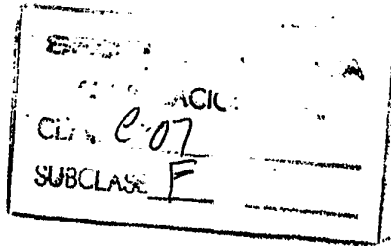


Case 6668/E ..



375997

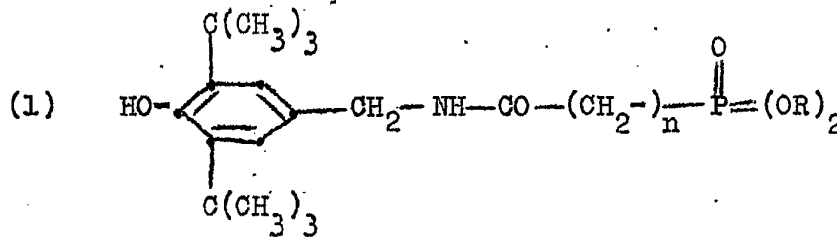
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DIALQUI-
LICOS DE ACIDO FOSFONICO" a favor de la firma suiza GIBA
SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son ésteres dialquílicos
de ácido fosfónico, de la fórmula



5.

en la que

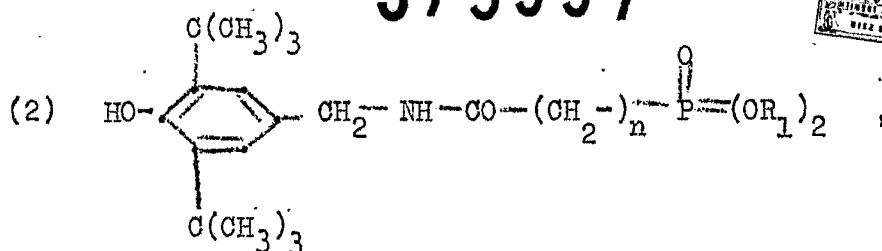
R significa un radical alquílico con 1 a 18
átomos de carbono y

n significa 1 ó 2.

10.

Los ésteres dialquílicos de ácido fosfónico pre-
feridos corresponden a las fórmulas

375997



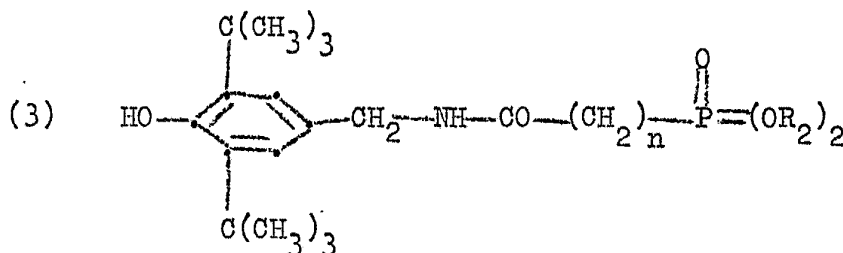
5. en la que

R₁ significa un radical alquílico con 12 a 18 átomos de carbono y

n significa 1 ó 2,

y

10.



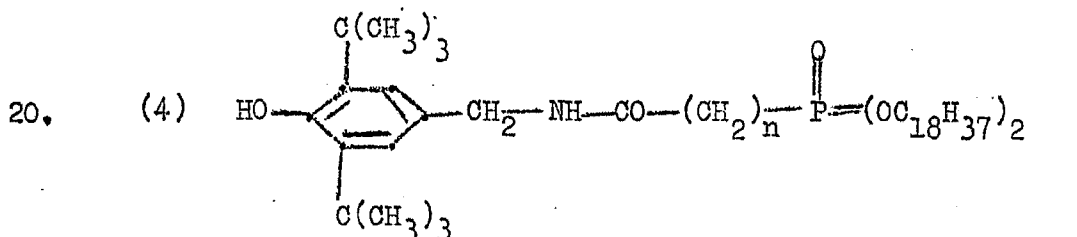
en la que

R₂ significa un radical alquílico con 2 a 4 átomos de carbono y

n significa 1 ó 2.

15.

Entre los compuestos abarcados por las fórmulas (2) y (3) interesan sobre todo los de las fórmulas



20.

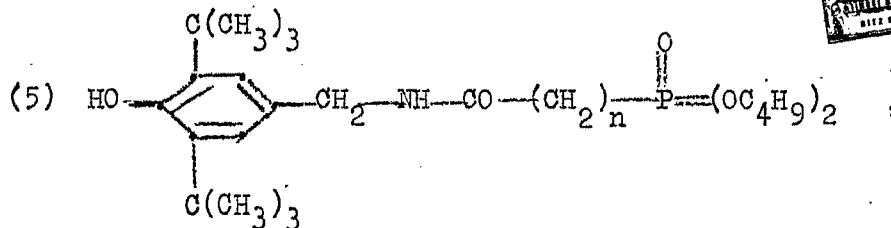
en la que

n significa 1 ó 2,

25.

y

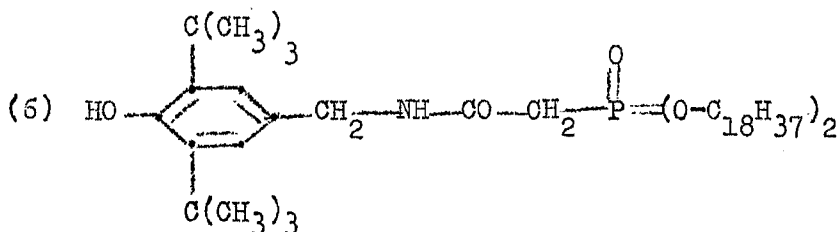
375997



en la que

5. n significa 1 ó 2.

Particularmente apto es el compuesto de la fórmula



10.

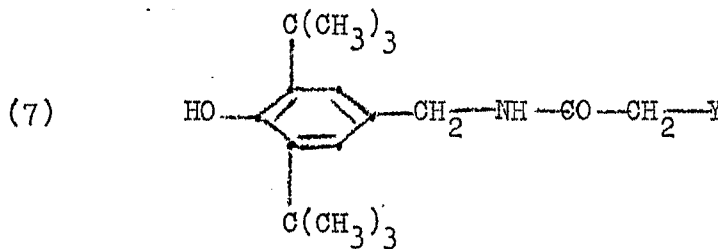
Los ésteres dialquílicos de ácido fosfónico de la fórmula (1) son pues, por ejemplo, ésteres dimetílicos, dietílicos, dibutílicos, didodecílicos o dioctadecílicos. Según que n sea 1 ó 2, se emplean para la preparación de estos ésteres dialquílicos productos de partida diferentes.

15.

Cuando $n = 1$, se procede condensando, según el principio de la reacción de Michaelis-Arbusow:

a) un compuesto de la fórmula

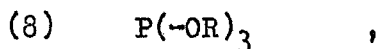
20.



en la que

Y significa un átomo de halógeno, con b) un compuesto de la fórmula

375997



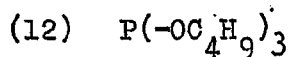
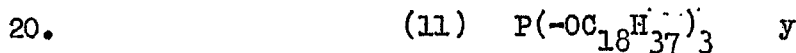
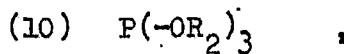
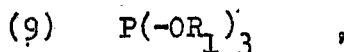
en la que

R significa un radical alquílico con 1 a 18 átomos de carbono.

5. Esta reacción puede llevarse a cabo sin disolvente o en un disolvente idóneo (como, por ejemplo, xileno). El átomo de halógeno Y de la fórmula (7) puede consistir, por ejemplo, en un átomo de yodo, de bromo o, en particular, de cloro.

10. El producto de partida de la fórmula (7) necesario para esta reacción se obtiene a partir de 2,6-di-tercibutilfenol y N-metilol-cloroacetamida, por condensación de Tscherniak. Esta última reacción es conocida y se describe en la patente francesa nº 1 571 696.

15. Los compuestos de las fórmulas (2), (3), (4) y (5) con n = 1 se obtienen por lo tanto empleando como componente b) un compuesto de las fórmulas



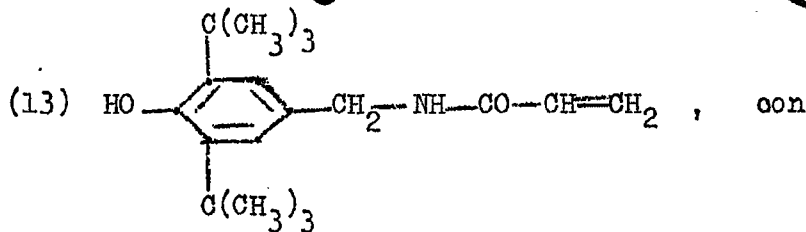
donde

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se ha expuesto antes.

25. Los ésteres dialquílicos de ácido fosfónico de la fórmula (1) en los que n es igual a 2 se preparan haciendo reaccionar:

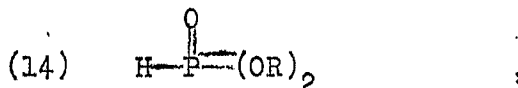
a) un compuesto de la fórmula

375997



b) un compuesto de la fórmula

5.



donde

R representa un radical alquílico con 1 a 18 átomos de carbono.

10.

Esta reacción se realiza convenientemente en medio anhidro; por ejemplo, en un disolvente orgánico apropiado, como dioxano absoluto, tetrahidrofurano o 1,2-dimetoxietano. La reacción se cataliza por la presencia de pequeñas cantidades de sal sódica del compuesto respectivo

15.

de la fórmula (14), la cual se forma primeramente in situ por adición de sodio metálico.

20.

El producto de partida de la fórmula (13) necesario para esta reacción puede obtenerse a partir de 2,6-di-tercibutilfenol y N-metilol-acrilamida por condensación de Tscherniak en ácido acético glacial y en presencia de ácido tiofosfórico, como ya se ha descrito en la patente francesa 1 475 097.

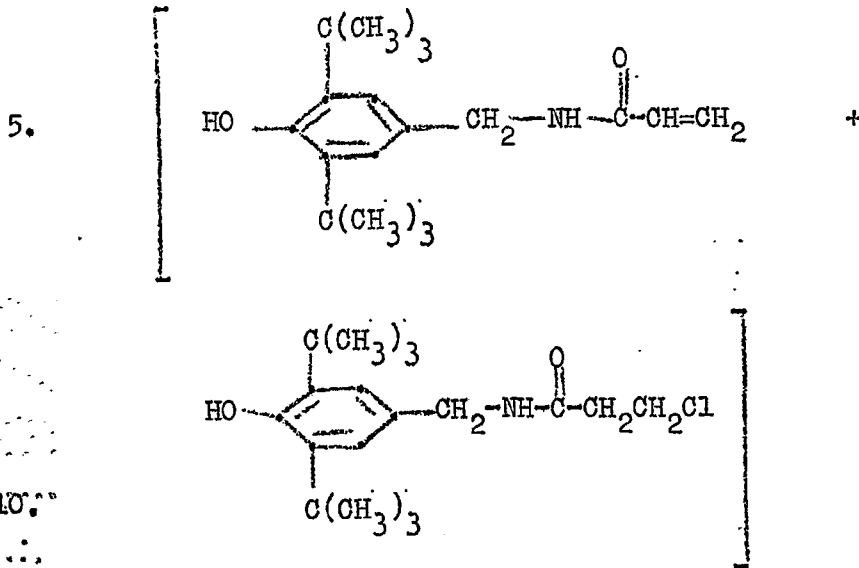
25.

Una vía más racional para la síntesis del compuesto de la fórmula (13) consiste en la misma reacción, pero reemplazando el ácido pirofosfórico por cloruro de hidrógeno gaseoso. Se precipita así directamente, en primer término, un producto de adición 1 : 1 del compuesto de



la fórmula (13) y N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-metil)-beta-cloropropionamida;

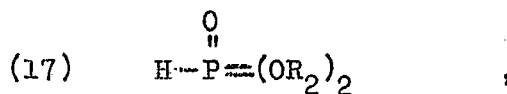
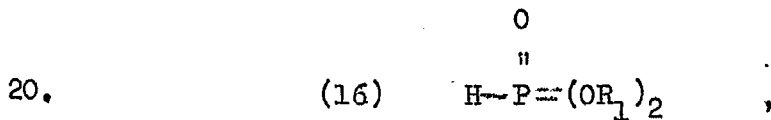
(15)



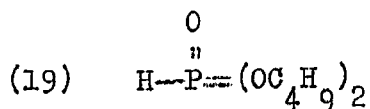
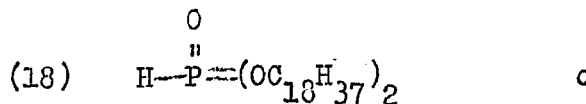
(1 : 1)

15. Del producto de adición de la fórmula (15) se obtiene con buenos rendimientos, por desdoblamiento de HCl mediante hidrogenocarbonato sódico, el compuesto de la fórmula (13).

Los compuestos de las fórmulas (2), (3), (4) y (5) con n = 2 se obtienen consecuentemente empleando como componente b) un compuesto de una de las fórmulas



375997



5. donde

R_1 y R_2 tienen el significado que ya se ha expuesto.

Los ésteros dialquílicos de ácido fosfónico de las fórmulas (1) a (6) se emplean como antioxidantes para las materias sintéticas. En calidad de materias sintéticas entran en cuenta el polietileno, el poliuretano y, sobre todo, el polipropileno, y asimismo el cloruro de polivinilo y el caucho.

Para proteger de la oxidación las materias sintéticas sensibles a ella, se procede convenientemente incorporando a estas materias sintéticas una pequeña cantidad (de preferencia, 0,01 a 2% respecto a la cantidad de la materia sintética que se ha de proteger) de un compuesto, a lo menos, de las fórmulas (1) a (6).

Los compuestos de la fórmula (1) pueden, por ejemplo, introducirse en las materias sintéticas que se hayan de proteger, ya sea directamente (es decir, por sí solas), ya sea junto con otros aditamentos, como plastificantes, pigmentos, agentes antiactínicos, aclaradores ópticos, incombustibilizantes u otros antioxidantes, y/o con ayuda de disolventes.

El empleo combinado de los compuestos de las fórmulas (1) a (6), junto con agentes incombustibilizantes, en particular los que son fosforosos, presenta ciertas ven-



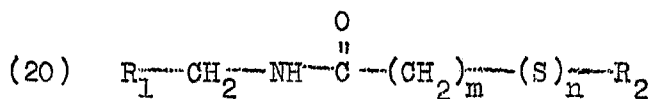
tajas, sobre todo en las masas de poliuretano para estratificación. Además de la acción antioxidante propia, los compuestos de las fórmulas (1) a (6) pueden, por ejemplo, aumentar también notablemente la acción ignífuga del agente incombustibilizante.

5.

Particularmente ventajoso ha demostrado ser el empleo de los compuestos de las fórmulas (1) a (6) en combinación con otros antioxidantes, por ejemplo amidas de ácido carboxílico sulfurosas.

10.

Estas amidas de ácido carboxílico son conocidas por la patente francesa 1 571 696 y corresponden a la fórmula



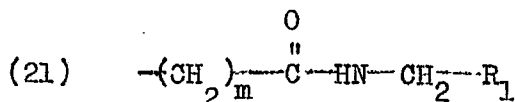
15.

en la que

R_1 significa un radical bencénico que lleva en posición orto o para respecto al grupo $-CH_2-$ un grupo hidroxílico y, como otros substituyentes más, dos radicales de hidrocarburo;

20.

R_2 significa un átomo de hidrógeno, un radical alquílico o arílico (eventualmente substituído con ulterioridad), un radical de la fórmula



25.

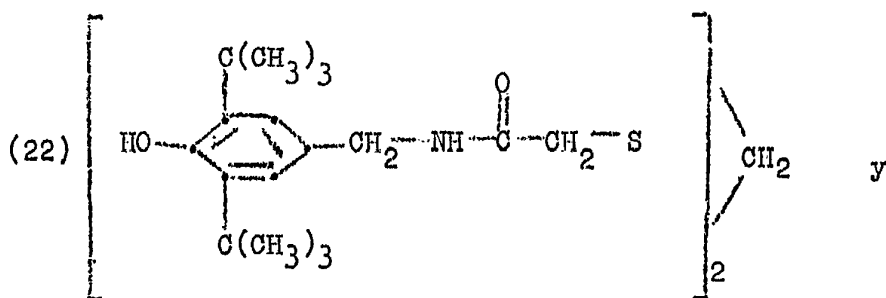
(donde R_1 tiene el significado que ya se ha expuesto y m significa un número entero por valor de 2 a lo sumo); y



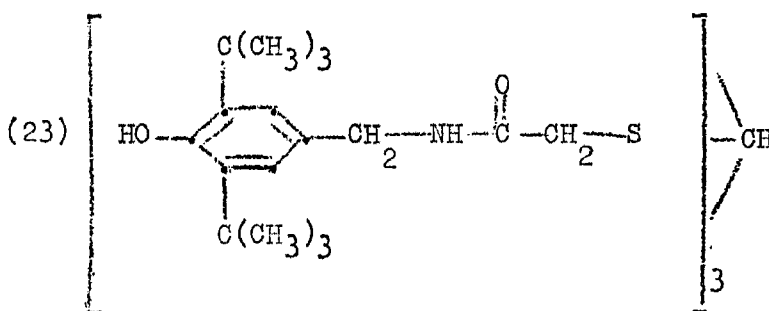
n significa un número entero por valor de 7 a lo sumo.

Se prefieren las amidas de ácido carboxílico de la fórmula (20) en las que el radical R_2 lleva varios radicales tioétereos. En particular, los tioéteres de las fórmulas

5.



10.



15.

han resultado ser particularmente ventajosos en combinación con los ésteres alquílicos de ácido fosfónico de las fórmulas (1) a (6).

20.

La proporción cuantitativa entre los ésteres dialquílicos de ácido fosfónico de la fórmula (1) y las amidas de ácido carboxílico sulfurosas de la fórmula (20) en los preparados de combinación varía dentro de amplios límites. Se han revelado favorables, por ejemplo, los preparados que contienen 20 % en peso de un compuesto de la fórmula (20) y 80 % en peso de un compuesto de la fórmula (1).



En general, los preparados de combinación muestran mejor acción antioxidante que los componentes individuales por sí solos.

5. En las recetas de preparación y los ejemplos que siguen, los porcentajes son porcentajes en peso.

Recetas de preparación
=====

10. Se disuelven consecutivamente en 50 cc de ácido acético glacial, con ligero calentamiento, 51,5 g de 2,6-di-tercibutil-fenol y 26,5 g de N-metilolacrilamida. Luego se introduce, con agitación y exclusión de la humedad, HCl gaseoso, hasta la saturación. La reacción es exotérmica; mediante refrigeración externa se mantiene la temperatura a 30° C.

15. Durante la reacción se precipita un sedimento espeso. A continuación se agita todavía por 3 a 4 horas a temperatura ambiente y luego por 1/2 horas a temperatura de 5 a 10° C. Se filtra netamente por succión y se lava con un poco de ácido acético glacial. Se recoge el residuo del filtro con 1 litro de agua, se filtra por succión y se lava con agua. Se obtiene 57,7 g (= 75 % de la teoría) del producto de adición 1 : 1 de N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-metil-acrilamida y N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil-metil)-beta-cloropropionamida; punto de fusión, 168 a 171° C. Este producto puede recristalizarse en acetona o cloroformo sin que se descomponga ni varíe el punto de fusión.

25. Una suspensión acuosa de este producto da al principio reacción neutra, pero al cabo de breve tiempo da

375997



reacción ácida.

5. Se hierve en reflujo y agitando, durante una hora, el producto de adición 1 : 1 junto con 16,8 g de hidrogenocarbonato sódico y 200 cc de acetona. Se refrigera, se filtra por succión para separar el material inorgánico no disuelto y se elimina el disolvente en vacío. El residuo oleoso cristaliza rápidamente después de cebarlo. Se obtienen 54 g de N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-metil)-acrilamida, de punto de fusión 107 a 109° C y que corresponde a la fórmula (13).
- 10.

Cristalizando en 400 cc de ciclohexano, se obtienen 47,1 g (65 % de la teoría respecto al 2,6-di-tercibutil-fenol utilizado) de la acrilamida de punto de fusión 112 a 113° C.

15. La acrilamida de la fórmula (13) puede obtenerse también con rendimiento casi cuantitativo a partir del producto de adición 1 : 1 si se agita enérgicamente este último con exceso de solución 2-n de carbonato sódico, durante varias horas y, después de filtrar por succión la solución de carbonato sódico, se lava hasta reacción neutra; punto de fusión, 110 a 111,5° C. Preparada por este último método, la substancia no queda completamente libre de cloro combinado.
- 20.

Ejemplo 1

25. Se disuelven por calentamiento en 50 cc de xileno seco 18 g de N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilmetil)-cloroacetamida. Se añaden 7,22 g de éster trimetílico de ácido fosforoso y se calienta en reflujo hasta ligera ebullición. La reacción queda terminada cuando la solución

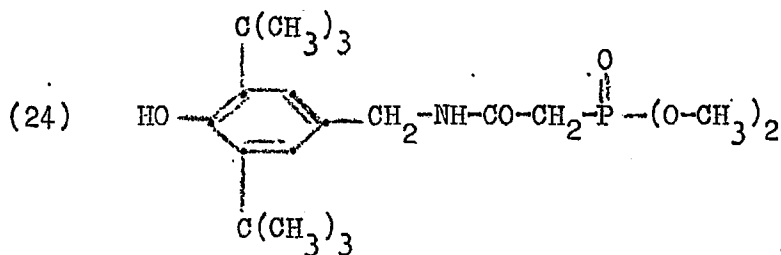
375997



reaccional ya no contiene cloro combinado, lo cual puede seguirse fácilmente tomando muestras de cuando en cuando y ensayándolas por medio de la reacción de Beilstein. Es suficiente una ligera ebullición en reflujo de 40 a 45 horas.

5. A continuación se enfría, lo que hace que al poco tiempo se precipite el producto. Se obtienen 16,2 g (= 73 % de la teoría) de un compuesto de punto de fusión 142 a 143° C (después de recristalización en benceno o en xileno), el cual corresponde a la fórmula

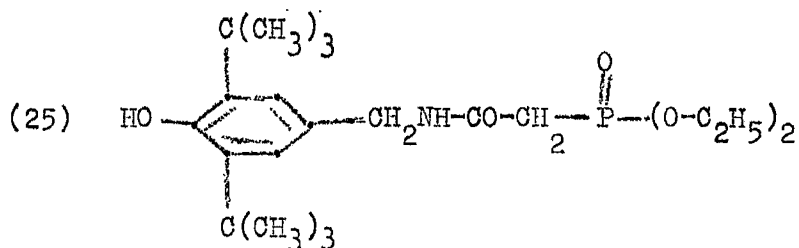
10.



Ejemplo 2

15. Se procede de manera análoga a la del Ejemplo 1, con empleo de éster trietílico (en lugar del éster trimetílico) de ácido fosforoso en la cantidad estequiométrica. Rendimiento: 62 % de la teoría; punto de fusión (después de recristalización en xileno o ciclohexano) : 97 a 99° C.

20. El compuesto corresponde a la fórmula



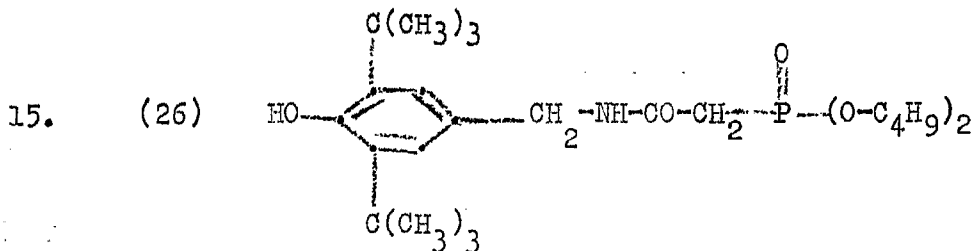
Ejemplo 3

25. En un aparato de reflujo con refrigerador de aire



se calientan juntamente a 175° C (temperatura del baño) 18 g de N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-metil)-cloroacetamida y 14,6 g de éster tributílico de ácido fosforoso, por 2 horas. Durante este tiempo se introduce nitrógeno en el recipiente de reacción para expulsar por el refrigerador de reflujo el cloruro de butilo que se va formando. A continuación se refrigera y se cristaliza en 80 cc de ciclohexano. Se obtienen 20 g (= 73 % de la teoría) de un compuesto de la fórmula (25).

10. Se purifica una muestra mayor por cromatografía en gel de sílice con la serie ascendente de eluentes benceno/cloroformo y luego se vuelve a recrystalizar en ciclohexano; punto de fusión: 91 a 92° C.



Ejemplo 4

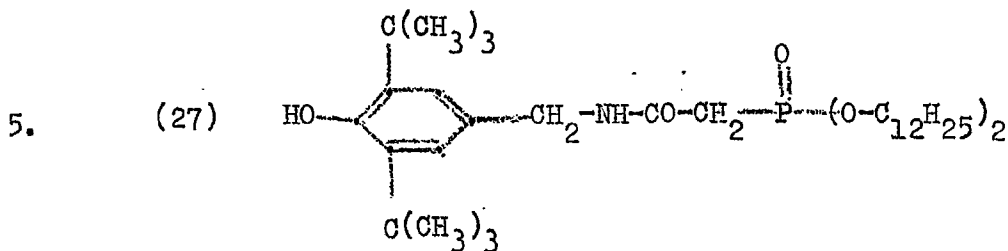
En un aparato de destilación con agitador se calientan a 175° C hasta finalmente 200° C (temperatura del baño) 9 g de N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilmetil)-cloroacetamida y 17 g de éster tridodecílico de ácido fosforoso, a 15 mm de presión de Hg, agitando y durante 2 horas. Se destilan así, a temperatura de 135 a 148° C y presión de 15 mm de Hg, 3,75 g (= 63 % de la teoría) de cloruro de dodecilo.

Después del enfriamiento, se cromatografía el residuo en gel de sílice con la serie ascendente de eluentes

375997



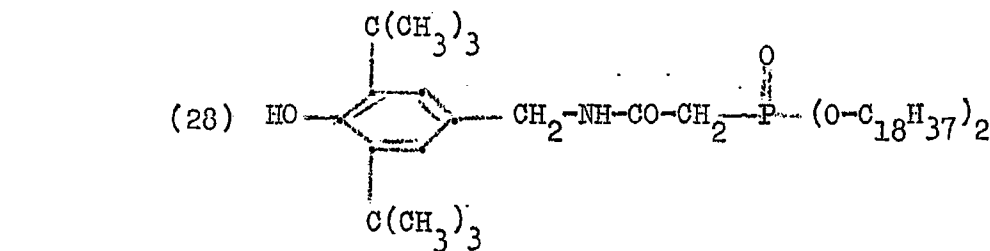
benceno/cloroformo, lo que da 15 g (= 75 % de la teoría) de un producto cristalino ceroso, con punto de fusión de 47 a 49° C y que corresponde a la fórmula



Ejemplo 5

a) En un aparato de destilación, se calientan a temperatura de 175 a 185° C (temperatura del baño), con presión de 0,001 mm de Hg, agitando y durante 1 1/2 horas, 9 g de N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-metil)-cloroacetamida y 24 g de éster trioctadecílico de ácido fosforoso. Se destila así cloruro de octadecilo, impurificado por un poco de N-(3,5-tercibutil-4-hidroxifenil-metil)-cloroacetamida, que en estas condiciones se sublima parcialmente.

Recristalizando el residuo de la destilación en acetona y luego en éter de petróleo, se obtiene el producto deseado, de la fórmula (28), en forma de una masa cristalina que parece cera dura; punto de fusión: 71,5 a 72,5° C.



b) Se calienta en reflujo y bajo nitrógeno, a 175° C de temperatura del baño y durante 90 horas, 9 g de N-3,5-

25.



di-tercibutil-4-hidroxifenil-metil)-cloroacetamida y 25 cc de xilono seco. Luego se elimina el disolvente en vacío y se purifica de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 5, a) el residuo ceroso; punto de fusión: 71,5 a 72,5° C.

5. La purificación puede efectuarse también por cromatografía en gel de sílice con la serie ascendente de eluentes benceno/cloroformo/acetato de etilo.

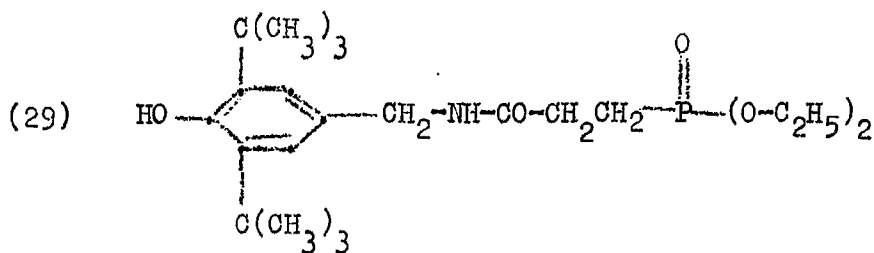
Se obtiene el compuesto de la fórmula (28),

Ejemplo 6

10. Se disuelven en 150 cc de dioxano absoluto 27,6 g de éster dietílico de ácido fosforoso, se añaden 0,5 g de sodio y se agita durante 15 horas bajo nitrógeno. Se disuelve así el sodio y se origina una pequeña cantidad de un precipitado flocculento.

15. Se añaden entonces 57,8 g de N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilmetil)-acrilamida, la cual se disuelve rápidamente, y se agita todavía durante 25 horas, en recipiente cerrado. Luego se extrae el disolvente por completo, en vacío, se recristaliza en benceno seco el residuo resinoso y se seca largo tiempo en vacío el cristalizado.

20. Se obtienen 55,7 g (= 65 % de la teoría) del producto de punto de fusión 104 a 106° C que corresponde a la fórmula



25.

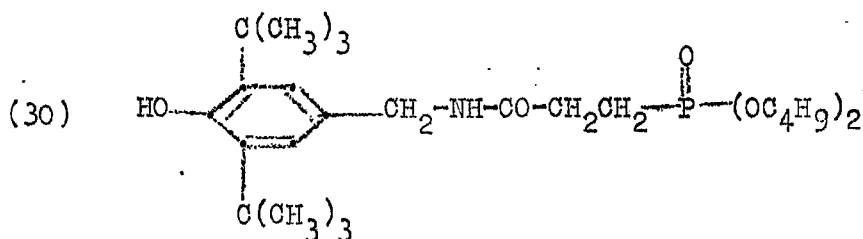
Ejemplo 7

Se disuelven en 30 cc de dioxano absoluto 7,76 g de éster dibutílico de ácido fosforoso, se añade 0,1 g de



de sodio y se agita bajo nitrógeno durante 15 horas. Se disuelve así el sodio y se origina una pequeña cantidad de un precipitado floculento. Se agregan entonces 11,57 g de N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilmetil)-acrilamida, la cual se disuelve rápidamente. A continuación se agita por tres días la mezcla reaccional, puesta en un recipiente cerrado, y luego se calienta por dos horas todavía, en reflujo y bajo nitrógeno, hasta ebullición.

Por último, se elimina el disolvente por complejo, en vacío, y se recristaliza en ciclohexano el residuo cristalino-ceroso. Se obtienen 12,6 g (= 65 % de la teoría) del compuesto de punto de fusión 113 a 116° C que corresponde a la fórmula



Ejemplo 8

Se disuelven con calentamiento en 100 cc de 1,2-dimetoxietano absoluto 17,6 g de éster dioctadecílico de ácido fosforoso, se añaden 70 mg de sodio y se calienta en reflujo durante 18 horas, bajo nitrógeno y agitando. So disuelve así el sodio y se origina una pequeña cantidad del precipitado floculento. Se agregan entonces 8,67 g de N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilmetil)-acilamida, la cual se disuelve rápidamente, y se calienta en reflujo y bajo nitrógeno por 24 horas.

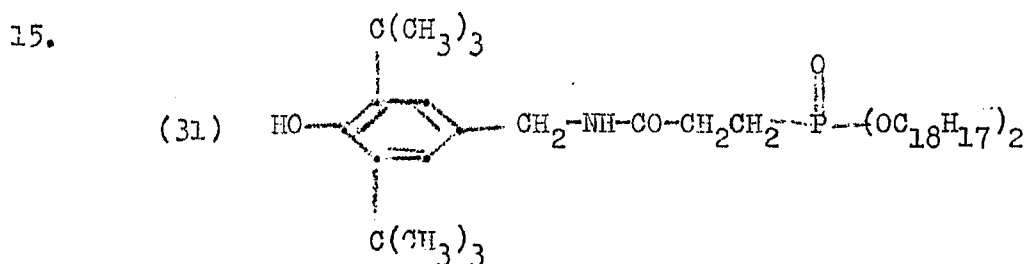
A continuación se deja reposar a la temperatura ambiente y en recipiente cerrado por dos días, lo que hace



que cristalice una gran parte del producto. Otra porción se obtiene por concentración de las aguas madres.

5. La purificación se efectúa recristalizando en éter de petróleo abundante. Se obtienen 15,3 g (= 58 % de la teoría) del compuesto de punto de fusión 76 a 78° C que corresponde a la fórmula (31).

10. También puede disolverse el producto bruto en cloroformo y purificarlo luego por cromatografía en gel de sílice. Se precipita entonces la sustancia en forma de aducto de cloroformo, de punto de fusión 35 a 36° C, que se vuelve otra vez sólido con el ulterior calentamiento y funde definitivamente a temperatura de 72 a 74° C. De este aducto en alto vacío (a 160° C / 10 minutos / 0,001 mm de Hg).



Ejemplo 9

20. Se calienta por un minuto a 130° C y respectivamente a 165° C agitando y bajo atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 20 % del tioéter de la fórmula (22) o respectivamente (23) y 80 % del éster dialquílico de ácido fosfónico de la fórmula (27), con lo cual se originan fusiones turbias hasta lípidas. Luego se temple bruscamente por
25. enfriamiento con agua fría.

Por este procedimiento se obtuvieron las combinaciones siguientes:



TABLA I

Mezcla	Tioéter de la fórmula	Ester dialquili- co de ácido fos- fórico de la fórmula	Consistencia
A	(22)	(27)	resinosa
B	(23)	(27)	resinosa

5.

Examen de la actividad antioxidante

Con una mezcla de 100 partes de polipropileno no estabilizado y 0,2 partes de un éster dialquílico de ácido fosfónico de la fórmula (1) o respectivamente sus productos de combinación con tioéteres de la fórmula (20), se elabora un velo en la calandria, a 170° C. Se presta luego este velo a 230° C y con presión de 40 kg/cm², para formar una placa de 1 mm de espesor. Se corta la placa en franjas angostas y se dejan envejecer éstas en una estufa, a 140° C, hasta que a simple vista se advierten grietas evidentes.

15.

Los resultados están compendiados en la tabla II. Para comparación, se indican también los tiempos de envejecimiento alcanzables con los compuesto tio de la fórmula (22) o (23) solos. Por estos índices puede verse que la combinación de los fosfonatos con los compuestos tio da incluso mejor protección contra el envejecimiento que los compuestos individuales.

20.

375997



TABLA II

Compuesto añadido, de la fórmula (o combinación)	Tiempo en horas hasta la formación de grietas
sin aditamento	5
5. (25)	35
(26)	75
(27)	600
(28)	1000
(29)	25
(30)	60
10. (31)	530
(22)	500
(23)	600
A	1100
B	1000

15.

Ejemplo 10

En una calandria de dos rodillos se mezclan homogéneamente a 60° C, durante 30 minutos:

- 100 partes de caucho (crepe de látex)
- 5 partes de óxido de zinc
- 20. 10 partes de dióxido de titanio
- 75 partes de sulfato de bario
- 1 parte de ácido esteárico
- 1,5 partes de 2-mercaptobenzotiazol
- 2 partes de azufre y
- 25. 1 parte de una de los compuestos de las fórmulas (25), (26), (27), (30) y



(31) o de la combinación B (véase el Ejemplo 9)

5. y a continuación se vulcanizan las mezclas por compresión durante 20 minutos en una prensa a 140° C, formando placas de 1 mm de espesor. De ellas se recortan probetas en forma de halterio de 8 cm de longitud, que luego se envejecen en una estufa a 100° C durante 50 horas. Midiendo la carga de rotura y el alargamiento de rotura antes y después del envejecimiento, puede reconocerse la disminución de la resistencia mecánica y respectivamente la acción antioxidante de los compuestos que se han citado.

10.

Los resultados están compendiados en la tabla III. Los índices expuestos en ella son siempre valores medios de 5 muestras.

15. En la tabla III significan:
 L = carga de rotura en kp/mm^2
 D = alargamiento en la rotura, %.

TABLA III

Antioxidante de la fórmula (o combinación)	Resistencia mecánica	Envejecimiento en estufa a 100° C, en horas		Disminución, %
		0	50	
20. sin aditamento	L	1,29	1,03	20
	D	910	772	20
(25)	L	1,52	1,36	9,1
	D	976	814	16,4

375907



TABLA III (Continuación)

	Antioxidante de la fórmula (o combinación)	Resistencia mecánica	Envejecimiento en estufa a 100°C, en horas		Disminución, %
			0	50	
5.	(26)	L	1,32	1,21	8
		D	934	800	14,3
	(27)	L	1,51	1,33	12
		D	1012	877	13,2
	(30)	L	1,48	1,39	6
		D	932	802	14
	(31)	L	1,24	1,1	11
		D	930	772	17
10.	B	L	1,31	1,18	10
		D	944	824	12,7

EJEMPLO 11

Se mezclan en seco 100 partes de granulado de polietileno con 0,2 partes cada vez de los compuestos de las fórmulas (25), (26), (27), (28), (29), (30) y (31) o de las combinaciones A o B y a continuación se elabora la mezcla durante 3 minutos en una calandria de dos rodillos, a 140°C, hasta formar un velo homogéneo. Luego se comprime éste en una prensa a 150°C, durante 5 minutos, para formar una hoja de 0,2 mm de espesor. De ella se recortan las probetas de 8 cm de longitud y en forma de hal-

375997



terio necesarias para los ensayos de desgarró, las cuales se envejecen a continuación en una estufa a 85°C, durante 200 horas. Midiendo la carga de rotura y el alargamiento de la rotura, puede reconocerse la disminución de la resistencia mecánica y respectivamente la acción antioxidante de los compuestos que se han citado.

5.

Los resultados están compendiosos en la tabla IV. Los índices que se exponen en ella son siempre valores medios de 5 muestras.

10.

En la tabla significan:

L = carga de rotura en kp/mm^2

D = alargamiento en la rotura, %

TABLA IV

	Antioxidante de la fórmula (o combinación)	Resistencia mecánica	Envejecimiento en estufa a 85°C, en horas		Disminución, %
			0	200	
15.	sin aditamento	L	1,38	1,06	23
		D	370	248	33
	(25)	L	1,44	1,32	8,2
		D	397	380	4,2
	(26)	L	1,43	1,30	9
		D	392	379	3,2
20.	(27)	L	1,56	1,34	14
		D	440	399	9,3



TABLA IV (Continuación)

	Antioxidante de la fórmula (o combinación)	Resistencia mecánica	Envejecimiento en estufa a 85° C, en horas		Disminución, %
			0	200	
5.	(28)	L	1,39	1,18	15
		D	381	327	14,2
5.	(29)	L	1,5	1,21	19,3
		D	433	378	12,6
5.	(30)	L	1,45	1,21	16,5
		D	428	346	19
10.	(31)	L	1,46	1,16	20,4
		D	407	330	19
10.	A	L	1,54	1,29	16
		D	451	333	26
10.	B	L	1,41	1,36	3,5
		D	407	407	-

15. EJEMPLO 12

Se mezclan en seco 100 partes de polvo de polietileno con 0,2 partes cada vez de los compuestos de las fórmulas (25), (26), (27), (28), (29) y (30) o de las combinaciones A ó B y a continuación se elabora la mezcla en una calandria de rodillos a 110°C y durante tres minutos, hasta formar un velo homogéneo. Se comprime luego éste en

20.

375997



- una prensa a 130°C, durante tres minutos, para formar una placa de 1 mm de espesor, la cual se envejece durante 72 horas en una estufa a 85°C. Para determinar el índice de fusión, se recortan en trozos pequeños las placas así envejecidas y se efectúa la determinación según ASTM D-1238-52 T, Método E (peso, 2,16 kg; temperatura, 190°C; tiempo, 10 minutos). Puede reconocerse así el incremento del índice de fusión y respectivamente la acción antioxidante de los compuestos que se han citado.
- 5.
10. Los resultados están compendiados en la tabla V.

TABLA V

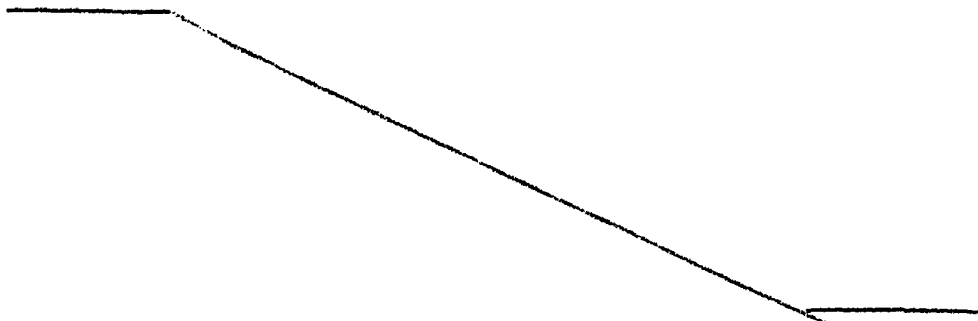
	Antioxidante de la fórmula (o combinación)	Índice de fusión, en gramos	
		Envejecimiento en estufa a 85°C, horas	
		0	72
15.	-	3,525	5,121
	(25)	3,828	4,827
	(26)	3,934	4,560
	(28)	3,749	4,992
	(29)	3,937	4,903
20.	(30)	3,930	4,927
	A	3,741	4,831
	B	3,749	4,802



EJEMPLO 13

En una masa de poliuretano para estratificación,
a base de:

5. 20 g de poliéster modificado por isocianato,
1 g de acelerador de la reacción
1 g de isocianato polifuncional, como reticulador,
y
20 cc de acetato de etilo,
se introduce por aditación 5 % del compuesto de la fórmula
10. (25) o (29) o de la mezcla constituida por 1 parte de uno
de estos compuestos y 9 partes de un agente incombustibilizante corriente en el comercio, de la fórmula: éster dietílico de ácido bis-(2-hidroxi-etil)-amino-metan-fosfónico. Se extienden estas mezclas en capa delgada (0,5 mm) sobre
15. tejido de algodón resistente a la llama y se endurece al
aire y a la temperatura ambiente. Las probetas así preparadas se someten a la prueba de inflamación según DIN
53 906, al envejecimiento en estufa a 85°C y a la exposición en el Xenotest.
20. De los resultados de la tabla I puede verse que una adición de los compuestos de las fórmulas (25) o (29) al agente incombustibilizante aumenta considerablemente la acción ignífuga de éste.



375997



TABLA VI

	Adición a la masa de poliuretano para estratificación	Prueba de inflamación según DIN 53 906	Envejecimiento en estufa a 85°C por 85 horas	Exposición en el Keno-test durante 20 horas
5.	sin adición	arde muy intensamente	vestigios de amarillo	incoloro
	5% de éster dietílico de ácido bis-(2-hidroxi-etil-aminometanfosfónico (= FSM))	arde	muy amarillo	amarillento
10.	4,5% de FSM + 0,5% del compuesto de la fórmula (25)	autoextinguible	vestigios de amarillo	incoloro
	4,5% de FSM + 0,5% del compuesto de la fórmula (29)	autoextinguible	vestigios de amarillo	incoloro

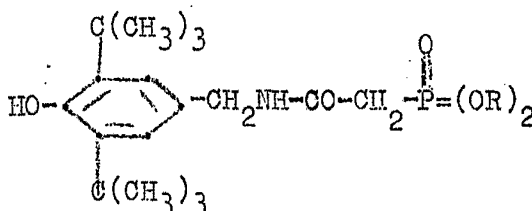
15.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms. 1460/69 del 30.1.69 y 18715/69 del 16.12.69.

20.

1. Procedimiento para la preparación de ésteres dialquílicos de ácido fosfónico, de la fórmula



375997

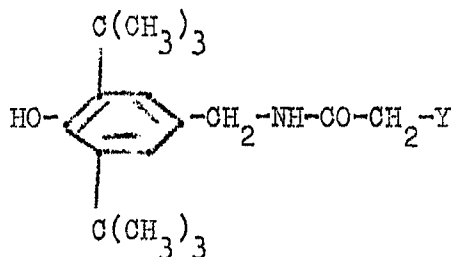


en la que

R significa un radical alquílico con 1 a 18 átomos de carbono,

caracterizado por condensarse:

- 5. a) un compuesto de la fórmula

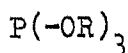


en la que

- 10. Y significa un átomo de halógeno,

con

- b) un compuesto de la fórmula

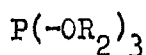


en la que

- 15. R tiene el significado que ya se ha expuesto.

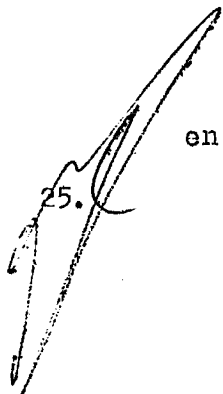
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de componente b), un compuesto de la fórmula $\text{P(-OR}_1\text{)}_3$ en el que R_1 significa un radical alquílico con 12 a 18 átomos de carbono.

- 20. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de componente b), un compuesto de la fórmula



en la que

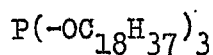
- 25. R_2 significa un radical alquílico con 2 a 4 átomos de carbono.





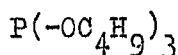
375997

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de componente b), el compuesto de la fórmula



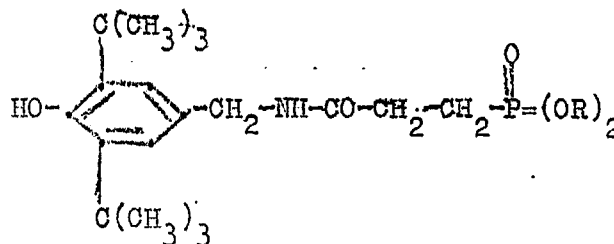
5.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse, en calidad de componente b), un compuesto de la fórmula



10.

6. Procedimiento para la preparación de ésteres dialquílicos de ácido fosfórico de la fórmula



en la que

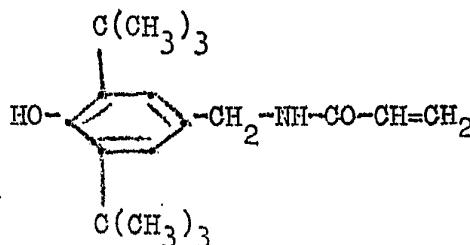
15.

R significa un radical alquílico con 1 a 18 átomos de carbono,

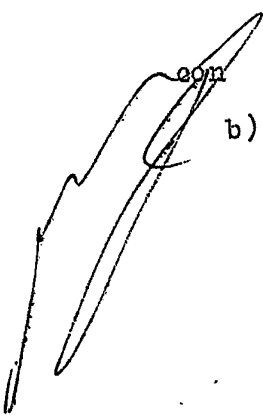
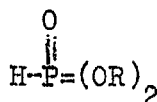
caracterizado por hacerse reaccionar:

a) el compuesto de la fórmula

20.



b) un compuesto de la fórmula



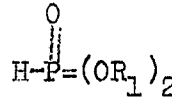
375997



en la que

R tiene el mismo significado que antes.

- 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse, en calidad de componente b),
- 5. un compuesto de la fórmula



en la que

- 10. R_1 significa un radical alquílico con 12 a 18 átomos de carbono.

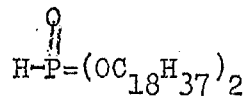
- 8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse, en calidad de componente b), un compuesto de la fórmula



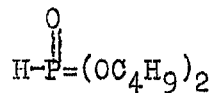
en la que

R_2 significa un radical alquílico con 2 a 4 átomos de carbono.

- 9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse, en calidad de componente b),
- 20. un compuesto de la fórmula



- 10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse, en calidad de componente b),
- 25. el compuesto de la fórmula



375997



11. Procedimiento para la preparación de ésteres dialquílicos de ácido fosfónico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 30 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 29 de Enero de 1.970

p.a.

JAIME IBERN

Firmado: JOSE F. NIETO