

538

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES MIXTAS DE ESTERES FOSFORICOS HALOGENADOS", a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

Ex. 107F // 108K; 108G

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a ésteres fosfóricos halogenados y a compuestos ignifugos para materiales poliméricos en general y, en particular, para poliuretanos y poliésteres, a base de dichos ésteres fosfóricos halogenados,

5.

Sabido es que para mejorar la resistencia a la combustión de materiales poliméricos en general se recorre al empleo de aditivos ignifugos, o sea sustancias capaces de proporcionar incombustibilidad, autoextinción o, como quiera que sea, capaces de reducir la velocidad de combustión de los materiales poliméricos, a los que se adicionan.

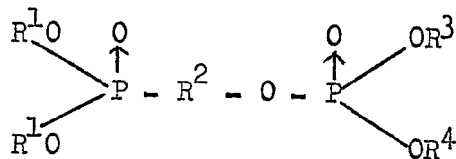
10.

Desde hace tiempo se han propuesto ya diversos ésteres fosfóricos halogenados para ser utilizados en calidad de aditivos ignifugos para materiales poliméricos de diversos tipos, en los que se encuentran, en particular, los poliésteres y los poliuretanos. Sin embargo, debe destacarse que los poliuretanos a los que se han adicionado algunos de estos ésteres fosfóricos halogenados conocidos, si bien exhiben buenas características de resistencia a la combustión, pueden estar sujetos, en ciertas ocasiones, después del envejecimiento, a fenómenos de degradación mecánica y térmica, que perjudiquen seriamente la utilización práctica de dichos poliuretanos.

Además, algunos de los ésteres fosfóricos halogenados de tipo conocido tienen cierta tendencia a migrar hacia el exterior del material al que han sido incorporados y luego a volatilizarse de éste, por lo que sus características de permanencia no son completamente satisfactorias.

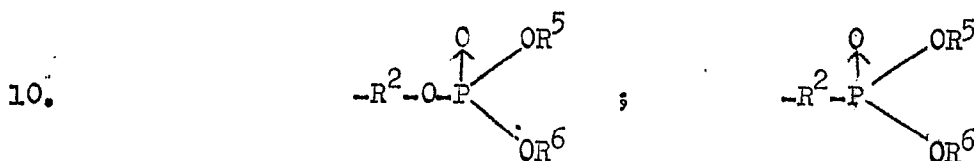
Así pues, un objeto de este invento consiste en proporcionar ésteres fosfóricos halogenados aptos para ser utilizados como aditivos ignifugos para diversos tipos de polímeros y libres de los inconvenientes antes referidos.

Estos y todavía otros objetos se obtienen con ésteres fosfóricos halogenados que, según el presente invento, están constituidos por dos o más compuestos que tienen la fórmula general (I):



en la que

5. R^1 es un radical alquílico de C_1-C_3 , o un radical del tipo R^2X tal como se define más adelante, R^2 es un radical alquilénico de C_2-C_3 y, por último, R^3 y R^4 , iguales o diferentes entre sí, son radicales del tipo: $-R^2-X$, en donde X es hidrógeno o un halógeno, tal como cloro o bromo; grupos:



en donde R^5 y R^6 , iguales o diferentes entre sí, pueden ser grupos R^1 , $-R^2X$, o grupos:



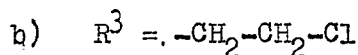
20. obteniéndose estos compuestos de la fórmula (1) mediante reacción entre $P(\text{OR}^1)_3$ (trialquilfosfito) y $\text{PO}(\text{R}^2\text{X})_3$ (tris(haloalquil)fosfato), en donde, en el caso presente, X es un halógeno tal como cloro y bromo, y conteniendo de 2 a 6 átomos de fósforo y de 0 a 3 átomos de halógeno por cada molécula.

25. Para este invento son particularmente aptas las mezclas de ésteres fosfóricos halogenados formados por la reacción entre trietilfosfito y tris(beta-cloroetil)fosfato, que están constituidas esencialmente por dos

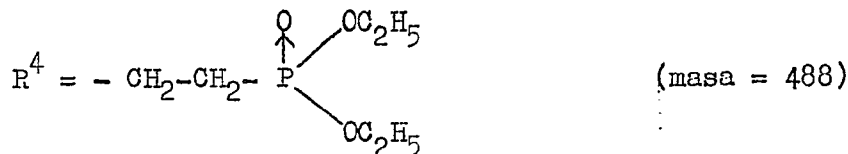
o más compuestos que tienen la fórmula general (I) antes expuesta, en donde si bien R^1 es siempre $-\text{C}_2\text{H}_5$ y $R^2 = -\text{C}_2\text{H}_4-$, X , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son diferentes en cada caso.

Más particularmente, los componentes principales

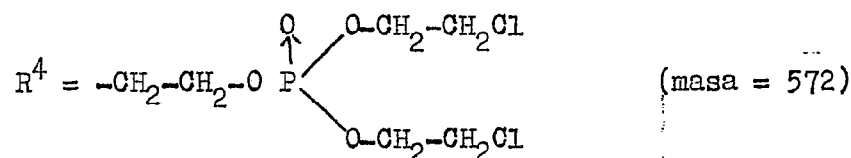
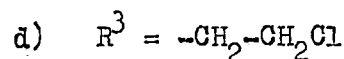
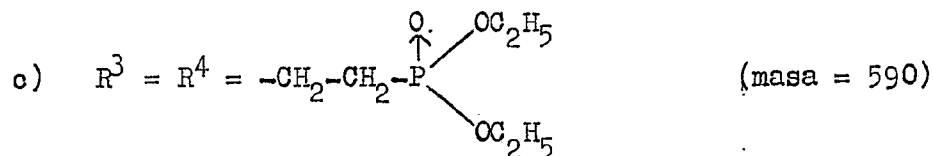
5. de dichas mezclas, con referencia a la fórmula (I) antes indicada, son los siguientes:



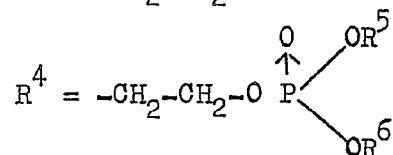
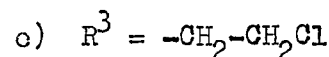
10.



15.

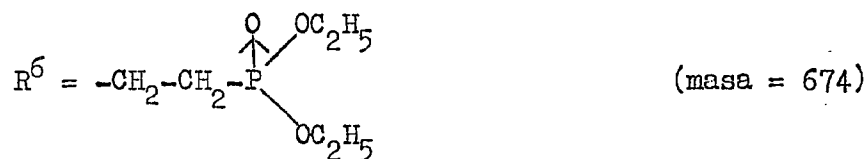


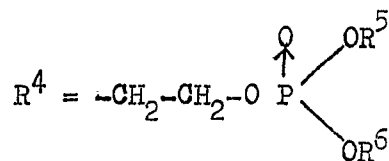
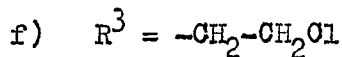
20.



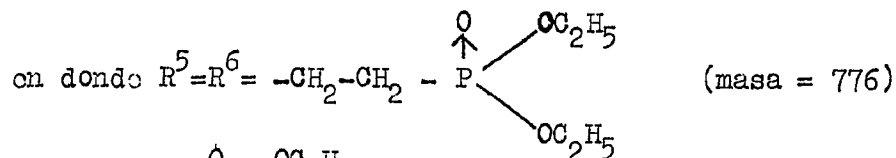
on donde $R^5 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$

25.

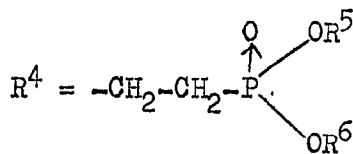
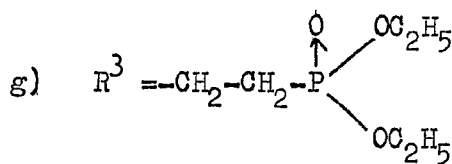




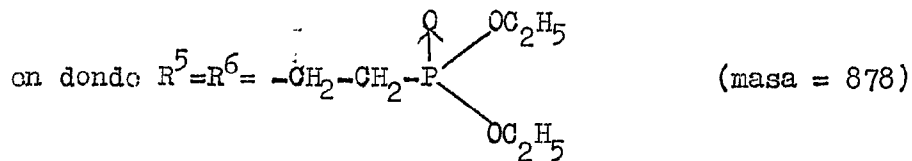
5.



10.



15.



20.

25.

La relación entre los diversos componentes de la mezcla de ésteres fosfóricos halogenados según el presente invento depende, evidentemente, de la relación molar de los reactivos de partida, por lo general tris-(haloalquil)fosfatos y trialquilfosfitos y más particularmente tris(beta-cloro-otil)fosfatos y trietilfosfito, on el sentido de que, si bien se obtiene siempre un producto con una composición cualitativa sustancialmente idéntica, existen ciertas variaciones en las relaciones cuantitativas

entre los diversos ésteres fosfóricos halogenados que constituyen la mezcla reaccional.

5. Se ha comprobado que los ésteres fosfóricos halogenados según este invento pueden utilizarse con éxito como aditivos ignífugos para diversos materiales poliméricos.

10. Los ésteres fosfóricos halogenados según el presente invento son particularmente apropiados para utilizarse como aditivos ignífugos para poliésteres para poliuretanos expandidos en general y para los flexibles en particular.

15. En efecto, se ha comprobado que los poliuretanos expandidos flexibles mezclados con ésteres fosfóricos halogenados según este invento, en una cantidad comprendida entre 1 y 25 partes por 100 partes en peso, sometidos a pruebas de combustión según el método ASTM D 1692/68, resultan autoextinguentes o se caracterizan por una baja velocidad de combustión, en ciertos casos inferior al 50% con respecto a los poliuretanos que no contienen aditivos ignífugos.

20. Además, los poliuretanos expandidos flexibles provistos con los ésteres fosfóricos según este invento, aún cuando se someten a envejecimiento según el método ASTM D 2406/68 antes de la combustión, se caracterizan por una buena resistencia a la inflamación y no están sujetos a fenómenos de degradación térmica o mecánica, a diferencia de los poliuretanos expandidos que incorporan algunos de los agentes ignífugos conocidos a base de ésteres fosfóricos halogenados de tipo distinto al previsto

25.

en el presente invento.

Además, las mezclas de ésteres fosfóricos según el presente invento exhiben excelentes características de permanencia en comparación también con los poliuretanos expandidos flexibles.

5.

Los ésteres fosfóricos halogenados de conformidad con este invento pueden utilizarse ventajosamente en mezcla con otros aditivos ignífugos para polímeros (en particular para poliésteres y para poliuretanos), especialmente con aditivos que contienen bromo o cloro.

10.

Los ésteres fosfóricos halogenados del presente invento son particularmente apropiados para utilizarse en calidad de aditivos ignífugos para poliuretanos expandidos flexibles, preparados según los métodos convencionales a

15.

partir de polioles, isocianatos y otros componentes de un tipo bien conocidos por los expertos en el arte.

Un grupo particularmente apropiados de materiales poliméricos está constituido por poliuretano expandidos flexibles preparados a partir de:

20.

- poliéteres obtenidos de óxido de etileno y/o óxido de propileno, hechos reaccionar con glicerina, propandiol, trimetilolpropano, sorbitol y otros compuestos de polihidroxilo, con un número de OH comprendido entre 20 y 700, de preferencia entre 30 y 60, una funcionalidad comprendida entre 2 y 6, de preferencia 2 ó 3, y un peso molecular comprendido entre 200 y 8000, de preferencia entre 3000 y 6000, de cadena lineal y/o ramificada; o

25.

- poliésteres de ácido adípico, sebácico, linoléico dime-

- rizado y glicoles, tales como 1,2-etilenglicol-1,4-butan-
diol, 1,6-hexandiol, dietilenglicol y/o glicerina, trime-
tilpropano, 1,2,6-hexantriol, 1,2,4-butantriol y simila-
res, con un número de OH comprendido entre 20 y 700, de
5. preferencia entre 20 y 60, y un valor de acidez infe-
rior a 5; un producto particularmente apropiado es el
adipato de polidietilenglicol con un número de OH
comprendido entre 35 y 45 y un peso molecular compren-
dido entre 1000 y 3000, e
10. - isocianatos orgánicos tales como toluendiisocianato
(TDI), difenilmetan-diisocianato puro o bruto (MDI)
y otros compuestos similares; un producto particular-
mente apropiado está constituido por una mezcla de
2,4-toluen-diisocianato con una cantidad menor de
15. 2,6-toluen-diisocianato, en presencia de cataliza-
dores - de preferencia aminas y/o compuestos organo-
metálicos - agentes intumescentes - de preferencia
agua y/o cloruro-hidrocarburos - y otros diversos
aditivos tales como agentes tensioactivos, rellenos,
20. modificadores, plastificantes y similares. La relación
equivalente entre isocianatos y total de hidrógenos
activos (índice de isocianato) está comprendida
entre 0,95 y 1,5, de preferencia entre 1 y 1,2; la
relación entre isocianatos y agua varía de 1,1 a 5,
25. de preferencia entre 1,2 y 2, mientras que la relación
entre isocianatos y polirol está comprendida entre 1,1
y 20, de preferencia entre 3 y 10.

Los poliuretanos expandidos flexibles de confor-
midad con este invento exhiben una densidad comprendida

entre 10 y 80, de preferencia entre 15 y 65 kg/m³.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor las características esenciales del presente invento, sin que impliquen limitación del mismo.

5. EJEMPLO 1

Se mezclan 286,6 g de tris(beta-cloroetil)fosfato con 168 g de trietilfosfito; se calienta la mezcla resultante (relación molar = 1:1) a 160°C y se mantiene durante 8 horas a dicha temperatura bajo intensa agitación, en corriente de nitrógeno, necesaria para eliminar mejor los productos volátiles que se generan durante la reacción, al cabo de la cual se obtiene:

10.

- 1) 75,1 g de productos volátiles (componentes principales: cloruro de etilo y dicloroetano simétrico),
- 15. que se condensan en un colector enfriado a -78°C; y
- 2) 367,1 g de productos residuales que quedan en el recipiente de reacción.

Los productos residuales 2) se destilan a 120-125°C y a presión reducida (10⁻² mm de Hg) durante 3 horas.

20.

De este modo se obtiene una fracción destilada (3) y un residuo (4).

Reacción destilada (3)	77,7 g
Residuo (4)	289,4 g.

25.

La fracción (3) contiene, además de otros productos, el trietilfosfito sin reaccionar, mientras que el residuo (4) contiene el producto de la reacción y el tris(beta-cloroetil)fosfato sin reaccionar.

Para eliminar este último compuesto se destila el residuo (4) en una columna molecular (120°C; 10⁻³ mm de Hg; tiempo de contacto = 10 a 15 segundos), obteniéndose así:

5. 5) 93,7 g de una fracción destilada;
6) 193,5 g de un residuo.

El residuo (6) tiene una densidad = 1,34 a 22°C, un índice de refracción = 1,4662 a 20°C, una viscosidad Brookfield = 700 cps a 18°C; con el análisis elemental su composición porcentual resulta la siguiente:

carbono	=	30,4 %	en peso
hidrógeno	=	5,5 %	" "
fósforo	=	17,1 %	" "
cloro	=	13,6 %	" "

15. Con el análisis de RMN el residuo (6) revela las señales y porcentajes protónicos siguientes:

-CH ₃	1,2 ppm	31,73%
-P CH ₂	2,2 ppm	7,19%
-O CH ₂ } -Cl CH ₂ }	4 ppm	61,08%

Referencia: hexametildisiloxano (HMDS).

Una porción del residuo (6) se separa según la técnica de cromatografía de capa delgada y las diversas fracciones así obtenidas se analizan mediante un espectrógrafo de masa.

Para llevar a cabo la separación se utiliza lo siguiente:

- placa de separación: vehículo K GEL HF Mark;
- eluente: mezcla de cloroformo y alcohol etílico (9:1 en volumen)
- detección de compuestos : vapores de yodo y rayos UV.

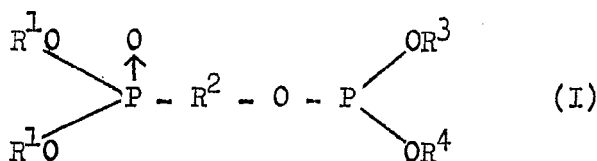
5. Para llevar a cabo el análisis espectrométrico se utiliza lo siguiente:

- instrumento : HITACHI RMU 6 E;
- energía de rayos electrónicos : 70eV;
- análisis : introducción de la muestra en la fuente a 250°C.

10.

Las señales recibidas del espectrómetro de masa revelan que el residuo analizado (6) está constituido, esencialmente, por una mezcla de compuestos que tienen la fórmula general (I):

15.



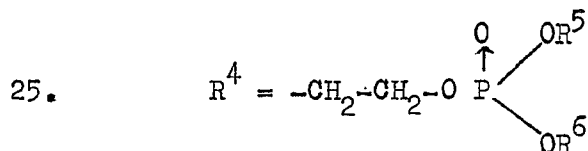
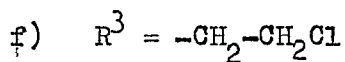
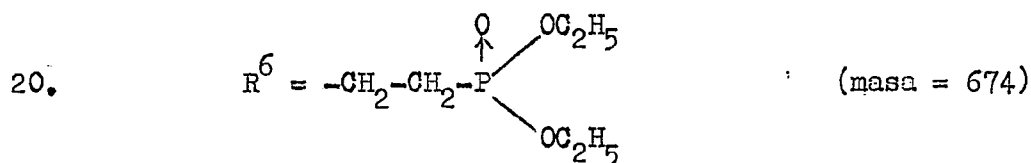
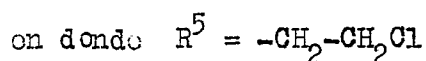
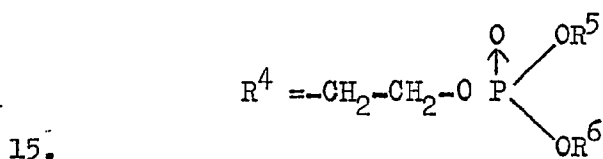
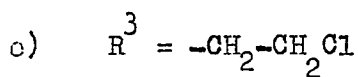
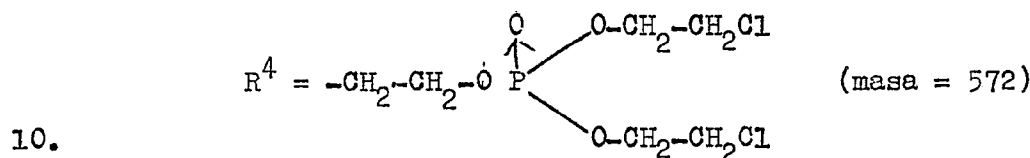
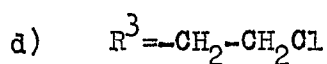
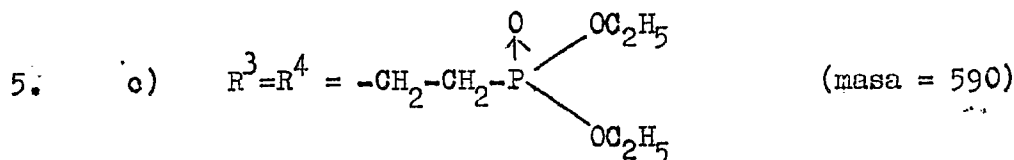
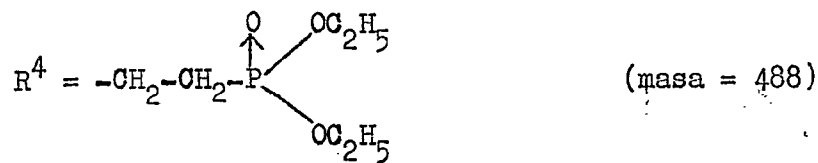
20.

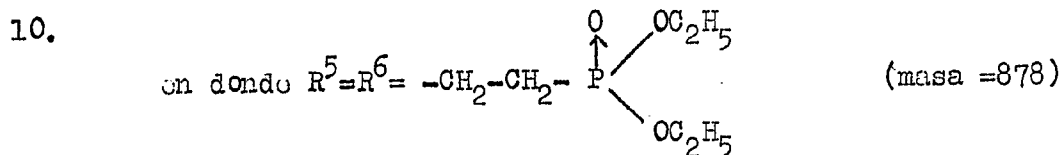
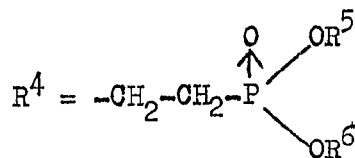
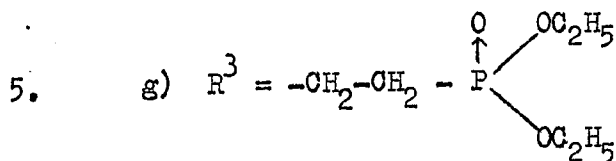
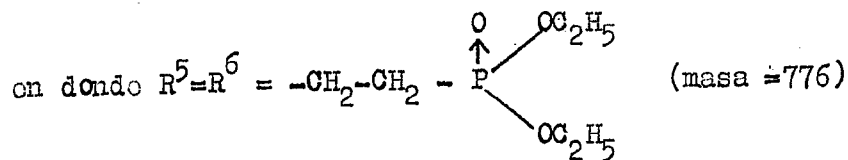
en la que, si bien R^1 es siempre C_2H_5 y R^2 es siempre $-\text{C}_2\text{H}_4-$, el significado de X, R^3 , R^4 , R^5 y R^6 es diferente en cada caso.

Más concretamente, los componentes principales de esta mezcla - con referencia a la fórmula (I) antes expuesta - son los siguientes:

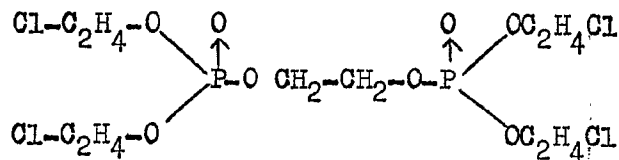
25.

- a) $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ (masa = 386)
- b) $\text{R}^3 = \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$





15. junto con cantidades menores de compuestos no completamente identificados, con masa = 346 y un difosfato que tiene la estructura siguiente:



20. EJEMPLO 2

25. Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se preparan dos mezclas de ésteres fosfóricos halogenados a partir de tris(beta-cloroetil)fosfato y trietilfosfito en una relación molar de 1:3 y 3:1 respectivamente.

Las características químico-físicas de los pro-

ductos finales así obtenidos son las siguientes:

		relación molar	
		1:3	3:1
	densidad a 22°C	1,36	1,38
5.	índice de refracción a 20°C	1,4675	1,4695
	viscosidad Brookfield (cps) a 18°C	580	700
<u>Análisis elemental</u>			
	carbono % en peso	30,9	28,5
	hidrógeno % " "	5,8	4,9
10.	fósforo % " "	16,1	15,4
	cloro % " "	16,4	19,4
<u>Análisis RMN</u>			
	- CH ₃ %	27,42	24,7
	- P-CH ₂ %	8,86	6,22
15.	- O-CH ₂ } %	63,71	69,08
	- CH ₂ Cl }		

EJEMPLO 3

Se utilizan las tres mezclas de ésteres fosfóricos halogenados descritas en los ejemplos precedentes, en calidad de aditivos no reactivos, para impartir características de autoextinción a poliuretanos expandidos flexibles. Para esta finalidad se utiliza la formulación de partida siguiente:

<u>Componente</u>		<u>Partes en peso</u>
25.	polióter-poliol (1)	100
	aditivo ignífugo (2)	cantidades variables
	silicona DC 190 (3)	1,3
	1,4-diazadicyclo(2,2,2)octano al 33% en peso (4)	0,15

	dimetil-otanolamina	0,25
	octoato de estaño	0,25
	agua	4,5
	trifloro-fluorometano	4
5.	toluen-diisocianato (5)	53,6

- (1) Producto conocido en el comercio como Glondion FG 3501, marca de Montedison S.p.A, que tiene un peso molecular de alrededor de 3500 y un número de OH alrededor de 47.
10. (2) La concentración con respecto al polirol y el tipo de aditivo ignifugo se expone en la Tabla I que sigue relativa a las pruebas de combustión según ASTM D 1692/68
- (3) Marca de Dow Corning.
15. (4) Producto conocido en el comercio como "DABCO 33 LV" marca de Houdry Process Corp., USA.
- (5) Producto conocido en el comercio como PEDIMON 80, marca de Montedison S.p.A, constituido por una mezcla del 80% en peso de 2,4-toluen-diisocianato y del 20% en peso de 2,6-toluen-diisocianato.
- 20.

La relación equivalente entre los grupos NCO y el total de hidrógenos activos es igual a 1,05.

El método para la preparación del poliuretano es el siguiente:

25. Se adicionan directamente al polirol-poliéster todos los otros componentes, a excepción del isocianato

y el octoato de estaño.

5. Después de mezclarse durante 30 segundos por medio de un agitador de paletas que gira a 3500 r.p.m. y después de compensar las pérdidas producidas por la evaporación del clorofluorometano, se adiciona octoato de estaño e, inmediatamente después, isocianato.

10. Después de mezclarse durante 4-5 segundos, se vierte todo ello en un molde abierto que tiene las dimensiones siguientes: 20x20x20 cms, forrado completamente con papel revestido con polietileno. Al término del proceso de expansión, después de unos dos minutos, se dispone el molde en una estufa a 110°C y se deja en ésta durante 10 minutos, después de lo cual se deja que se complete el envejecimiento durante una semana antes de ser utilizado. De este modo se obtiene un poliuretano expandido flexible con una densidad de 23 kg/m³.

15. Se corta cierta cantidad del poliuretano así preparado para obtener muestras con las dimensiones siguientes: 15,2 x 5,1 x 1,3 cms (apropiadas para la prueba de combustión según ASTM D 1692/68).

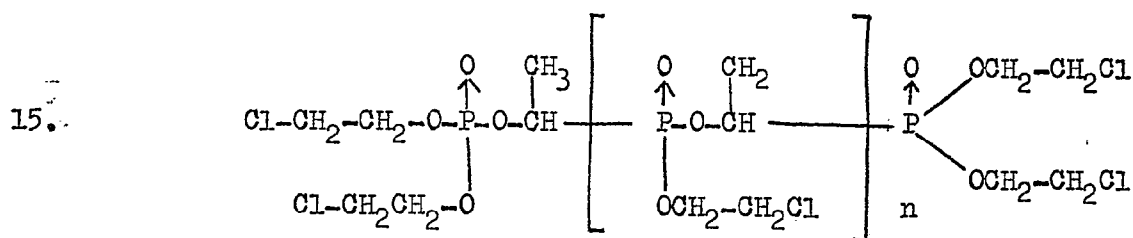
20. La tabla I que sigue muestra los resultados obtenidos de la combustión, según ASTM D 1692, de varias muestras de poliuretano expandido flexible, preparado como se ha indicado antes, e incorporado con compuestos ignífugos (compuestos convencionales y ésteres fosfóricos halogenados según este invento) en diferentes cantidades. Las pruebas de combustión se efectúan sobre muestras no envejecidas y sobre muestras envejecidas en seco según ASTM D 2406/68.

TABLA I

Prueba No	Aditivo		% en peso de cloro en la espuma	% en peso de fosforo en la espuma	Pruebas de combustión según ASTM D 1692/68	Observaciones
	Tipo	Partes en peso con respecto a 100 partes en peso de polioles				
1	-	-	-	-	Vel. com. ca/min. 18±2	* En la columna A el numerador indica el número de muestras que combustión mientras que el denominador indica el número total de muestras sujetas a combustión; por tanto la velocidad de combustión se indica exclusivamente para muestras quemadas por completo.
2(5)	-	-	-	-	Vel. com. ca/min. 18±3	
3	(1)	10	1,22	0,97	Vel. com. ca/min. 12,6	
4	(1)	15	1,77	1,41	Vel. com. ca/min. -	
5	(1)	20	2,29	1,82	Vel. com. ca/min. -	
6	(2)	10	1,04	0,99	Vel. com. ca/min. 12,6	
7	(2)	15	1,51	1,44	Vel. com. ca/min. -	
8	(2)	20	1,95	1,87	Vel. com. ca/min. -	
9	(3)	15	1,24	1,56	Vel. com. ca/min. -	
10(5)	(1)	15	-	-	Vel. com. ca/min. 16,2	
11(5)	(1)	20	-	-	Vel. com. ca/min. -	
12	(4)	15	2,46	1,42	Vel. com. ca/min. -	
13(5)	(4)	15	-	-	Vel. com. ca/min. (6)	

Notas para la Tabla I

5. (1) Mezcla de ésteres fosfóricos halogenados preparados de conformidad con el ejemplo 2 a partir de tris(beta-cloroetil)fosfato y tri-etilfosfito en una relación molar = 3:1.
- (2) Mezcla de ésteres fosfóricos preparada de conformidad con el ejemplo 2, a partir de una relación molar = 1:3.
- (3) Mezcla de ésteres fosfóricos preparada de conformidad con el ejemplo 1 a partir de una relación molar = 1:1.
10. (4) Producto comercialmente conocido, como PHOSGARD C 22 R, de Monsanto Chem. Co., que tiene la fórmula general siguiente:



20. (5) Las pruebas de combustión según ASTM D 1692/68 se llevaron a cabo sobre muestras envejecidas en seco (22 horas a 140°C en una estufa de circulación de aire) según la norma ASTM D 2406/68.
25. (6) En este caso no fue posible llevar a cabo ninguna prueba de combustión debido a que se descompusieron por completo todas las muestras después del envejecimiento en seco.

Los resultados reunidos en la Tabla I indican

la eficacia considerable, como agentes de autoextinción, de los ésteres fosfóricos halogenados de conformidad con este invento.

5. En particular puede apreciarse que los ésteres fosfóricos halogenados de conformidad con el presente invento pueden proporcionar productos con buenas características de autoextinción ya a niveles de 10 phr (pruebas 3 y 6) y productos con excelentes características de autoextinción a niveles de 15 phr (pruebas 4, 5, 7, 8, 10, 9).

15. Por otra parte, a diferencia de cuanto sucede utilizando algunos tipos de ésteres fosfóricos halogenados convencionales, la adición de los ésteres fosfóricos halogenados de conformidad con este invento no produce ningún fenómeno de degradación mecánica (véase, con fines comparativos, las pruebas 12 y 13). Además se ha podido observar que las muestras de poliuretano expandido conteniendo, respectivamente, la mezcla de ésteres fosfóricos halogenados de conformidad con el ejemplo 2 20. (relación molar = 3:1) y tris(beta-cloroetil)fosfato, envejecidas en seco según la norma ASTM 2406, están sujetas a una pérdida de fósforo (en relación a la cantidad inicialmente presente), que es bastante reducida (15%) cuando se trata de productos de conformidad con este invento, mientras que es notablemente superior 25. (84%) cuando se trata de tris(beta-cloroetil)fosfato, un producto del arte que tiene una combustión bastante parecida a la de los productos del presente invento.

Por último debe hacerse constar que los ésteres

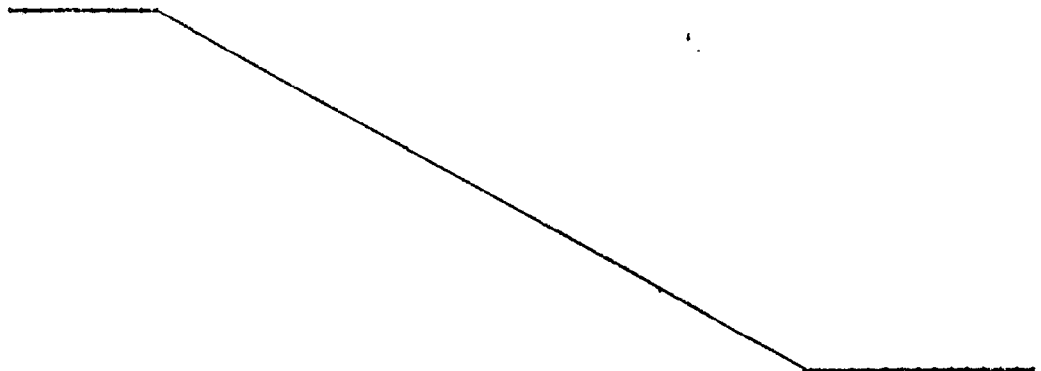
- fosfóricos de conformidad con este invento se caracterizan por valores de viscosidad relativamente bajos; por consiguiente pueden utilizarse sin ninguna dificultad en los aparatos para la fabricación continua de poliuretanos expandidos flexibles e ininflamables.
- 5.

EJEMPLO 4

- La mezcla de ésteres fosfóricos halogenados preparados según el ejemplo 1 se utilizó para mejorar las propiedades de incombustibilidad de un poliéster insaturado a base de ácido cloréndico, anhídrido maleico, propilenglicol y estireno, con un contenido de cloro del 26,6% en peso.
- 10.

- A este respecto, se adicionó al poliéster disuelto en estireno la mezcla de ésteres fosfóricos halogenados del ejemplo 1 y, con fines comparativos, retardadores de combustión convencionales tales como trietilfosfato, tris(beta-cloroetil)fosfato y tris(di-cloropropil)fosfato y se comprobó la resistencia a la combustión de los ésteres insaturados así obtenidos según el método HLT-15 descrito en INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY VOL, 59 N. 5, Mayo de 1967, pág. 114.
- 15.

- Los resultados así obtenidos se resumen en la tabla que sigue
- 20.

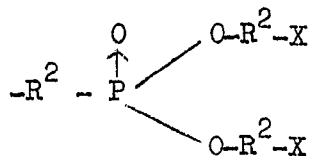


Tipo de aditivo	Cantidad de aditivo en el poliéster			Índice de auto-extinción puntos HLT-15
	Partes % en peso como aditivo	Partes % en peso como fosforo	Partes % en peso como cloro (+)	
Sin aditivo	-	-	-	40
Trietilfosfato	3,5	0,59	-	100
Tris(beta-cloroetil)fosfato	3,4	0,37	1,27(⌘)	84
Tris(dicloroetil)fosfato	1,0	0,07	0,49(⌘)	60
	3,0	0,22	1,48(⌘)	88
Mezcla de ésteres fosfóricos halogenados en el ejemplo 1	1	0,17	0,13(⌘)	92
	2,3	0,39	0,31(⌘)	100
	3,4	0,58	0,45(⌘)	100

(⌘) Esta cifra se refiere exclusivamente al cloro presente en el aditivo y no incluye el que está presente en el poliéster y derivado del ácido cloréndico.

De los datos anteriores resulta evidente la superioridad de los ésteres halogenados del presente invento sobre algunos de los agentes retardadores de la combustión convencionales para poliésteres insaturados.

Más concretamente puede apreciarse que los aditivos según éste invento cuando se utilizan en cantidades de 1% partes en peso pueden proporcionar poliésteres insaturados con propiedades de auto-extinción iguales o aún superiores a los poliésteres que comprenden 3 partes en peso de tris(dicloroetil)fosfato o 3,5 partes en peso de trietilfosfato,



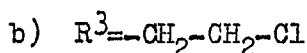
5. los cuales constituyen aditivos ignífugos para polímeros y en especial para poliuretanos, caracterizado porque se hace reaccionar $\text{R}(\text{R}^1)_3$ (trialquilfosfito) con $\text{PO}(\text{R}^2\text{X})_3$ (tris(haloalquil)fosfato) en donde, X es un halógeno tal como cloro o bromo, y conteniendo de 2 a 6 átomos de fósforo y de 0 a 3 átomos de halógeno por molécula.

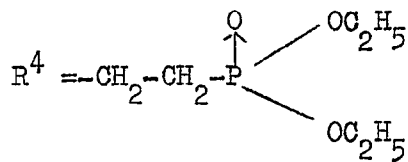
10. 2.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma selectiva de realización se hace reaccionar trietilfosfito con tris(beta-cloroetil)fosfato, constituyéndose particularmente composiciones integradas por dos o más compuestos que tienen la fórmula general (I) indicada anteriormente, en donde R^1 es siempre $-\text{C}_2\text{H}_5$, R^2 es siempre $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, mientras que el significado de X, R^3 , R^4 , R^5 y R^6 varía según los compuestos.

15.

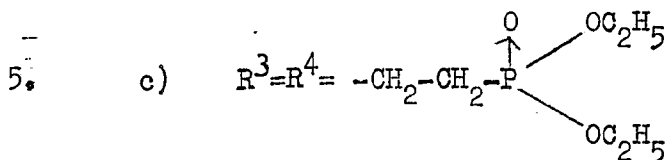
20. 3.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque en otra forma más selectiva de realización, se hace reaccionar trietilfosfito y tris(beta-cloroetil)fosfato en una relación molar comprendida entre 1:3 y 3:1, constituyéndose las citadas composiciones mixtas de la fórmula general (I), cuyos sustituyentes X, R^3 , R^4 , R^5 y R^6 tienen el significado siguiente:

25.

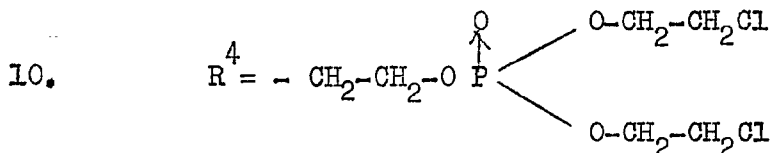
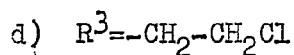




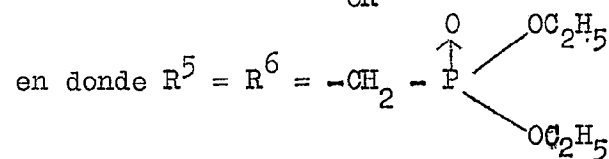
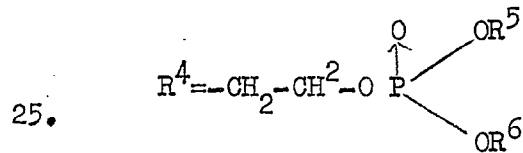
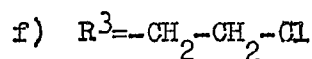
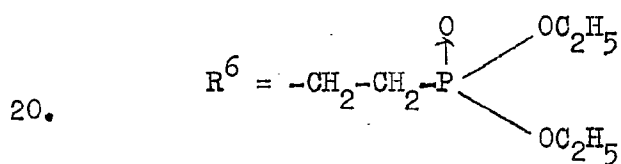
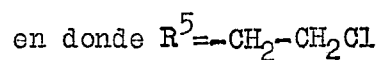
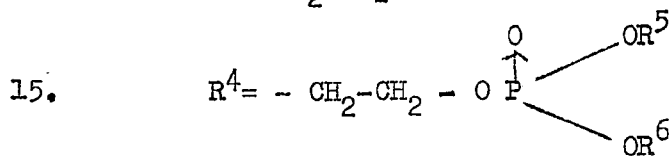
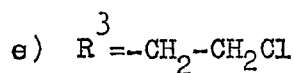
(masa = 488)



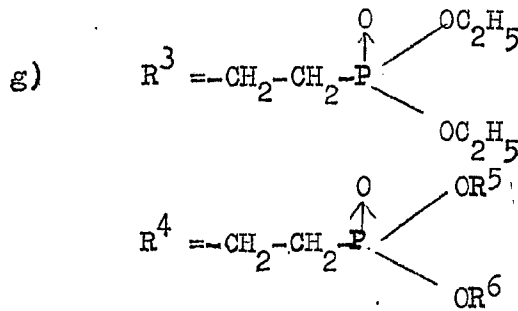
(masa = 590)



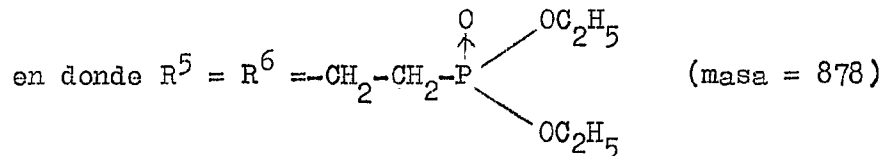
(masa = 572)



(masa = 776)



5.



10.

4.- Procedimiento para la preparación de composiciones mixtas de ésteres fosfóricos halogenados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva compuesta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 de abril de 1975.

P.a.

JAIMÉ ISERN

P.P.

Firmado: JOSE L. MORA