

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 19076

(54) Procédé d'oxydation de dichlorure méthylphosphoneux en dichlorure de méthylphosphonyle, sans utiliser de solvant.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 F 9/42.

(22) Date de dépôt..... 15 novembre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : US, 16 novembre 1981, n° 321.857.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 20 du 20-5-1983.

(71) Déposant : Société dite : BORG-WARNER CHEMICALS, INC., société organisée selon les lois de l'État de Delaware. — US.

(72) Invention de : Ingenuin Hechenbleikner et William Palmer Enlow.

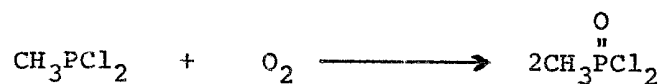
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Novapat — Cabinet Chereau,
107, bd Pereire, 75017 Paris.

1.

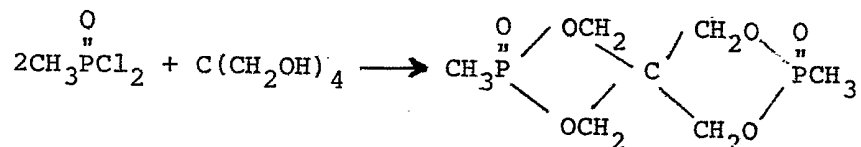
La présente invention se rapporte à un procédé chimique où des rendements améliorés d'un produit d'oxydation sont obtenus à partir de dichlorure méthylphosphoneux. Plus particulièrement, elle se rapporte à un tel procédé où
 5 aucun solvant n'a besoin d'être utilisé, c'est-à-dire que la réaction d'oxydation peut être réalisée de manière nette. Encore plus particulièrement, elle se rapporte à un procédé pour la préparation de dichlorure de méthylphosphonyle, comme suit :

10

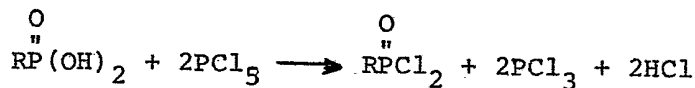


Le dichlorure de méthylphosphonyle est utile comme intermédiaire dans la préparation de diphosphonate de diméthylpentaérythritol, qui, de son côté, est utile comme pro-
 15 duit de retardement d'inflammation ou d'incendie. Le brevet américain n° 4.154.721 présente l'utilisation de ce composé en combinaison avec un grand nombre de composés organiques halogénés pour conférer un degré élevé d'aptitude au retardement d'inflammation ou d'incendie au polypropylène, à des ré-
 20 sines d'ABS et au polystyrène. Sa préparation peut être réalisée par réaction de ce dichlorure de méthylphosphonyle de la présente invention avec du pentaérythritol selon l'équa-

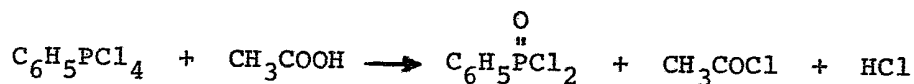
tion :



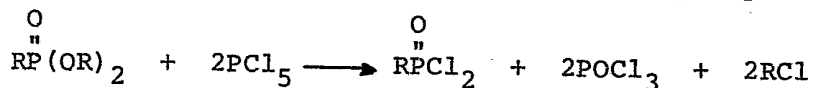
- 5 La préparation de dichlorure de phosphonyle a été réalisée dans le passé par un certain nombre de procédés différents, aucun d'entre eux ne s'étant révélé satisfaisant du point de vue économique. Ces procédés sont présentés dans l'ouvrage "Organophosphorus Compounds" de Kosolapoff, New-York, Wiley (1950), aux pages 61-63. Ainsi, l'action de
10 pentachlorure de phosphore sur l'acide phosphonique correspondant fournit le dichlorure de phosphonyle :



- 15 Un autre procédé, applicable à la préparation de dichlorure de phénylphosphonyle, implique la réaction d'acide acétique et de tétrachlorure de phénylphosphore :



- 20 Les esters d'acide phosphonique de manière semblable peuvent être amenés à fournir des chlorures de phosphonyle, par réaction avec du pentachlorure de phosphore :



- 25 Un autre procédé encore a impliqué l'oxydation de phényldichlorophosphine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$) avec de l'oxygène (ou de l'air). Malheureusement, ce procédé est quelque peu dangereux à moins que toutes les traces de phosphore libre ne soient absentes, et des conditions plutôt rigoureuses de temps
30 et de température sont exigées. En outre, les rendements sont faibles.

- Le brevet américain n° 3.188,281 présente la préparation de dichlorure de méthylphosphonyle ("oxyde de méthyldichlorophosphine") par la phosgénation (avec du phos-
35 gène) de "mélange pyro" qui est un mélange réactionnel complexe obtenu, de son côté, par la réaction de méthanol et de trichlorure de phosphore.

Tous les procédés de préparation indiqués ci-des-

sus sont cependant remplis d'inconvénients sous la forme de mauvais rendements, de conditions réactionnelles présentant des inconvénients, etc. Aucun procédé convenable pour la préparation de ce composé simple avec de bons rendements ne
5 semble avoir été disponible.

Le brevet américain n° 2.683.168 présente la réaction d'un composé organique avec du trichlorure de phosphore et de l'oxygène pour former un dichlorure de phosphonyle. Le composé organique doit contenir un atome de carbone aliphati-
10 que qui est lié seulement aux atomes de carbone et d'hydrogène et il doit être exempt de soufre et de sélénium. Ces composés organiques peuvent comprendre des hydrocarbures, des hydrocarbures chlorés, des éthers, des esters, des cétones, etc. mais apparemment pas le méthane ou l'éthane.

15 Le brevet américain n° 3.210.418 présente la préparation de dichlorophosphines aliphatiques, telles que la méthyldichlorophosphine, par la réaction de méthane et de trichlorure de phosphore. La réaction est catalysée par un catalyseur gazeux homogène tel que l'oxygène, un halogène,
20 des oxydes d'azote, etc. La réaction est réalisée à des températures élevées, par exemple 575°C.

L'article "Formation de dichlorure phosphoneux par alkylation de trichlorure de phosphore avec du méthane ou de l'éthane" par Pianfetti et collaborateurs, J. Am. Chem.
25 Soc., 84-851-4 (1962) présente en grande partie le même sujet que dans le brevet américain n° 3.210.418 indiqué ci-dessus.

La présente invention de la présente demande concerne un procédé pour préparer du dichlorure de méthylphosphonyle, consistant à mettre en contact un mélange de dichlorure
30 méthylphosphoneux et de trichlorure de phosphore avec de l'oxygène afin d'oxyder le dichlorure méthylphosphoneux mais de laisser sensiblement tout le trichlorure de phosphore non oxydé, et à distiller le mélange de produits résultants pour obtenir le dichlorure de méthylphosphonyle désiré.

35 Un avantage important de ce procédé est le fait que le trichlorure de phosphore n'ayant pas réagi, provenant de la préparation du dichlorure méthylphosphoneux de départ, est rendu disponible pour le recyclage dans le procédé global.

En outre, il y a une économie d'oxygène qui serait autrement utilisé pour oxyder ce trichlorure de phosphore.

Le procédé n'exige pas de conditions inhabituelles de température ou de pression, la réaction est légèrement exothermique et, à une petite échelle qui est celle
5 du laboratoire, elle peut être réalisée très convenablement à des températures dans l'intervalle d'environ -10°C à environ 60°C.

Ordinairement, par suite de la nature exothermique de la réaction, on ne fournit pas de chaleur. En fait,
10 quand la réaction est réalisée à une grande échelle, il est nécessaire de refroidir le mélange réactionnel extérieurement pour maintenir une température satisfaisante et uniforme.

L'oxygène peut être utilisé comme tel ou il peut
15 être dilué avec un certain gaz inerte. De l'air sec, par exemple, peut être utilisé. On fait simplement barboter l'oxygène dans le mélange réactionnel qui est ainsi agité pour fournir une température uniforme et un milieu relativement homogène.
20

La réaction est poursuivie jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'oxygène qui soit consommé. La fin de la réaction peut être vérifiée par titrage d'un échantillon avec de l'iode pour assurer la disparition de tout le chlorure de
25 méthylphosphonyle. Le trichlorure de phosphore demeure à l'état non oxydé dans les conditions de la réaction.

Le mélange de dichlorure méthylphosphoneux et de trichlorure de phosphore utilisé dans le procédé est celui résultant de la réaction du méthane et du trichlorure de
30 phosphore, ordinairement en présence de proportions catalytiques d'oxygène et à des températures allant d'environ 260°C jusqu'à environ 340°C. C'est la réaction enseignée par le brevet américain n° 3.210.418 cité ci-dessus. La composition d'un tel mélange va d'environ 5 % à environ 25 % de
35 dichlorure méthylphosphoneux et d'environ 75 % à environ 90 % de trichlorure de phosphore. La réaction est réalisée convenablement en faisant passer du méthane à travers un rotamètre calibré et puis en le faisant barboter à travers du

trichlorure de phosphore. Dans le mélange gazeux résultant de méthane et de trichlorure de phosphore, on ajoute une quantité catalytique d'oxygène (ou d'air) et on fait alors passer ce mélange résultant à travers un tube chaud (550-
5 600°C). Le produit est ordinairement distillé et le distillat est un mélange de dichlorure méthylphosphoneux et de trichlorure de phosphore. La proportion de produit désiré (dichlorure méthylphosphoneux) dans ce mélange est déterminée en considérant la densité du mélange et en se référant
10 à une courbe de calibrage basée, de son côté, sur les densités de ces composants.

Les deux composants de ce mélange de produits, c'est-à-dire le trichlorure de phosphore et le dichlorure méthylphosphoneux, bouillent à des températures si proches
15 l'une de l'autre, c'est-à-dire 76°C et 82°C, qu'il n'est pas pratique de les séparer dans le but de préparer du dichlorure de méthylphosphonyle. Leurs produits d'oxydation, à savoir l'oxychlorure de phosphore et le chlorure de méthylphosphonyle, sont cependant facilement séparables par frac-
20 tionnement. Il en est ainsi d'un mélange de trichlorure de phosphore et de chlorure de méthylphosphonyle et une caractéristique importante du procédé de la présente invention est le fait qu'elle rend disponible simplement un tel mélange. Ce fait permet au trichlorure de phosphore non oxydé d'être
25 recyclé pour la réaction avec le méthane afin de produire du dichlorure méthylphosphoneux supplémentaire.

Un solvant peut être utilisé dans le procédé de la présente invention mais ordinairement le procédé est réalisé sans solvant. Des solvants convenables comprennent le
30 tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le tétrachloroéthane, le chlorobenzène et analogues.

Le procédé de l'invention est illustré avec quelques détails dans les exemples suivants.

EXEMPLE 1

35 On fait barboter du méthane à travers 450 g de trichlorure de phosphore pendant 7 heures au taux de 500 cm³/mn. L'effluent mélangé méthane-trichlorure de phosphore est dilué avec de l'air (9 cm³/mn) et puis envoyé dans un tube

chaud à 550-600°C. On utilise au total 313,5 g du trichlorure de phosphore. Le produit liquide pèse 252 g. La distillation fournit 245,6 g contenant 49 g de dichlorure méthylphosphoneux.

5

EXEMPLE 2

Le mode opératoire de l'exemple 1 est suivi, sauf que l'on balaie dans le réacteur constitué de tube chaud au total 1.660 g de trichlorure de phosphore par le méthane et l'air combinés. On montre que le produit liquide (par sa
10 densité, à savoir 1,528), contenant une petite proportion de solide gommeux jaune, renferme 17 % de dichlorure méthylphosphoneux et 83 % de trichlorure de phosphore. La distillation fournit 1.474,5 g de liquide clair.

EXEMPLE 3

15 Le produit liquide clair (1.474,5 g) obtenu dans l'exemple 2 est traité à 30°C avec de l'oxygène à un taux proportionnel à son absorption par le liquide. La température du mélange réactionnel est maintenue à environ 30°C au moyen d'un bain de glace-eau. Lorsqu'il n'y a plus d'oxygène absor-
20 bé, et que l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CG) indique la disparition sensiblement de tout le dichlorure méthylphosphoneux, l'introduction d'oxygène est arrêtée et le mélange de produits est distillé à travers une colonne de 45 cm revêtue d'argent, à garnissage d'anneaux de Raschig.
25 Le trichlorure de phosphore n'ayant pas réagi est retiré à 76-105°C. Une seconde fraction est rassemblée, distillant à 35-87°C/50 mm Hg; elle pèse 255 g (100 % de la théorie) et est identifiée comme étant le dichlorure de méthylphosphonyle désiré par chromatographie en phase gazeuse.

30 Toutes les parties et tous les pourcentages ici sont en poids, sauf indication contraire expresse.

L'appréciation de certaines des valeurs de mesures indiquées ci-dessus doit tenir compte du fait qu'elles proviennent de la conversion d'unités anglo-saxonnes en unités métri-
35 ques.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au con-

7.

traire susceptible de modifications et de variantes qui
apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour préparer du dichlorure de méthylphosphonyle, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact un mélange de dichlorure méthylphosphoneux et de trichlorure de phosphore avec de l'oxygène, afin d'oxyder le dichlorure méthylphosphoneux mais de laisser sensiblement tout le trichlorure de phosphore à l'état non oxydé, et à distiller le mélange de produits résultants pour obtenir le dichlorure de méthylphosphonyle désiré.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange réactionnel est maintenu à une température d'environ -10°C à environ 60°C .
- 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxygène est introduit à la surface du mélange.
- 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de dichlorure méthylphosphoneux et de trichlorure de phosphore est obtenu par réaction de méthane avec du trichlorure de phosphore.
- 5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la réaction du méthane et du trichlorure de phosphore est réalisée à une température dans l'intervalle de 500 à 650°C .