

PATENTE DE INVENCIÓN

Case 150-3461.

3700/JK/Ce

Memoria Descriptiva **422996**

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESTERES DEL
ACIDO FOSFORICO.

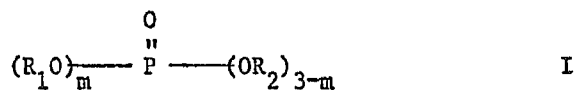
Solicitante:

SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

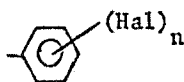
La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos que contienen fósforo y, en especial, para preparar ésteres del ácido fosfórico que tienen propiedades retardadoras de la combustión.

5

La presente invención proporciona compuestos que corresponden a la fórmula I,



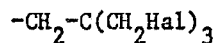
en la que R_1 significa un radical



en el que Hal significa cloro o bromo y

n significa un número entero 3, 4 ó 5,

R_2 significa un radical



5 en el que Hal es tal como definida más arriba, y

m significa un número entero 1 ó 2.

Entre los compuestos de fórmula I, por ejemplo, los compuestos de fórmula Ia,

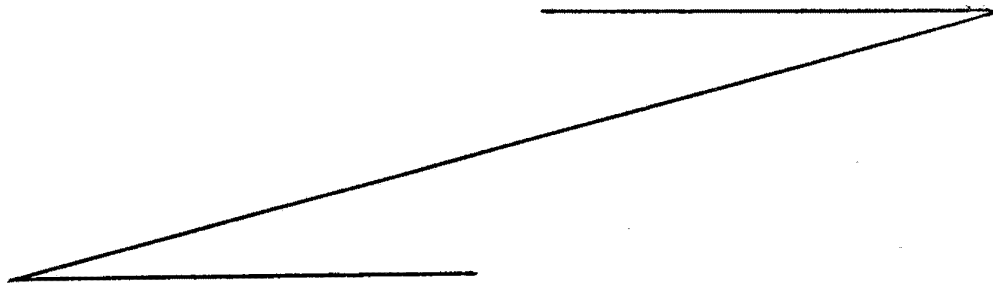


en la que R_1 y R_2 son tales como definidas más arriba,

10 y los compuestos de fórmula Ib,



en la que R_1 y R_2 son tales como definidas más arriba,

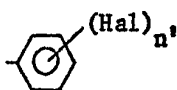


los compuestos que corresponden a la fórmula Ia son de interés particular.

Un grupo preferido de compuestos son los compuestos que corresponden a la fórmula Ic,

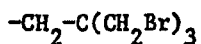


5 en la que R_1^1 significa un radical



en el que Hal es tal como definida más arriba, y n significa un número entero 3 ó 5,

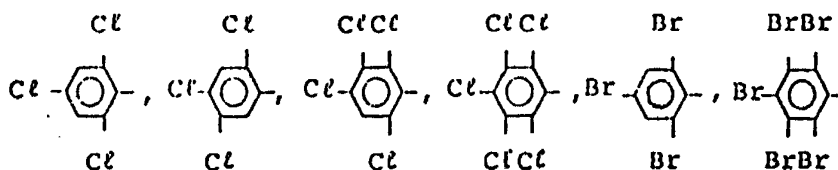
R_2^1 significa un radical



y

10 m es tal como definida más arriba.

Significados preferidos para R_1 son los radicales



La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de un compuesto que corresponde a la fórmula I, caracterizándose dicho procedimiento por el hecho de que se condensa un

compuesto de fórmula II,



en la que X significa un radical $\text{R}_1\text{O}-$ ó $\text{R}_2\text{O}-$
en donde R_1 y R_2 son tales como definidas más
arriba, y

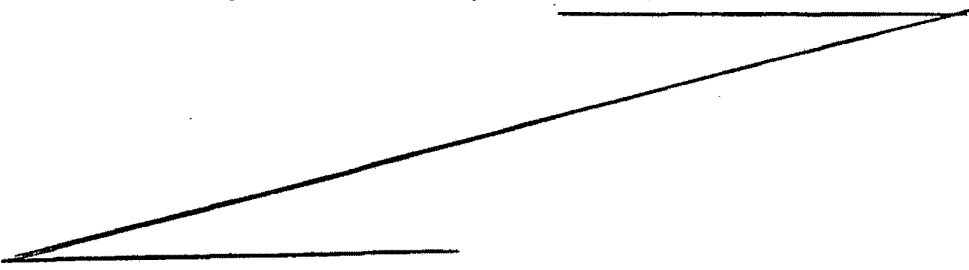
5 m es tal como definida más arriba,
con un compuesto de fórmula III,



en la que X es tal como definida más arriba,
empleando preferiblemente una relación molar de 1:(3-m), respectiva-
mente.

10 Al transcurrir la reacción con desprendimiento de cloruro
de hidrógeno, conviene efectuar la reacción en presencia de un acep-
tor de ácidos. Como agentes aceptores de ácidos apropiados entran en
consideración las aminas terciarias, por ejemplo una amina terciaria
aromática, tal como piridina o carbonato alcalino, por ejemplo car-
bonato de sodio o de potasio.

15 Conviene efectuar la reacción en un disolvente apropiado,
especialmente en disolventes con un punto de ebullición de 60° a 110°C,
por ejemplo benceno. La temperatura de la reacción variará dentro de
amplios límites. Sin embargo, conviene iniciar la reacción a tempera-
20 tura ambiente y terminarla a temperaturas comprendidas entre 50° y



120°C.

Los materiales de partida de las fórmulas II y III son conocidos.

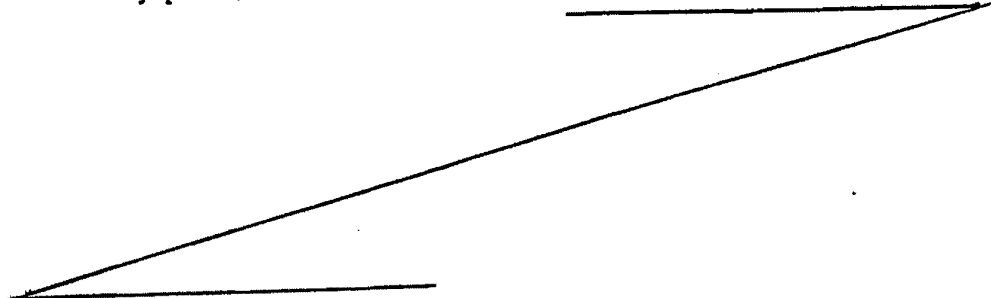
5 Los compuestos de fórmula I poseen propiedades retardantes de la inflamabilidad y, por lo tanto, son agentes ignífugos apropiados. Para tal fin, los compuestos de fórmula I pueden emplearse para la ignifugación de materiales orgánicos inflamables mediante un método que consiste en tratar el citado material orgánico con un compuesto que corresponde a la fórmula I.

10 Dicho "tratamiento" consiste bien en incorporar el compuesto en el material orgánico, bien en revestir éste con el compuesto, de acuerdo con métodos en sí conocidos.

15 El término "ignifugación" significa, en este caso, una reducción, y no necesariamente la eliminación completa, de la inflamabilidad del material orgánico.

El tratamiento arriba mencionado también forma parte de la presente invención.

20 De acuerdo con una variante del método de la invención, se distribuye uniformemente el compuesto por todo el material orgánico mezclando mecánicamente, por ejemplo en un amasador, el compuesto de fórmula I con el material orgánico, siendo dicho material orgánico en forma granulada o en forma de fusión. Dicho método es particularmente adecuado para las fusiones de polímeros, por ejemplo polialquilenos y poliésteres.



De acuerdo con otra variante del método de la invención, se distribuye uniformemente el compuesto por todo el material orgánico polimérico, inflamable, mediante incorporación de dicho compuesto en el monómero o el prepolímero en la etapa anterior a la producción del polímero, y luego se efectúa el proceso de polimerización. Este método es particularmente adecuado para ciertos materiales orgánicos poliméricos, tales como los poliuretanos.

Después de haber tratado el material orgánico, inflamable, de acuerdo con el método de la presente invención, dicho material orgánico se puede elaborar en la forma final, así, por ejemplo, mediante extrusión en láminas, filamentos o cintas, o mediante moldeo, por ejemplo, moldeo por inyección.

Los compuestos que corresponden a la fórmula I tienen, por lo general, una notable solidez a la luz y una alta estabilidad al calor. Debido a estas propiedades, los compuestos son particularmente adecuados para la incorporación en las fusiones del polímero, por ejemplo para el moldeo por inyección o hilatura de polipropileno o poliéster a temperaturas que llegan hasta 300°C.

La cantidad del compuesto de fórmula I, necesaria para tratar el material orgánico de acuerdo con el procedimiento de la invención, variará, naturalmente, dependiendo del tipo de tratamiento, el compuesto empleado, la naturaleza del material orgánico, el grado de ignífugación requerido, así como de las propiedades requeridas para el material así tratado. Sin embargo, se logran generalmente resultados satisfactorios empleando el compuesto de la invención en una



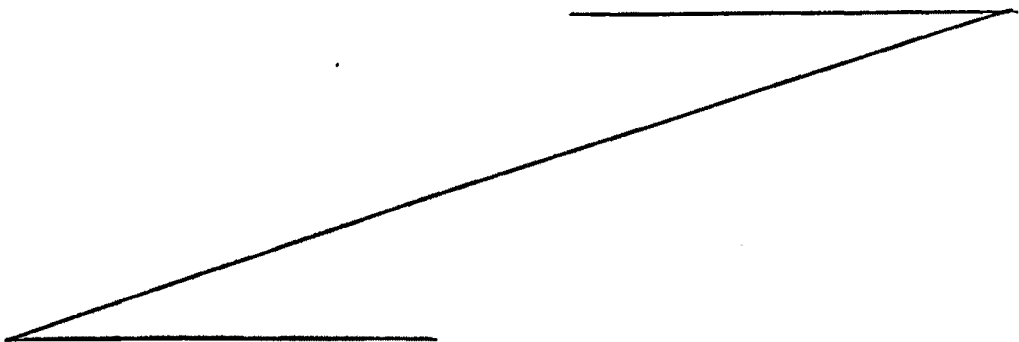
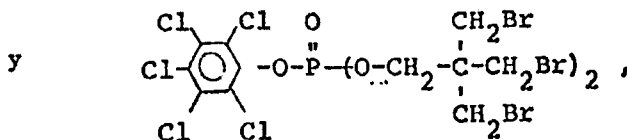
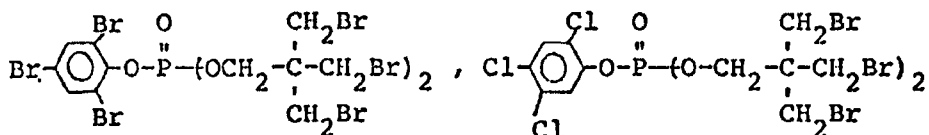
cantidad entre un 2% y un 40%, preferiblemente entre un 3% y un 10% con respecto al peso del material orgánico.

Como ejemplos de materiales orgánicos inflamables a los cuales el método de la invención es aplicable, pueden citarse los polialquilenos, por ejemplo polietileno y polipropileno, poliésteres, 5 polimetil-metacrilatos, polifenileno-óxidos, poliuretanos, poliestireno, poliamidas, por ejemplo nylon, polipropileno-óxido, poliacrilonitrilo y copolímeros, tales como el terpolímero acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), el terpolímero éster acrílico/estireno/acrilonitrilo, 10 el copolímero estireno/acrilonitrilo y el copolímero estireno/butadieno.

A continuación se describe un Ejemplo para la ignifugación de un material orgánico inflamable.

EJEMPLO DE APLICACION

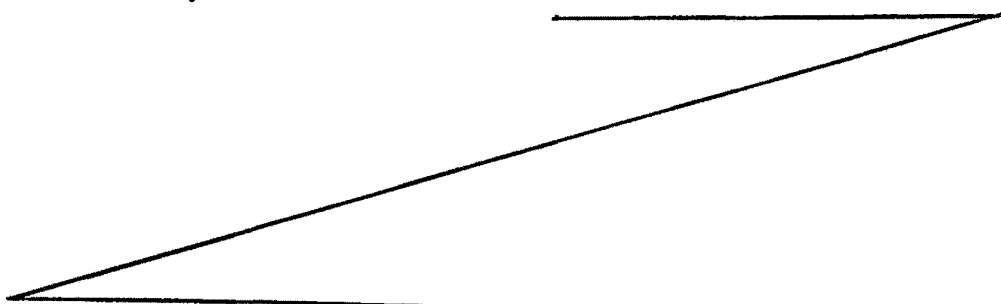
15 Se mezcla perfectamente un compuesto de fórmula I, por ejemplo los compuestos



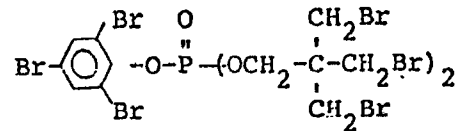
con polvo de polipropileno, en una proporción de 6 a 9:100 partes en peso, respectivamente; la mezcla se amasa en un molino de tres rodillos y luego se estira en forma de una piel. La piel resultante se extrusiona a una lámina de 1 mm de espesor.

5 El grado de ignifugación puede determinarse mediante el "limiting oxygen index" (índice del límite de oxígeno) [Fenimore and Martin, Modern Plastics, tomo 44 Nr. 3, página 141 (1966)]. Dicho ensayo se efectúa esencialmente introduciendo una probeta en posición vertical en una cámara cerrada, equipada con un tubo para la
10 introducción de una mezcla de oxígeno/nitrógeno y provista de un quemador para exponer la probeta en contacto directo con la llama. El contenido de la mezcla de oxígeno/nitrógeno es variable. Se varía la proporción de oxígeno y se mide la cantidad de oxígeno a la que cesa la combustión de la probeta, obteniéndose así el índice del límite de oxígeno.
15 Un índice mayor que el de la proporción de oxígeno generalmente presente en la atmósfera significa la acción ignífuga.

 Alternativamente, el grado de ignifugación puede determinarse de acuerdo con el ensayo German DIN 53,438. Este ensayo se efectúa esencialmente introduciendo una probeta en posición vertical en
20 una cámara cerrada y exponiendo la probeta a una llama libre en condiciones controladas, por espacio de 15 segundos. Después de retirar la llama, se determina el período de tiempo durante el cual la combustión perdura, así como el trayecto de quemadura y se las compara con una probeta sin tratar.

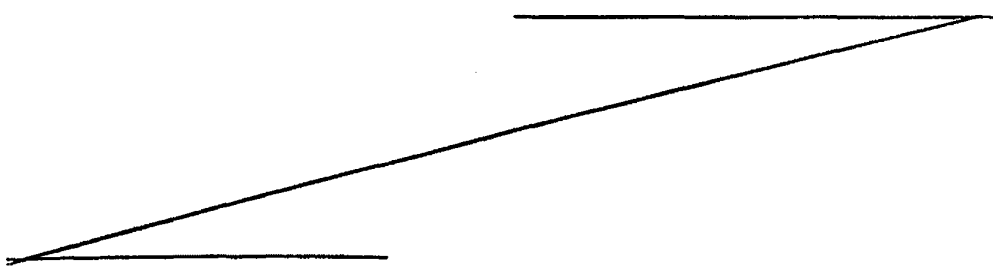


Se repite el mismo proceso arriba indicado, pero empleando una mezcla de trióxido de antimonio y un compuesto de fórmula I, por ejemplo



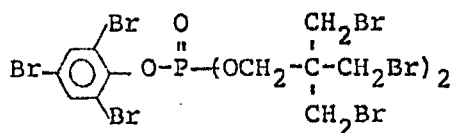
5 en una proporción en peso de 1:2, y añadiendo la mezcla resultante a polipropileno en una proporción en peso de 6:100 y luego extrusio-
nándola a una lámina. La lámina resultante puede ensayarse respecto
a su ignifugación de acuerdo con el método arriba descrito.

10 La invención queda descrita más detalladamente en los Ejem-
plos siguientes, en los cuales las temperaturas se dan en grados cen-
tígrados y los porcentos se entienden en peso.



E J E M P L O 1

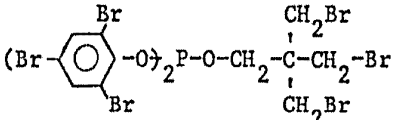
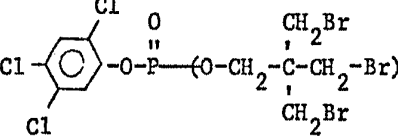
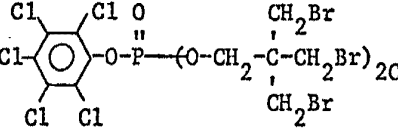
45 partes de diclorofosfato de tribromofenilo y 65 partes de 2,2-bis-bromometil-3-bromopropanol se disuelven en 140 partes de tetrahydrofurano absoluto. A continuación se añaden por gotas, a 10° -
 5 20°C, 16 partes de piridina. La mezcla se agita a temperatura ambiente por espacio de 2 horas y media, tiempo después del cual se viene a separar un precipitado. Después de calentarla a 50°C, la mezcla se agita durante 40 horas. A continuación se enfría, la sustancia sólida se separa por filtración y el filtrado se concentra por evapora-
 10 ción. Se obtiene un aceite viscoso, al cual se le añaden, con agitación, 200 partes de éter. Se obtiene un sólido blanco que se recristaliza de acetona. P.F. 116° - 118°C. El compuesto obtenido corresponde a la fórmula



<u>Análisis:</u>	C	H	Br	P
15 <u>Calculado</u>	18,7	1,8	70,2	3,0
Hallado	19,3	2,1	69,0	3,2

Los compuestos indicados en la Tabla 1 siguiente fueron obtenidos de acuerdo con el proceso indicado en el Ejemplo 1.

T A B L A 1

Ejemplo	Estructura	Microanálisis																				
2	 $(\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})-\text{O})_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\overset{\text{CH}_2\text{Br}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{Br}$	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>C</i></td> <td style="text-align: center;"><i>H</i></td> <td style="text-align: center;"><i>P</i></td> <td style="text-align: center;"><i>Br</i></td> </tr> <tr> <td>Calc.</td> <td style="text-align: center;">19,8</td> <td style="text-align: center;">1,2</td> <td style="text-align: center;">3,0</td> <td style="text-align: center;">69,8</td> </tr> <tr> <td>Hall.</td> <td style="text-align: center;">20,2</td> <td style="text-align: center;">1,2</td> <td style="text-align: center;">3,3</td> <td style="text-align: center;">69,6</td> </tr> </table>		<i>C</i>	<i>H</i>	<i>P</i>	<i>Br</i>	Calc.	19,8	1,2	3,0	69,8	Hall.	20,2	1,2	3,3	69,6					
	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>P</i>	<i>Br</i>																		
Calc.	19,8	1,2	3,0	69,8																		
Hall.	20,2	1,2	3,3	69,6																		
3	 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3-\text{O}-\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\overset{\text{CH}_2\text{Br}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{Br}$	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>C</i></td> <td style="text-align: center;"><i>H</i></td> <td style="text-align: center;"><i>P</i></td> <td style="text-align: center;"><i>Br</i></td> </tr> <tr> <td>Calc.</td> <td style="text-align: center;">21,5</td> <td style="text-align: center;">2,0</td> <td style="text-align: center;">3,5</td> <td style="text-align: center;">53,9</td> </tr> <tr> <td>Hall.</td> <td style="text-align: center;">21,4</td> <td style="text-align: center;">2,0</td> <td style="text-align: center;">3,6</td> <td style="text-align: center;">53,7</td> </tr> </table>		<i>C</i>	<i>H</i>	<i>P</i>	<i>Br</i>	Calc.	21,5	2,0	3,5	53,9	Hall.	21,4	2,0	3,6	53,7					
	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>P</i>	<i>Br</i>																		
Calc.	21,5	2,0	3,5	53,9																		
Hall.	21,4	2,0	3,6	53,7																		
4	 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}(\text{Cl})_5-\text{O}-\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\overset{\text{CH}_2\text{Br}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{Br} \cdot 2\text{Cl}$	<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>C</i></td> <td style="text-align: center;"><i>H</i></td> <td style="text-align: center;"><i>P</i></td> <td style="text-align: center;"><i>Br</i></td> </tr> <tr> <td>Calc.</td> <td style="text-align: center;">20,0</td> <td style="text-align: center;">1,7</td> <td style="text-align: center;">3,2</td> <td style="text-align: center;">50,0</td> </tr> <tr> <td>Hall.</td> <td style="text-align: center;">20,5</td> <td style="text-align: center;">1,8</td> <td style="text-align: center;">3,3</td> <td style="text-align: center;">49,5</td> </tr> <tr> <td>Calc.</td> <td style="text-align: center;">18,5</td> <td style="text-align: center;">Hall.</td> <td style="text-align: center;">18,2</td> <td></td> </tr> </table>		<i>C</i>	<i>H</i>	<i>P</i>	<i>Br</i>	Calc.	20,0	1,7	3,2	50,0	Hall.	20,5	1,8	3,3	49,5	Calc.	18,5	Hall.	18,2	
	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>P</i>	<i>Br</i>																		
Calc.	20,0	1,7	3,2	50,0																		
Hall.	20,5	1,8	3,3	49,5																		
Calc.	18,5	Hall.	18,2																			

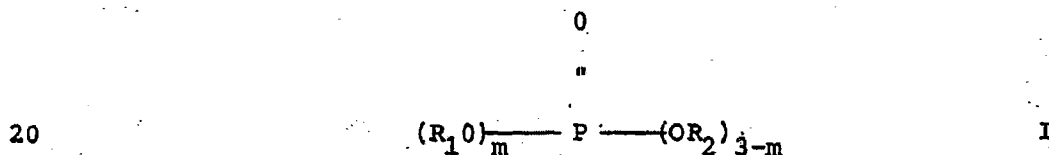
N O T A .-

5 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 n° 1773/73, de fecha de 7 de febrero de 1.973, 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 PRODUCCION DE ESTERES DEL ACIDO FOSFORICO; caracterizándose por lo siguiente:

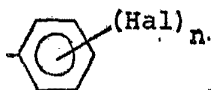
10

15

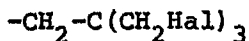
1.- Procedimiento para la producción de ésteres del ácido fosfórico, de fórmula I,



en la que R_1 significa un radical



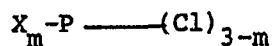
25 en el que Hal significa cloro o bromo, y n significa un número entero 3, 4 ó 5, R_2 significa un radical



en el que Hal es tal como definida más arriba, y m significa un número entero 1 ó 2, caracterizado porque se condensa un compuesto de fórmula II,

O

"



II

5 en la que X significa un radical R₁O- ó R₂O- en donde R₁ y R₂ son tales como definidas más arriba, y m es tal como definida más arriba, con un compuesto de fórmula III,



III

en la que X es tal como definida más arriba.

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

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 MAR. 1976
SANDOZ, A.G.

L. GOMEZ ACEBO Y MOVES
p. p. Firmado: L. Góme Acebo

