo que la temperatura se redujo constantemente desde los 98 °C iniciales hasta los 88 °C. La temperatura se aumentó hasta 115 °C durante un período de 1,5 horas y, a continuación, hasta 130 °C durante un período de 0,5 horas. Durante estas operaciones, aproximadamente el 2,0-2,5 % del  $\text{POCl}_3$  se evapora junto con la corriente de HCl y se puede detectar en el líquido de lavado de gas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió hasta 100 °C, se añadió del 80 al 85 % de la cantidad calculada de fenol en una parte y la mezcla resultante se calentó lentamente hasta 155 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 5,5 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió de nuevo hasta 100 °C y, después de determinarse la concentración de aniones cloruro en la mezcla de reacción mediante titulación de una muestra de la mezcla de reacción usando el método de Mohr, se añadió en una parte la cantidad requerida de fenol para un agotamiento completo de las funcionalidades cloruro del  $\text{POCl}_3$ . La mezcla resultante se calentó hasta 155 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 4,5 horas. Después de enfriar la mezcla hasta 35 °C, el producto bruto se sometió al procedimiento de tratamiento general.

#### Ejemplo 1 (comparativo):

El BP (237,35 g, 1,58 mol) y el  $\text{MgCl}_2$  (1,9 g, 20 mmol) se mezclaron, excluyendo el aire y la humedad, en un reactor de vidrio de 1 l, equipado con un agitador mecánico, un tubo de entrada de nitrógeno, un termómetro y un condensador de reflujo con una salida de gas y un contador de burbujas, conectado a un matraz de lavado de gas cargado con 1 l de agua. Después de calentar la mezcla de reacción hasta 105 °C, una parte de  $\text{POCl}_3$  (30,666 g, 0,2 mol) se añadió rápidamente y el desprendimiento de HCl comenzó de inmediato. La mezcla de reacción se agitó durante otros 10 minutos y, a continuación, se enfrió hasta 95 °C. Otra parte de  $\text{POCl}_3$  (275,994 g, 1,8 mol) se añadió gota a gota durante un período de 2,5 horas, al tiempo que se mantenía la temperatura a 95 °C. La temperatura se aumentó hasta 115 °C durante 2 horas y, a continuación, hasta 130 °C durante un período de otras 2 horas. Durante estas operaciones, aproximadamente el 2,0-2,5 % del  $\text{POCl}_3$  se evapora junto con la corriente de HCl y se puede detectar en el líquido de lavado de gas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió hasta 100 °C y se añadió fenol (417,85 g, 4,44 mol) en una parte. La mezcla resultante se calentó lentamente hasta 155 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas. Después de enfriar la mezcla hasta 35 °C, el producto bruto se sometió al procedimiento de tratamiento general. La composición de éster de triaril fosfato se aisló con un rendimiento del 96,5 % y, de manera típica, consistía en el 43 % en peso de *p-terc*-butilfenil difenil fosfato, el 16 % en peso de bis(*p-terc*-butilfenil) fenil fosfato, el 2 % en peso de tris(*p-terc*-butilfenil) fosfato y el 39 % en peso de trifenil fosfato.

#### Ejemplo 2:

Las composiciones de éster de triaril fosfato se sintetizaron usando las siguientes cantidades y procedimientos generales.

Tabla 2: Cantidades de materiales de partida y procedimientos generales usados

N.º de síntesis	Procedimiento general	Cantidad de $\text{POCl}_3$ (masa, moles)	Cantidad de BP (masa, moles)	Cantidad de fenol (masa, moles)	Catalizador (cantidad)
1	A	306,66 g, 2,00 mol	390,57 g, 2,60 mol	319,97 g, 3,39 mol	$\text{MgCl}_2$ (20 mmol)
2	A	306,66 g, 2,00 mol	420,62 g, 2,80 mol	301,15 g, 3,20 mol	$\text{MgCl}_2$ (20 mmol)
3	A	306,66 g, 2,00 mol	450,66 g, 3 mol	282,33 g, 2,99 mol	$\text{MgCl}_2$ (20 mmol)
4	B	321,99 g, 2,10 mol	410,10 g, 2,73 mol	317,64 g, 3,38 mol	$\text{MgCl}_2$ (20 mmol)
5	B	321,99 g, 2,10 mol	441,65 g, 2,94 mol	296,58 g, 3,15 mol	$\text{MgCl}_2$ (20 mmol)

Los productos de reacción obtenidos con las síntesis enumeradas anteriormente se analizaron posteriormente en relación con su composición, así como su viscosidad a 25 °C, su densidad a 25 °C y su índice de acidez.

Tabla 3: Composiciones, viscosidad, densidad e índice de acidez del producto

N.º de síntesis	Composición del producto [% en peso]				Viscosidad a 25 °C mPa*s	Densidad a 25 °C g/cm <sup>3</sup>	Índice de acidez mg KOH/g
	<i>p-terc</i> -butilfenil difenil fosfato	bis( <i>p-terc</i> -butilfenil) fenil fosfato	tris( <i>p-terc</i> -butilfenil) fosfato	Trifenil fosfato			
1	61,1	37,8	0,7	0,4	180	1,14	0,02
2	56,9	41,7	1,1	0,3	210	1,13	0,01
3	51,0	47,2	1,6	0,2	253	1,13	0,01
4	62,9	35,8	1,1	0,2	175	1,14	0,01
5	52,4	45,5	2,0	0,1	207	1,13	0,01

Las composiciones se aislaron con los siguientes rendimientos.

5

Tabla 4:

N.º de síntesis	Rendimiento
1	95,5 %
2	97,0 %
3	96,5 %
4	97,5 %
5	98,0 %

10

La Tabla 3 muestra que usando el proceso de acuerdo con la invención, se pueden obtener composiciones de éster de triaril fosfato con un contenido de trifenil fosfato de menos del 0,5 % en peso a partir de materiales de partida comunes que son fácilmente accesibles en el mercado. Además, el uso del método de determinación de aniones cloruro permite reducir el contenido de TPP a valores tan bajos como el 0,1 % en peso, basándose en el peso de la composición de éster de fosfato. Además, la Tabla 3 muestra que con el proceso de acuerdo con la invención, se pueden lograr composiciones de éster de triaril fosfato que contengan más del 50 % en peso del éster de aril fosfato monoalquilado, en particular, del *p-terc*-butilfenil difenil fosfato. Cuando se compara con el Ejemplo 1 comparativo, se puede observar que, a pesar del uso de un exceso de BP en las síntesis del Ejemplo 2, la cantidad de tris(*p-terc*-butilfenil) fosfato es, como máximo, tan alta como en el Ejemplo 1. Asimismo, usando la invención, se pueden preparar composiciones de éster de triaril fosfato en procesos esencialmente libres de disolvente que emplean únicamente una etapa de evaporación. Además, la Tabla 4 muestra que usando el proceso de acuerdo con la invención, se pueden obtener composiciones de éster de triaril fosfato con más del 95 % de rendimiento global.

15



## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de una composición de éster de triaril fosfato, que comprende:

- 5 a. hacer reaccionar un oxihaluro de fósforo con un (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-alquil)fenol para obtener un primer producto;  
b. hacer reaccionar el primer producto con fenol para obtener una composición de éster de triaril fosfato;

**caracterizado por que**

10 en la Etapa a. se usan, por cada mol de oxihaluro de fósforo, de 1,3 a 1,6 moles de (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-alquil)fenol, en donde se determina la cantidad de fenol requerida en la Etapa b. mediante el análisis del contenido de la mezcla de reacción.

15 2. El proceso de la reivindicación 1, **caracterizado por que** se catalizan las Etapas a. y b. mediante un ácido de Lewis, en particular, mediante un haluro de magnesio.

3. El proceso de la reivindicación 2, **caracterizado por que** se prepara el haluro de magnesio, mediante el calentamiento de magnesio en presencia de un oxihaluro de fósforo en una etapa anterior a la Etapa a.

20 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el oxihaluro de fósforo es oxicloruro de fósforo (POCl<sub>3</sub>).

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el alquilfenol es *tert*-butilfenol.

25 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la Etapa a. se lleva a cabo a entre 90 y 145 °C, en particular, a entre 100 y 140 °C.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la Etapa b. se lleva a cabo a entre 120 y 180 °C, en particular, a entre 130 y 170 °C.

30 8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la mezcla de reacción se enfría hasta entre 90 y 110 °C después de la Etapa a.

35 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la reacción en la Etapa a. se lleva a cabo durante 0,5 a 7 horas, en particular, de 0,5 a 4 horas.

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la reacción en la Etapa b. se lleva a cabo durante 8 a 13 horas.

40 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el primer producto de la Etapa a. se usa sin tratamiento y/o purificación en la Etapa b.

12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se determina la cantidad de fenol requerida en la Etapa b. mediante el análisis de la concentración de aniones cloruro de la mezcla de reacción.

45 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** se analiza y/o determina el contenido de la mezcla de reacción, en particular, la concentración de aniones cloruro de la mezcla de reacción, después de añadirse una primera cantidad de fenol al primer producto de reacción.

50 14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición de éster de triaril fosfato, obtenida después de la Etapa b. se pone en contacto con una resina de intercambio iónico.

55 15. El proceso de la reivindicación 14, **caracterizado por que** el pH de la composición de éster de triaril fosfato se ajusta hasta entre 8 y 10, en particular, entre 8,5 y 9, después de ponerse en contacto con la resina de intercambio iónico.

16. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición de éster de triaril fosfato, obtenida después de la Etapa b., se somete a un tratamiento acuoso.

60 17. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición de éster de triaril fosfato, obtenida después de la Etapa b., se somete a una etapa de evaporación con el fin de retirar el fenol sin reaccionar y/o los derivados de fenol sin reaccionar.

65 18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el proceso se lleva a cabo por completo libre de disolvente.

19. Composición de éster de triaril fosfato obtenible mediante un proceso de acuerdo con una cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 18.

20. Uso de una composición de éster de triaril fosfato de acuerdo con la reivindicación 19 como retardante de llama en polímeros, como aditivo de presión extrema en lubricantes y/o en fluidos funcionales.