

405487 - 2 -

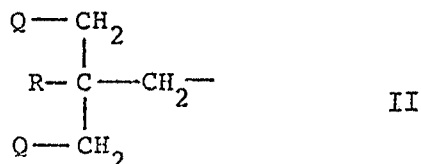


150-3311

en la que o bien

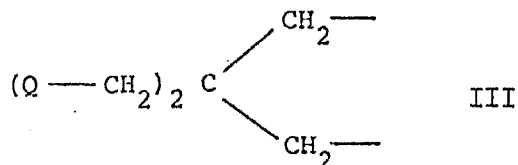
X e Y son iguales o diferentes y significan

cada una un radical de la fórmula II



en la que los radicales

- 5 Q son iguales o diferentes y significan
 cada uno un átomo de cloro o de bromo,
 y R significa un radical alquilo de 1 a 6
 átomos de carbono, o un radical Q-CH₂-,
 en el que Q es tal como arriba definida,
 10 o bien X e Y juntas significan un radical de la
 fórmula III,



- en la que Q es tal como arriba definida,
 n significa 1, 2, 3 o 4, y
 Z significa un radical hidrocarburo n-
 15 valente de hasta 20 átomos de carbono,
 el cual se compone de unidades aromáti-
 cas y/o alifáticas saturadas, que puede
 estar interrumpido una a dos veces por



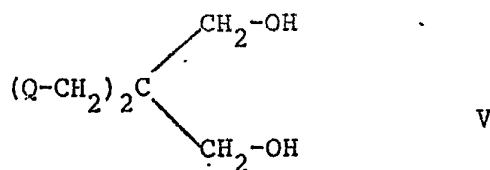
5 un átomo de oxígeno o de azufre, por el radical imino o por un radical alquilimino de 1 a 6 átomos de carbono, y que puede ser sin sustituir o estar sustituido por uno o más átomos de bromo o de cloro, o por grupos hidroxilo o amino.

10 La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de los compuestos de la fórmula I, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar, en secuencia cualquiera, un ácido bórico o un derivado funcional del mismo, con un compuesto de la fórmula IV,



en la que Z y n son tales como definidas más arriba,

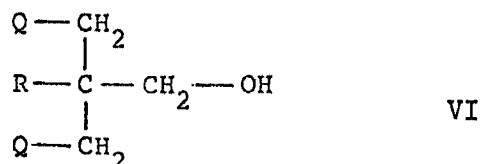
15 y, cuando X e Y juntas significan un radical de la fórmula III, con un compuesto de la fórmula V,



en la que Q es tal como arriba definida, o, cuando X e Y significan cada una un radical de la fórmula II, con un compuesto, o cuando X e Y son



diferentes, con compuestos apropiados de la fórmula VI,



en la que Q y R son tales como definidas más arriba.

5 El ácido bórico es un material inicial particularmente apropiado para la síntesis de compuestos de la fórmula (i), ya que es fácilmente accesible y puede ser esterificado con facilidad. Sin embargo, se pueden utilizar asimismo los derivados funcionales del
10 ácido bórico, por ejemplo, el tricloruro de boro o los ésteres del ácido bórico derivados de alcoholes inferiores.

 Se puede efectuar el proceso de la invención de acuerdo con métodos usuales. Por ejemplo, si
15 el material de partida es ácido bórico, el proceso se efectúa convenientemente en un disolvente inerte y con calentamiento de los materiales iniciales, preferentemente a la temperatura de reflujo del medio de la reacción, y eliminando luego, juntamente con el vapor del disolvente hirviente, el agua que se viene formando durante la esterificación. Los disolventes apro-
20



piados son, por ejemplo, el benceno, el tolueno, el xileno y el clorobenceno. Se puede aumentar la velocidad de la reacción con utilizar un catalizador, con particularidad unas trazas de ácidos fuertes de baja volatilidad, por ejemplo el ácido sulfúrico o tolueno-sulfónico. Al emplearse ésteres del ácido bórico en lugar de ácido bórico, la reacción de esterificación se puede efectuar de manera similar, de conveniencia también en presencia de unas trazas de ácidos fuertes no volátiles. Si el derivado funcional del ácido bórico elegido es el tricloruro de boro, también es aconsejable trabajar con un disolvente inerte y en presencia de un agente ligador de ácidos, por ejemplo piridina o trialquilaminas. La reacción se efectúa convenientemente a una presión atmosférica o bien a una presión aumentada o reducida. Convenientemente se inicia la reacción a una temperatura relativamente baja y luego proseguiendo y terminándola a temperaturas más altas. La temperatura de reacción puede variar, por ejemplo, entre -50°C y 200°C , preferentemente de 0°C a 150°C .

Los compuestos de la fórmula I resultantes se pueden aislar y purificar de acuerdo con técnicas convencionales.

405487 - 6 -



150-3311

Los compuestos de la fórmula IV, empleados como materiales iniciales, o son conocidos o se pueden producir de manera convencional partiendo de materiales disponibles. El compuesto de la fórmula IV puede ser, convenientemente, un compuesto de la fórmula V o VI. Entre los demás compuestos apropiados de la fórmula IV se incluyen el metanol, etanol, isopropanol, butanol, alcohol bencílico, fenol, los cresoles, fenoles y cresoles sustituidos en el ciclo aromático por cloro y, en particular, por bromo, los alcoholes sustituidos por cloro y, en particular, por bromo, los glicoles, los compuestos alifáticos saturados conteniendo 3 a 4 grupos hidroxilo y teniendo un átomo de halógeno ligado a un átomo de carbono que, por su parte está enlazado con un átomo de carbono terciario. Como ejemplos de otros compuestos de la fórmula (IV) se pueden citar: etileno-glicol, 1,2-propilen-glicol, 1,2-butilen-glicol, 1,3-propilen-glicol, 1,6-hexilen-glicol, hidroquinona y, en particular, tetrabromohidroquinona, 2,2-bis-(4'-hidroxi-fenil)-propano, 2,2-bis-(3',5'-dibromo-4'-hidroxifenil)-propano, etanolamina, dimetilaminoetanol, etil-mercaptoetanol, tioglicol, 1,1,1-tris-(hidroximetil)-etano, 1,2,6-hexanotriol y pentaeritritol.

405487 - 8 -



150-3311

22645/68, y la Patente estadounidense No. 3,189,565;
los compuestos de la invención tienen la ventaja de
ser relativamente estables al calor. Otra ventaja de
dichos compuestos consiste en tener una tendencia re-
5 lativamente baja a eliminar el haluro de hidrógeno
sea después de largos períodos de almacenaje, sea a
altas temperaturas.

Desde el punto de vista de estabilidad al
calor, los compuestos particularmente interesantes
10 son los en los que Z significa un radical de la fór-
mula II así como los que se derivan de otros alcoho-
les cuyos grupos hidroxilo están estéricamente impe-
didos, por ejemplo, los de los compuesto de la fór-
mula (IV) conteniendo grupos hidroxilo fenólicos
15 impedidos estéricamente, por ejemplo, por átomos de
bromo o de cloro en las dos posiciones orto con re-
lación al grupo hidroxilo fenólico.

Los aprestos ignífugos tienen, frecuente-
mente, una tendencia a migrar en los materiales en
20 los que están incorporados. Tal migración represen-
ta un gran inconveniente. En los compuestos de la
invención, dicha migración puede ser reducida hasta
un mínimo mediante la selección de sustituciones
apropiadas. En cierto modo, los aprestos ignífugos



de peso molecular relativamente bajo tienen una vida efectiva corta; esto se debe a que tales compuestos tienden a separarse sublimándose lentamente de los materiales orgánicos en los que han sido incorporados. Para aumentar la resistencia a la sublimación, se puede seleccionar un radical Z de un alto peso molecular o bien elegir un valor de n que sea superior a 1.

Los compuestos particularmente interesantes desde el punto de vista de acción inhibidora ignífuga, son los compuestos en los que no solo los radicales X e Y sino también el radical Z contiene átomos de cloro o, de preferencia, átomos de bromo.

Los compuestos preferidos de la invención son los sustituidos del modo siguiente:

- a) X, Y y Z son iguales o diferentes y significan, cada una, un radical de la fórmula II y n significa 1.
- b) X e Y significan, juntamente, un radical de la fórmula III, Z significa un radical alquilo o aralquilo de cadena recta, ramificada, o cíclico conteniendo de hasta 12 átomos de carbono, y que puede estar interrumpido por uno o dos átomos de oxígeno o de azufre, o por el radical imino o por

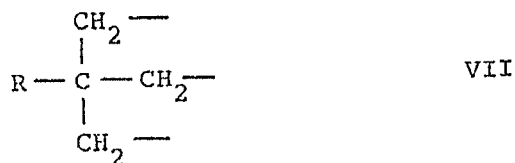


- 5 un radical alquil-imino de 1 a 6 átomos de carbono, y que es sin sustituir o está sustituido por un grupo hidroxilo o amino, o por 1 a 5 átomos de bromo y/o de cloro en un átomo de carbono ligado a un átomo de carbono terciario y/o en un ciclo aromático, y n significa 1.
- 10 c) X e Y significan juntamente un radical de la fórmula III, Z significa un radical arilo de hasta 12 átomos de carbono y es sin sustituir o está sustituido por uno o más radicales alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, o por átomos de bromo y/o de cloro, y n significa 1.
- 15 d) X e Y significan juntamente un radical de la fórmula III, Z significa un radical alquileno o aralquileno lineal, ramificado o cíclico, con 2 a 12 átomos de carbono, el que puede estar interrumpido por uno o dos átomos de oxígeno o de azufre, o por el radical imino o un radical alquilimino de 1 a 6 átomos de carbono, y que
- 20 es sin sustituir o está sustituido por un grupo hidroxilo o amino, ^o por 1 a 5 átomos de bromo y/o de cloro en un átomo de carbono ligado a un átomo de carbono terciario y/o en un ciclo aromático,



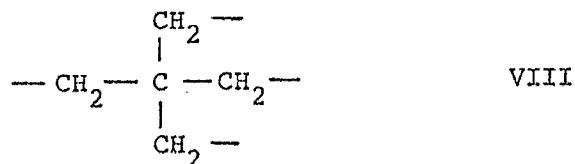
y n significa 2.

- e) X e Y significan juntamente un radical de la fórmula III, Z significa un radical arileno conteniendo a lo más 12 átomos de carbono, el que puede estar interrumpido por un radical alquileo inferior y que es sin sustituir o está sustituido por uno o más radicales alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, o por átomos de bromo y/o de cloro, y n significa 2.
- 5
- f) X e Y significan juntamente un radical de la fórmula III, Z significa un radical trivalente de la fórmula VII,
- 10



en la que R es tal como arriba definida,
y n significa 3.

- g) X e Y significan juntamente un radical de la fórmula III, Z significa un radical tetravalente de la fórmula VIII
- 15



y n significa 4.

405487

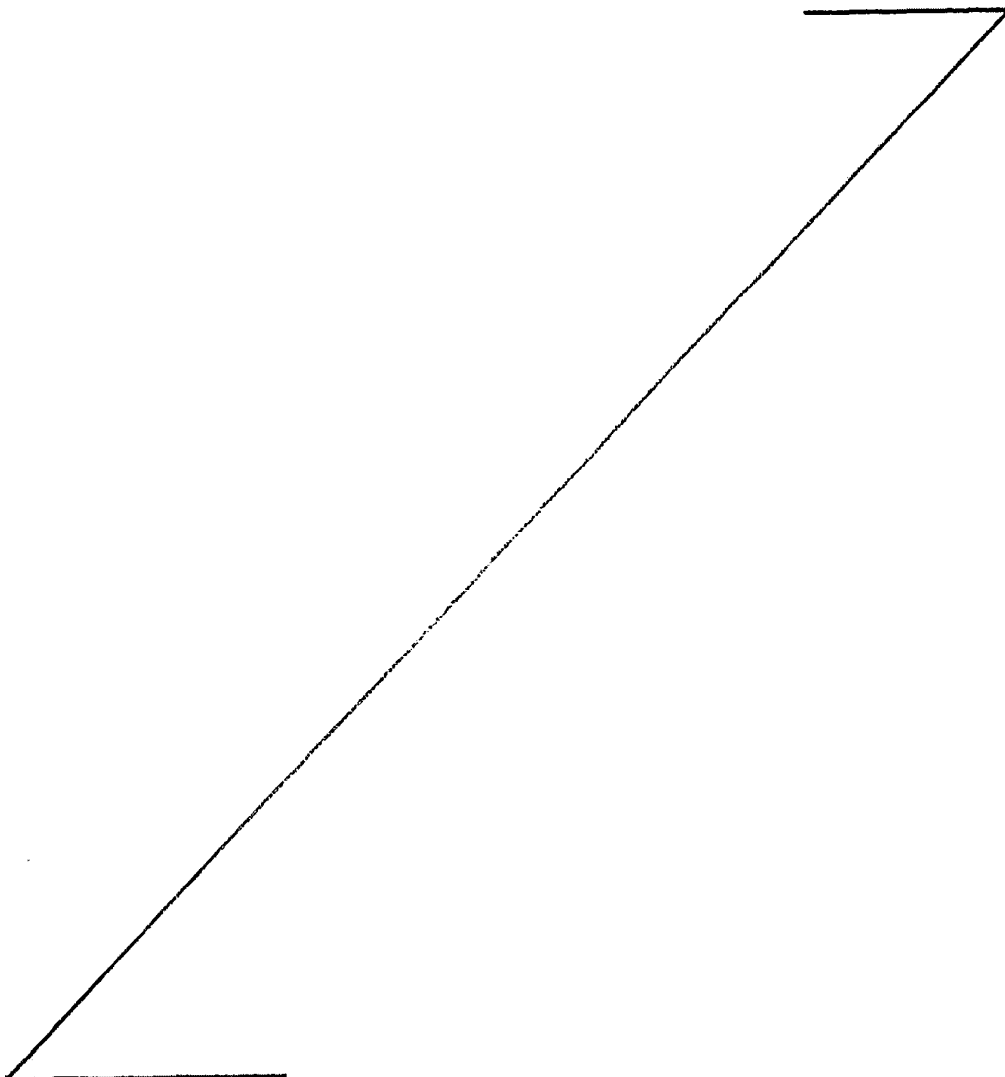
- 12 -



150-3311

La cantidad del compuesto de la invención
la que se ha de emplear para lograr un efecto
ignífugante satisfactorio en materiales orgánicos par-
ticulares puede variar dentro de amplios límites, por
ejemplo, de 2 a 40, preferentemente de aproximadamente
5 3 a 10 porcientos en peso basados en el material orgá-
nico.

En los Ejemplos siguientes las partes y por-
centajes se entienden en peso, y las temperaturas están
10 indicadas en grados centígrados.



EJEMPLO 1

Se disuelven 3,7 partes de ácido bórico y 58,5 partes de 2,2,2-(tris-bromometil)-etanol en 300 partes de tolueno. En un matraz con separador de agua, se calienta la solución hasta ebullición con reflujo durante 6 horas, tiempo durante el cual se separan 3,2 partes de agua. Después de enfriar a temperatura ambiente, un producto cristalino se precipita. La recristalización de tolueno proporciona 52 partes del producto con un P.F. de 136-138°, lo que equivale a un rendimiento de 88 %.

EJEMPLO 2

En un matraz con separador de agua se calienta a ebullición con reflujo una solución de 52,4 partes de 2,2-(bis-bromometil)-1,3-propandiol y 12,35 partes de ácido bórico en 350 partes de benceno. Al cabo de aproximadamente 3 horas se separan 8 partes de agua, después de lo cual se añaden lentamente 13,4 partes de monoetanolamina. Durante el transcurso de las proximas 2 horas se separan otras 1,5 partes de agua. Después de enfriar a temperatura ambiente, precipitan 54,2 partes de un producto blanco cristalino con un P.F. de 161-163°, lo que equivale a un rendimiento de aproximadamente 82 %.

405487

- 14 -



150-3311

EJEMPLO 3

Se añaden lentamente, a -80° , 9 partes de etilenglicol a 35 partes de tricloruro de boro y luego se agita durante una hora a temperatura ambiente bajo nitrógeno. Al cabo de este tiempo se agregan, primero 50 partes de tolueno y luego, con enfriamiento, 73 partes de 2,2-(bis-bromometil)-1,3-propandiol en porciones. Se agita la mezcla de reacción durante 2 horas a temperatura ambiente y luego se elimina el disolvente en vacío. Se obtienen 84 partes de un aceite incoloro las que equivalen a un rendimiento de un 96 %.

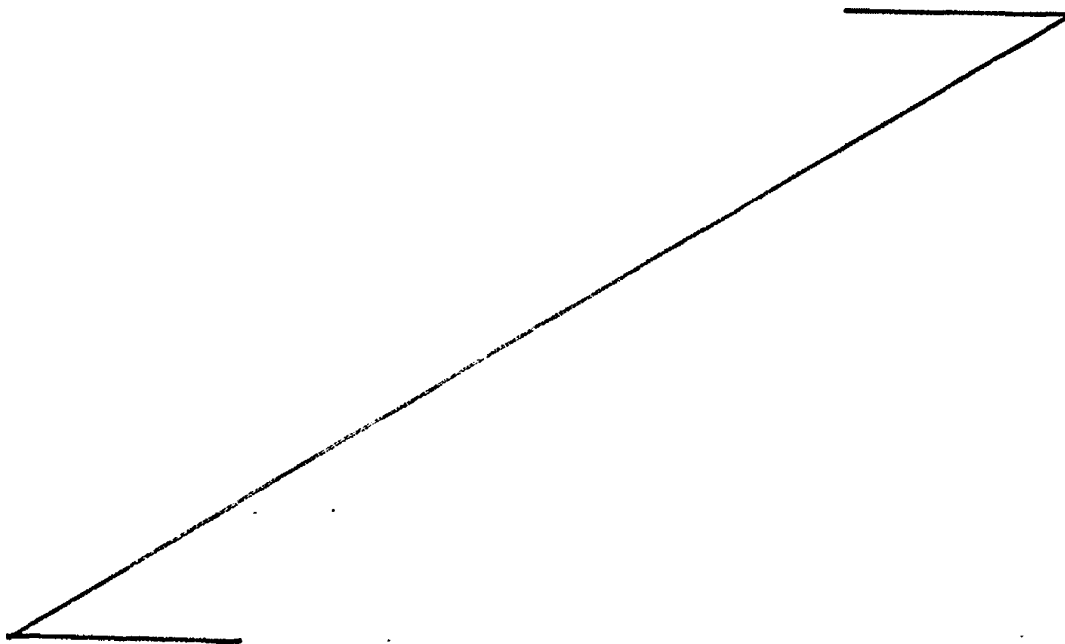
EJEMPLO 4

En un matraz con separador de agua se calienta hasta ebullición al reflujo durante 5 horas una solución de 8,16 partes de ácido bórico y 51,9 partes de 2,2-(bis-bromometil)-1,3-propandiol en 240 partes de benceno. Durante este tiempo se separan 7,1 partes de agua. El disolvente se elimina mediante destilación en vacío, y el residuo^{aceitoso} se libera del disolvente restante en alto vacío a 80° mediante la introducción de nitrógeno. Se obtienen 52 partes de un aceite altamente viscoso, casi incoloro, lo cual equivale a un rendimiento de 98 %.

EJEMPLO 5

En una atmósfera de nitrógeno se introducen 11,7 partes de tricloruro de boro en 86 partes de tolueno seco a -80° . Se agregan, durante el transcurso de 30 minutos, 26,2 partes de 2,2-(bis-bromometil)-1,3-propandiol, formándose lentamente una solución con espuma. Se continúa agitando durante 30 minutos a -80° . Se deja enfriar lentamente la solución hasta temperatura ambiente con lo cual la solución va perdiendo su color inicialmente amarillo volviéndose casi incolora. Al cabo de 15 horas se elimina el tolueno en vacío obteniéndose 31,8 gramos de un aceite amarillo.

En la Tabla I más adelante se indican las fórmulas de los ésteres del ácido bórico de la fórmula (I) producidos según los Ejemplos precedentes, así como las fórmulas de otros compuestos producidos de manera análoga.



405487

- 16 -



150-3311

T A B L A 1

| $\left(\begin{array}{c} \text{X-O} \\ \diagdown \\ \text{B-O} \\ \diagup \\ \text{Y-O} \end{array} \right)_n \text{-Z} \quad (\text{I})$ | | | | | |
|---|--|--------|--|---|-----------|
| Rj. No. | X | Y | Z | n | P.F. |
| 1 | $(\text{BrCH}_2)_3\text{C-CH}_2\text{-}$ | como X | como X | 1 | 136-138° |
| 2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-} \\ \diagup \\ (\text{BrCH}_2)_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{-} \end{array}$ | | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | 1 | 161-163°C |
| 3 | do. | | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | 1 | aceite |
| 4,5 | do. | | $(-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_2$ | 2 | aceite |
| 6 | do. | | $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_3$ | 1 | 84-87°C |
| 7 | do. | | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 1 | 80-84°C |
| 8 | do. | | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ | 1 | aceite |



| Ej. No. | X | Y | Z | n | P.F. |
|---------|-----------------------------|---|---|---|-----------|
| 9 | $(\text{ClCH}_2)_2\text{C}$ | $\begin{array}{l} \text{CH}_2^- \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2^- \end{array}$ | $(-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ | 2 | Aceite |
| 10 | $(\text{BrCH}_2)_2\text{C}$ | $\begin{array}{l} \text{CH}_2^- \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2^- \end{array}$ | | 2 | aceite |
| 11 | do. | | $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-$ | 2 | aceite |
| 12 | do. | | | 2 | aceite |
| 13 | do. | | | 2 | 175-185°C |
| 14 | do. | | | 2 | 200-210°C |
| 15 | do. | | | 2 | aceite |
| 16 | do. | | | 2 | aceite |

| Ej. No. | X | Y | Z | n | P.F. |
|---------|----------------------|---|-----------------------|---|--------|
| 17 | como en el Ejemplo 1 | | como en el Ejemplo 14 | 2 | aceite |
| 18 | como en el Ejemplo 1 | | como en el Ejemplo 16 | 2 | aceite |

405487

- 18 -



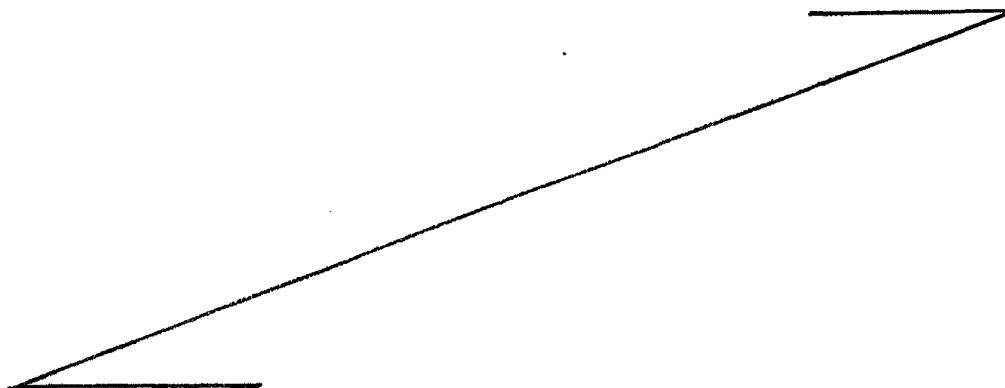
150-3311

EJEMPLO 19

Se disuelve el compuesto obtenido en el Ejemplo 1 o 4 en tricloroetileno y se lo aplica desde baños exhaustivos a textiles de polipropileno con un peso de 186 gramos por metro cuadrado. El género se libera del tricloroetileno en un armario de secador al vacío a 80° durante 2 horas aproximadamente.

EJEMPLO 20

Se mezclan íntimamente polvos de polipropileno con 8 % del éster del ácido bórico del Ejemplo 4 o 9 agregando a dichos polvos de polipropileno una solución al 5 % del éster en tetracloruro de carbono en un evaporador al vacío rotatorio, y dejando evaporarse el disolvente. La proporción en peso se calcula de modo tal que, después de la evaporación del tetracloruro de carbono, el polipropileno contiene un 8 % del éster del ácido bórico. Después de la regranulación, la fusión es hilada, a 270°C, a un filamento continuo, extirada al frío, y enrollada a un hilo, el cual se convierte en un género de punto en una máquina redonda para hacer puntos.



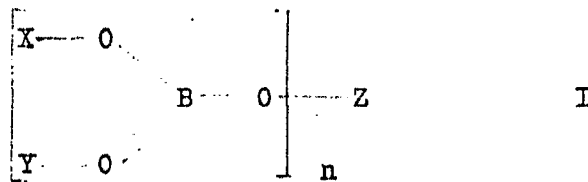


N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Suiza con fecha y número siguientes: 5 de agosto de 1971, nº 11525/71 y 17 de diciembre de 1971, nº 18432/71; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la producción de ésteres del ácido bórico; caracterizándose por lo siguiente:

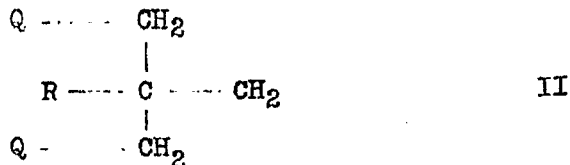
1.- Procedimiento para la producción de ésteres del ácido bórico, de fórmula I,

20.



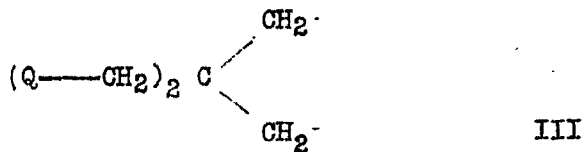
en la que o bien X e Y son iguales o diferentes y significan cada una un radical de la fórmula II,

Bg



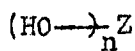
5. en la que los radicales Q son iguales o diferentes y significan cada uno un átomo de cloro o de bromo, y R significa un radical alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, o un radical Q-CH₂-, en el que Q es tal como se ha definido anteriormente, o bien X e Y juntas significan un radical de la fórmula III,

10.



15. en la que Q se define como arriba, n significa 1, 2, 3 ó 4, y Z significa un radical hidrocarburo n-valente de hasta 20 átomos de carbono componiéndose de unidades aromáticas y/o alifáticas saturadas, que puede estar interrumpido una o dos veces por un átomo de oxígeno o de azufre, el radical imino o por un radical alquilimino de 1 a 6 átomos de carbono, y que puede ser sin sustituir o estar sustituido por uno o más átomos de bromo o de cloro o por grupos hidroxilo o amino; caracterizado porque se hace reaccionar, en secuencia cualquiera, ácido bórico o un derivado funcional del mismo, con un compuesto
20. de la fórmula IV,
- 25.

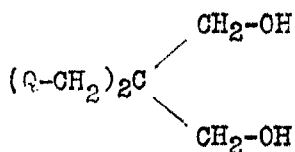
Bz



IV

en la que Z y n se definen como anteriormente y, cuando X e Y juntas significan un radical de la fórmula III, con un compuesto de la fórmula V,

5.

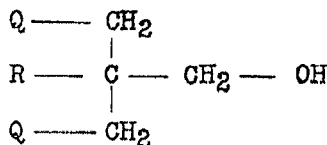


V

en la que Q se define como anteriormente, o, cuando X e Y significan, cada una, un radical de la fórmula II,

10.

con un compuesto, o cuando X e Y son diferentes, con compuestos apropiados de la fórmula VI,



VI

15.

en la que Q y R se definen como anteriormente.

2.- Procedimiento para la producción de ésteres del ácido bórico; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, 26 FEB. 1975

SANDOZ A.G.

J. RÓMEZ ACEDO Y RODET
Firmado: L. Gasia Fernández

Rg