



ES	11	NUMERO	AI
	21	424017	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07F		

54	TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESTERES DEL ACIDO FOSFORICO.	

71	SOLICITANTE (S)
SANDOZ A.G., entidad suiza.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
Basilea, Suiza.	

72	INVENTOR (ES)

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET	

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3471

3700/RA/PH

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESTERES DEL  
ACIDO FOSFORICO.

=====

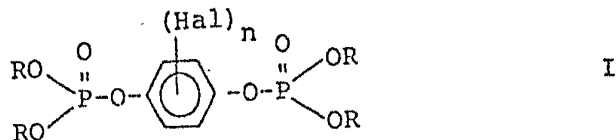
*Solicitante:* SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,  
Suiza.

=====

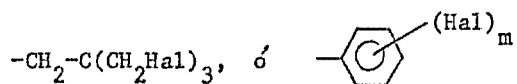
La presente invención se refiere a un procedimiento, denominado más adelante variante a), para preparar ésteres del ácido fosfórico que tienen propiedades retardadoras de la ignifugación.

5

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



en la que las R significan, cada una independientemente, un radical de fórmula



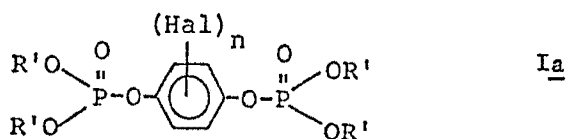
cada Hal significa, independientemente, cloro o bromo.

n significa cero o un número entero 1, 2, 3 ó 4,

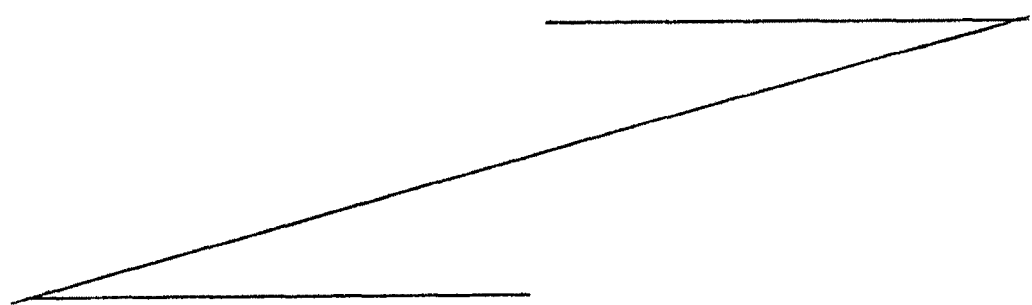
5 m significa un número entero 1, 2, 3, 4 ó 5

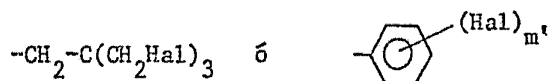
y la molécula contiene 8 átomos de bromo como mínimo.

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



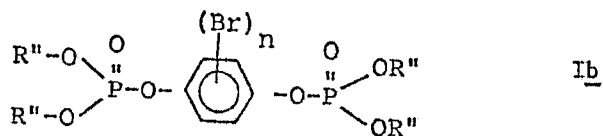
10 en la que las R' significan, cada una independientemente, un radical de fórmula



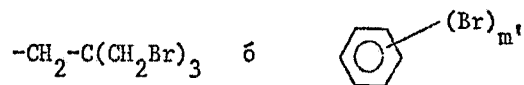


$m'$  significa un número entero 2, 3, 4 ó 5,  
 Hal y  $n$  son tales como definidas más arriba, y  
 la molécula contiene 8 átomos de bromo como mí-  
 nimo.

5 Otro grupo preferido de compuestos de fórmula I son los  
 compuestos que corresponden a la fórmula Ib,

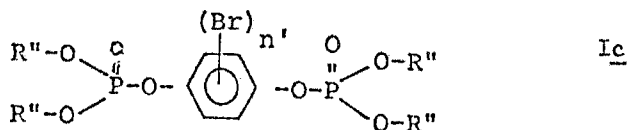


en la que las  $\text{R}''$  significan, cada una independientemente, un ra-  
 dical de fórmula



y  $n$  y  $m'$  son tales como definidas más arriba.

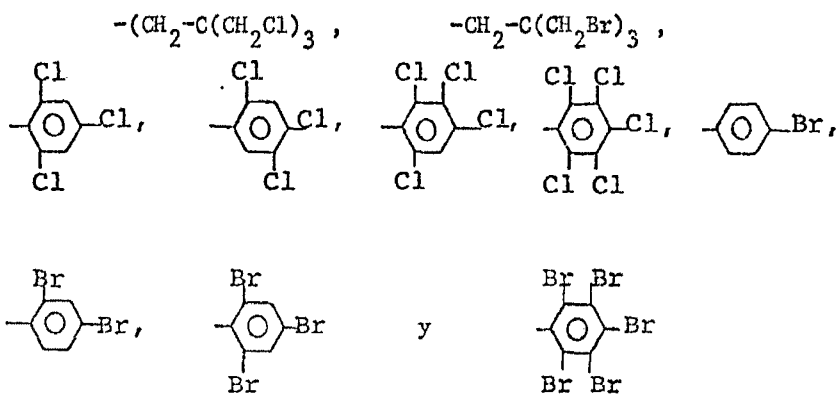
10 Un ulterior grupo preferido de compuestos de fórmula I son  
 los compuestos que corresponden a la fórmula Ic,



en la que  $n'$  significa cero o el número entero 4, y

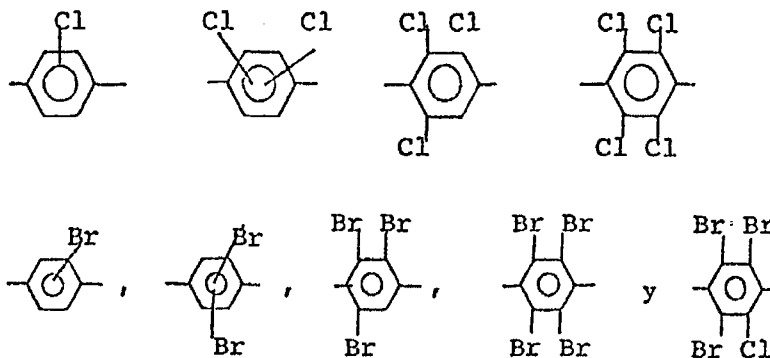
$R''$  es tal como definida más arriba.

Los significados preferidos para el símbolo R son los radicales siguientes:

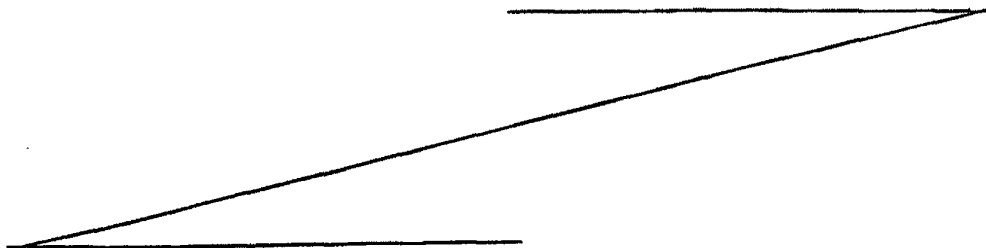


5 Los significados particularmente preferidos para R son  $-CH_2C(CH_2Br)_3$  y fenilo sustituido por tri-, tetra- o penta-bromo.

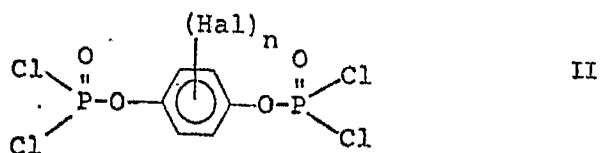
Quando el núcleo fenilénico central está sustituido por halógeno, como ejemplos entran en consideración los siguientes:



10 La presente invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de un compuesto de fórmula I, el que se caracteriza por el hecho de que



a) se condensa un compuesto de fórmula II,

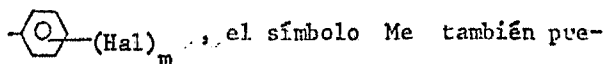


en la que n es tal como definida más arriba,  
con un compuesto de fórmula III,



en la que Me significa hidrógeno y, cuando R significa

5



de ser un ion de metal alcalino, y

R y m son tales como definidas más arriba,

preferiblemente en una proporción molar de 1:4, respectivamente,

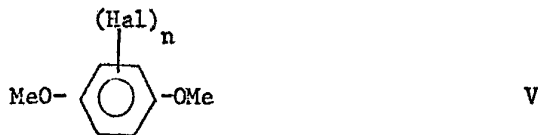
o b) se condensa un compuesto de fórmula IV,



10

en la que R y Hal son tales como definidas más arriba,

con un compuesto de fórmula V,

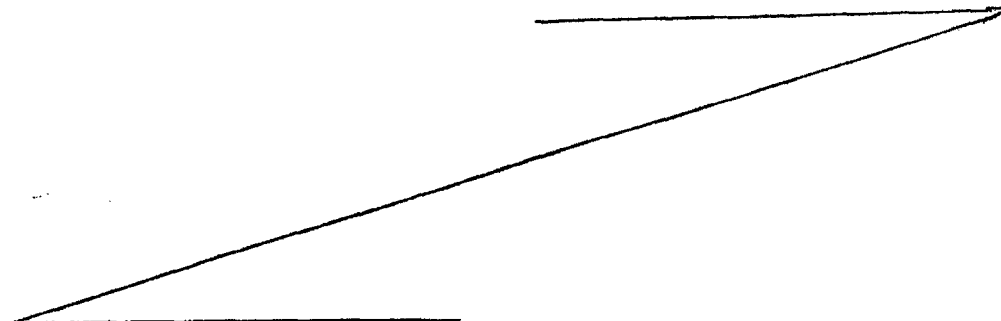


en la que Me significa hidrógeno o un ion de metal alcalino, y

R, Hal y n son tales como definidas más arriba,

preferiblemente en una proporción molar de 2:1, respectivamente.

5 Las condiciones de reacción de los dos procesos según la variante a) y la variante b) no presentan dificultades. Cuando Me significa hidrógeno, los procesos según ambas variantes a) y b) se efectúan preferiblemente en presencia de un agente aceptor de ácidos, tal como una amina terciaria, por ejemplo piridina, una trialkil-amina, tal como trietilamina, dialquil-anilinas, o sales de bases fuertes y de ácido débiles, tales como acetato de sodio o carbonatos alcalinos y bicarbonatos alcalinos, tales como las sales sódicas de los mismos. Conviene efectuar las reacciones en presencia de disolventes orgánicos inertes, por ejemplo benceno, tolueno, xileno, cimeno, éter difenílico, tetrahidrofurano, dioxano, tricloroetileno, clorobenceno. 10 Conviene iniciar las reacciones a temperatura ambiente y terminarlás a temperaturas comprendidas entre 50° y 140°C. Se emplean preferiblemente disolventes que tienen un punto de ebullición entre 50° y 140°C. Cuando Me significa un ion de metal alcalino, se utilizan preferi- 15 blemente disolventes libres de halógeno a temperaturas situadas entre 50° y 140°C; en este caso se prefiere asimismo iniciar la reacción a temperatura ambiente. En el caso de que Me significa un metal alcalino, el empleo de un agente aceptor de ácido no lleva a una ventaja considerable. 20



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

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 materias orgánicas inflamables, mediante un método que consiste en tratar la citada materia orgánica con un compuesto que corresponde a la fórmula I.

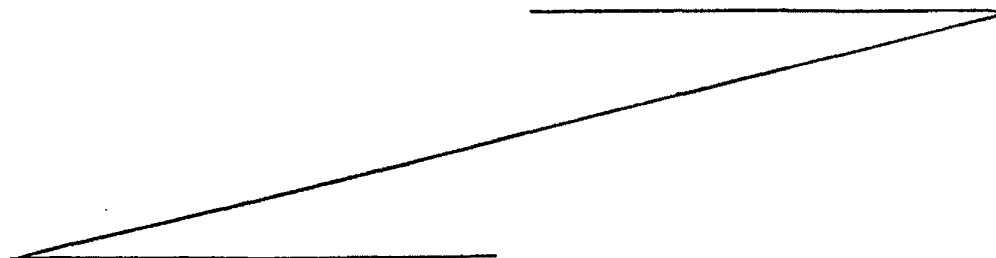
Dicho tratamiento consiste bien en incorporar el compuesto en la masa de la materia orgánica, bien en revestir ésta con el compuesto, de manera en sí conocida.

El término "ignifugación" significa, en este caso, una reducción, y no necesariamente la eliminación completa, de la inflamabilidad de la materia orgánica.

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

De acuerdo con una variante del método de la invención, se distribuye uniformemente el compuesto en la masa de la materia orgánica, mezclando mecánicamente, por ejemplo en un amasador, el compuesto de fórmula I con la materia orgánica, siendo dicha materia orgánica por ejemplo en forma de granulado o en forma de fusión. Dicho método es particularmente adecuado para las fusiones de polímeros, por ejemplo de polialquilenos y poliésteres.

De acuerdo con otra variante del método de la invención, se distribuye el compuesto en la masa de la materia orgánica polimé-

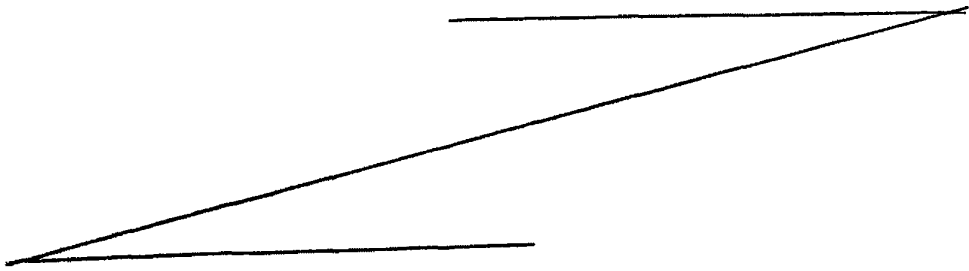


rica, inflamable, mediante incorporación de dicho compuesto en el monómero o en el prepolímero en la etapa anterior a la producción del polímero, y luego se efectúa el proceso de poli-adición, polimerización o poli-condensación. Este método es particularmente adecuado para ciertas materias orgánicas poliméricas, tales como los poliuretanos.

Después de haber tratado la materia orgánica, inflamable, de acuerdo con el método de la presente invención, dicha materia orgánica puede elaborarse en su forma final, 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 estabilidad particularmente alta al calor. Debido a estas propiedades, los compuestos son particularmente adecuados para el tratamiento de la masa de polímeros fundidos, tales como masas de polipropileno y de poliésteres destinadas a ser moldeadas por inyección o hiladas, a temperaturas elevadas que pueden llegar hasta los 300°C; por lo general, un tratamiento a temperaturas tan altas es difícil o incluso imposible con los triésteres del ácido fosfórico conocidos que contienen halógeno.

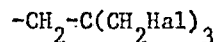
La cantidad de compuestos de fórmula I necesaria para conferir a una materia orgánica calidades de no-inflamabilidad satisfactorias varía dentro de amplios límites, dependiendo del tipo de tratamiento, el compuesto empleado, la naturaleza de la materia orgánica, así como de las propiedades requeridas para la materia orgánica



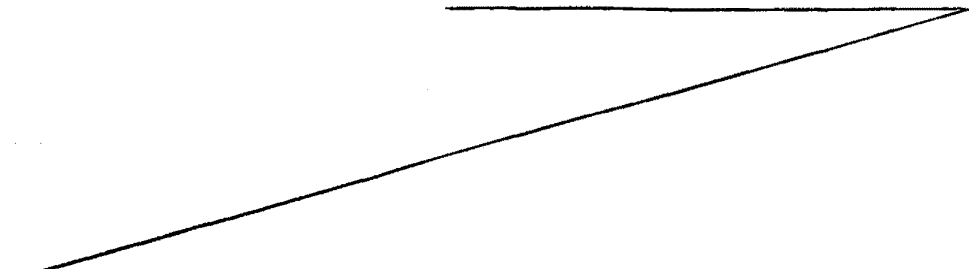
a tratar. Sin embargo, se obtienen buenos resultados cuando se utiliza aproximadamente entre un 1 y un 40%, preferiblemente entre un 2 y un 10%, y en especial entre un 3 y un 6% en peso de compuesto de fórmula I con respecto a la materia orgánica a estabilizar.

5                   Entre las materias orgánicas inflamables para las cuales el tratamiento está indicado son, por ejemplo los polialquilenos, por ejemplo polietileno y polipropileno, los poliésteres, el poli-  
metacrilato de metilo, los óxidos de polifenileno, los poliuretanos, el poliestireno, las poliamidas, tales como el nylon, el óxido de  
10 polipropileno, el poliacrilonitrilo y los copolímeros, tales como el terpolímero acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), el terpolímero éster acrílico/estireno/acrilonitrilo, el copolímero estireno/acrilonitrilo y el copolímero estireno/butadieno.

15                   Por lo general, se puede mejorar sinérgicamente el efecto retardador de la inflamabilidad de los compuestos de fórmula I mediante adición de una cantidad sinérgica de un trióxido de antimonio, particularmente cuando en la fórmula I R significa un radical de fórmula



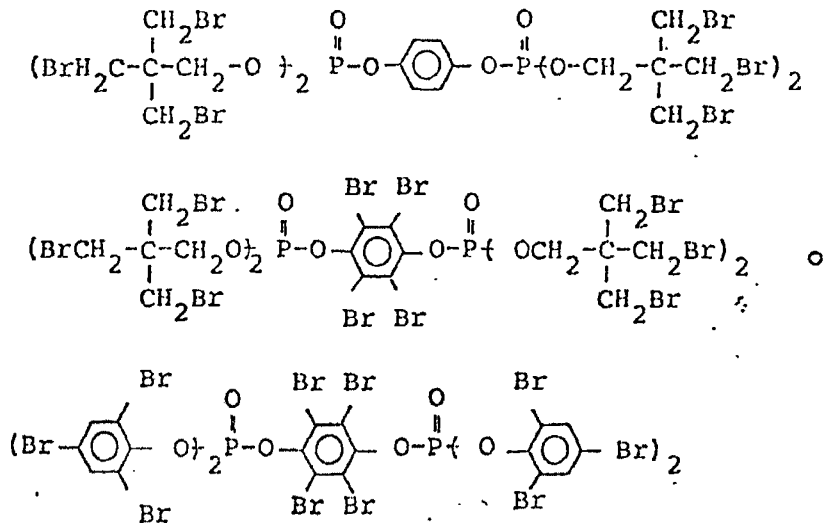
20                   en la que Hal es tal como definida más arriba, en especial para la ignifugación de polipropileno. Una cantidad sinérgica de trióxido de antimonio es, por ejemplo, una cantidad entre un 25 y un 100%, preferiblemente entre un 40 y un 60%, por ejemplo un 50% de la cantidad del compuesto de fórmula I.



Se ha determinado la acción ignífuga de los compuestos en una materia orgánica inflamable de modo siguiente:

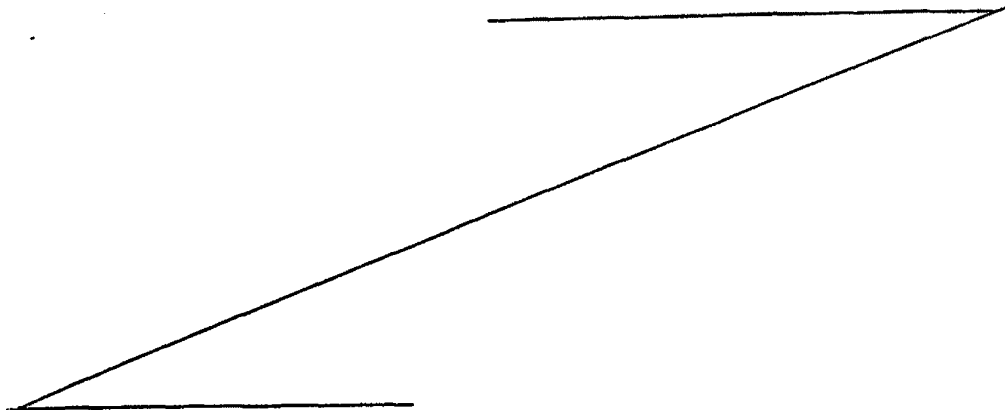
EJEMPLO DE APLICACION 1:

Se mezcla íntimamente 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 la estira a una piel. La piel resultante se extrusiona en láminas de 1 mm de espesor.

10 Se caracteriza el grado de ignifugación de la materia orgánica así tratada por el "limiting oxygen index" [Fenimore y Martin,

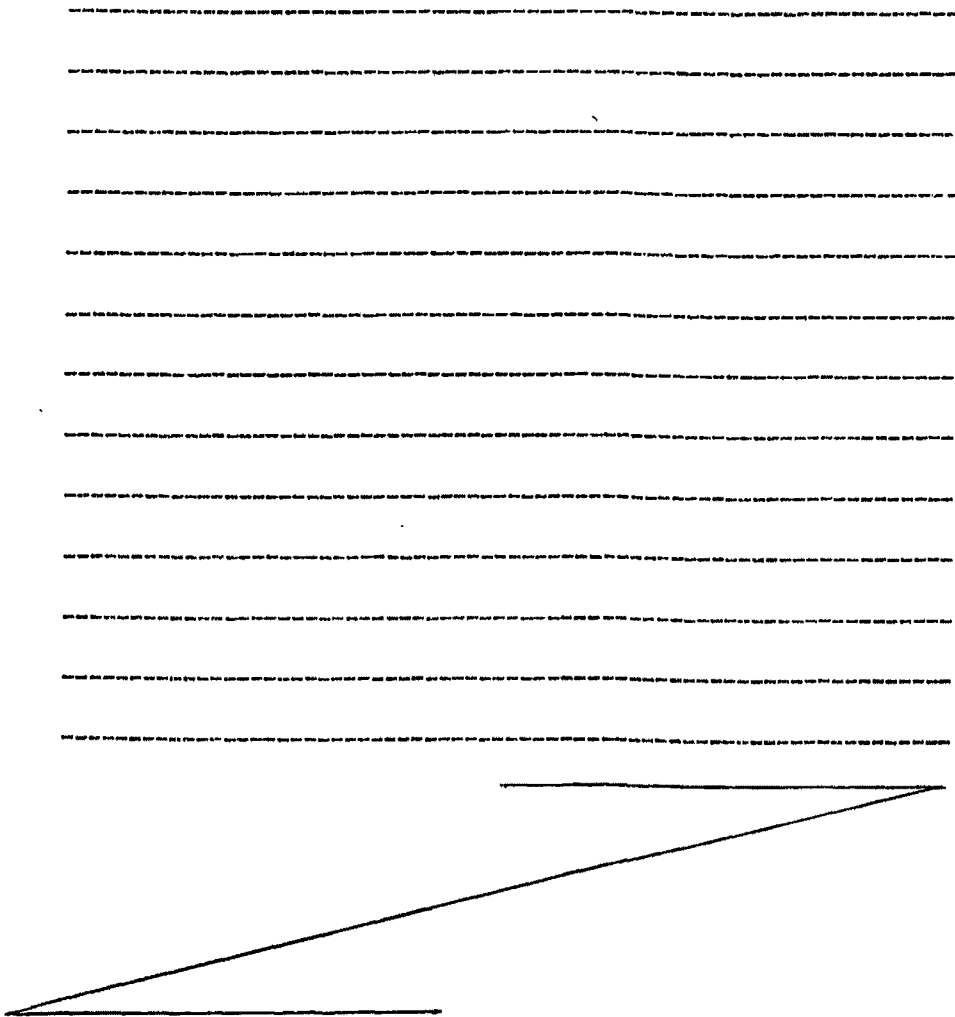




se funde junto con trióxido de antimonio en una proporción en peso de 2:1, respectivamente, y 4 partes de la mezcla resultante se mezclan con 100 partes en peso de polvo de polipropileno. Se amasa la mezcla resultante en un molino de tres rodillos y luego se la estira a una piel. La piel resultante se extrusiona en láminas de 1 mm de espesor.

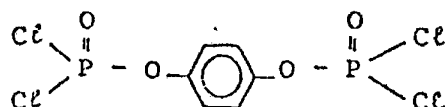
El grado de ignífugación es determinado de acuerdo con el ensayo German Flammability test DIN 53,438, descrito en el Ejemplo de aplicación 1.

La invención queda descrita más detalladamente en los Ejemplos siguientes, en los que las temperaturas se dan en grados centígrados y los porcentos se entienden en peso.

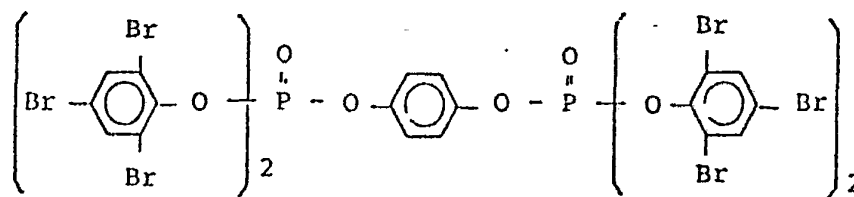


E J E M P L O 1

Se disuelven 8,36 partes del compuesto de fórmula



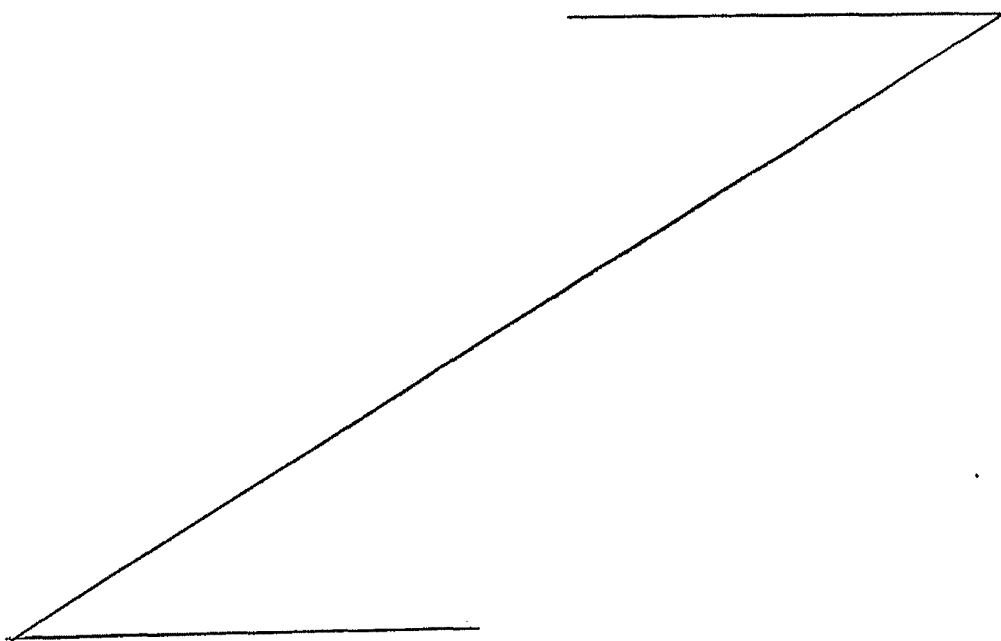
5 en 88 partes de tetrahidrofurano, en una atmósfera de nitrógeno. A la solución se añaden por gotas, a temperatura ambiente, en el transcurso de 15 minutos y con agitación, 35,1 partes de 2,4,6-tribromofenolato de sodio en 166 partes de tetrahidrofurano. A continuación se deja reaccionar la solución durante 20 horas. Seguidamente se vierte la mezcla en 2.500 partes de agua, el precipitado se separa por filtración y se lava con 178 partes de acetona. Después de la recrystalización de tetracloruro de carbono, se procede al aislamiento del producto sólido blanco. El producto corresponde a la fórmula



Los compuestos indicados en la Tabla más adelante pueden ser obtenidos de manera análoga, empleando el fenolato alcalino o el alcohol en presencia de un agente aceptor de ácido apropiados.

T A B L A

Ejemplo Nr.	Estructura
2	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{Br} \\    \\  (\text{BrH}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O})_2 \\    \\  \text{CH}_2\text{Br}  \end{array}  \text{P}(\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{O})_2-\begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{Br} \\    \\  \text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{Br} \\    \\  \text{CH}_2\text{Br}  \end{array}  $
3	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{Br} \\    \\  (\text{BrCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{O})_2 \\    \\  \text{CH}_2\text{Br}  \end{array}  \text{P}(\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_4-\text{P}(\text{O})_2-\begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{Br} \\    \\  \text{OCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{Br} \\    \\  \text{CH}_2\text{Br}  \end{array}  $
4	$  (\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})_3-\text{O})_2\text{P}(\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_4-\text{P}(\text{O})_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})_3-\text{Br}  $

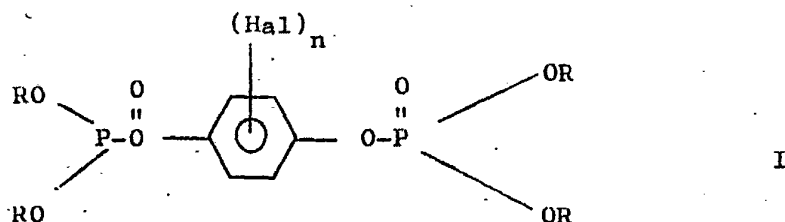


5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

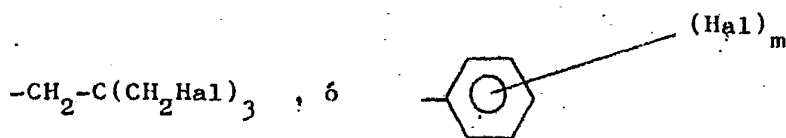
REIVINDICACIONES

=====

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



10 en donde los símbolos R significan, cada uno independientemente, un radical de fórmula



15 cada Hal significa, independientemente, cloro o bromo, n significa cero o un número entero 1, 2, 3, 4 ; m significa un número entero 1, 2, 3, 4 ó 5 y la molécula contiene 8 átomos de bromo como mínimo; caracterizado por



