



CONCEDIDA

ES 11 10 A 1
21 **460240**
22 FECHA DE PRESENTACION
29 JUN. 1977

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
Ser. No. 700.996	29 de Junio de 1976	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	31 CLASIFICACION INTERNACIONAL	22 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08K	

24 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES CICLICOS DE FOSFONATO.

71 SOLICITANTE (S)

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Wayne, New Jersey, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)

Joseph Adrian Hoffman.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

20 JUL. 1978

UNE A-4 MOD. 3108

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

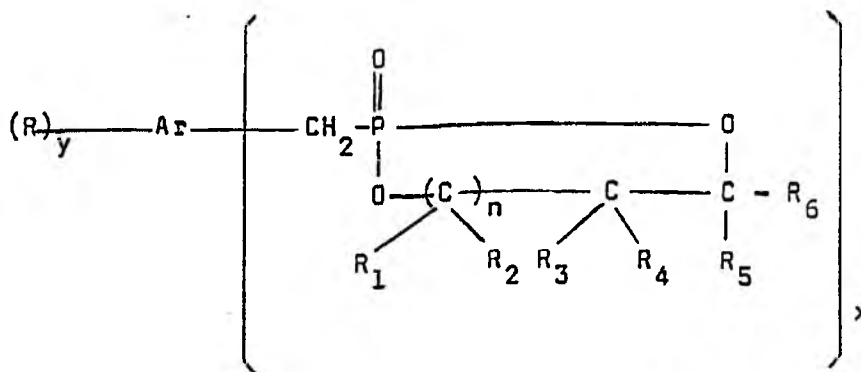
Esta invención se refiere a nuevos ésteres cíclicos de fosfonato, los cuales son útiles para proporcionar piroretardancia a los polímeros termoplásticos, particularmente a las poliolefinas y poliésteres.

5 El empleo de ésteres cíclicos de ácidos difosfónicos para proporcionar piroretardancia a los polímeros termoplásticos tales como poliuretano, poliésteres, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliamidas y cloruro de polivinilo, se describe por Baranauckas y colaboradoras en las Patentes de
10 los Estados Unidos 3.511.856 y 3.515.776. Baranauckas y colaboradores describen también el empleo de ésteres acrílicos de ácidos difosfónicos en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 3.538.196 y 3.737.396 para propósitos similares. Sin embargo, los ésteres de difosfonato de Baranauckas y colaboradores, de
15 ben contener de 2 a aproximadamente 32 grupos hidroxilo para una reacción adicional con otros intermediarios polifuncionales en el sustrato de polímero, tales como ácidos polibásicos y anhídridos, resinas alquídicas, diisocianato de tolueno y productos similares.

20 El empleo de los ésteres de trimetileno y de etileno cíclicos del ácido bencilfosfónicos como agentes piroretardantes, se describe en la Patente Alemana 3.153.149.

Sin embargo, ninguno de estos materiales ha probado ser completamente satisfactorio y continúa aún la investigación de un compuesto piroretardante satisfactorio para
25 proporcionar piroretardancia a polímeros termoplásticos, particularmente poliolefinas y poliésteres.

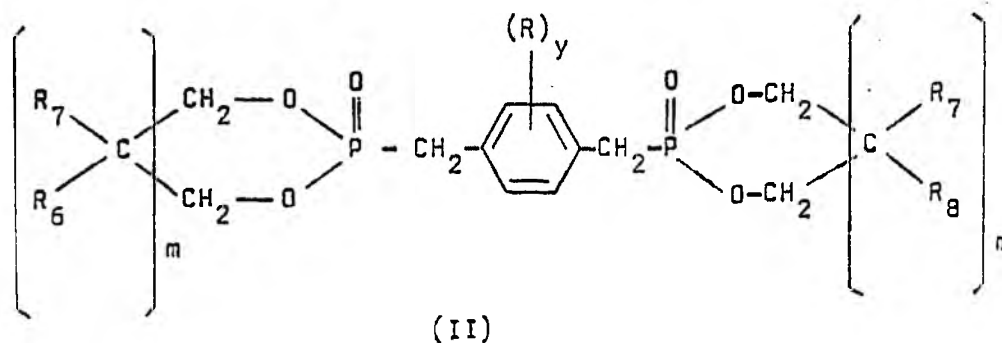
Se ha encontrado que los compuestos que tienen la fórmula (I):



(I)

en donde AR es fenilo o naftilo, cada R es, individualmente, hidrógeno, alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, inclusive, alcoxi inferior de 1 a 8 átomos de carbono, inclusive, o halógeno; R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 y R_6 son, individualmente, hidrógeno o alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, inclusive, y n es un entero de 0 a 2, inclusive, y cuando AR es fenilo, x es un entero de 2 a 6, inclusive e $y=6-x$; cuando AR es naftilo, x es un entero de 2 a 4, inclusive, e $y=8-x$; son compuestos pirorretardantes efectivos para los polímeros termoplásticos.

Los compuestos preferidos de esta invención tienen la fórmula (II):

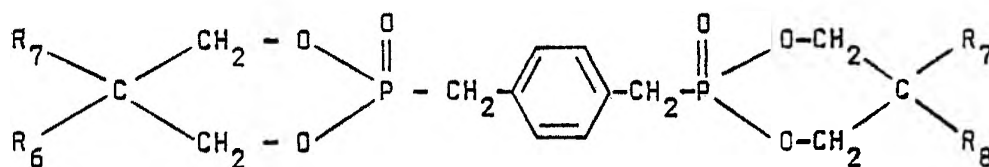


(II)

en donde R e y son como se definió previamente, R_7 y R_8 son

hidrógeno o alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, inclusive, y m es 0 - 2, inclusive.

Los compuestos especialmente preferidos de esta invención tienen la fórmula (III):

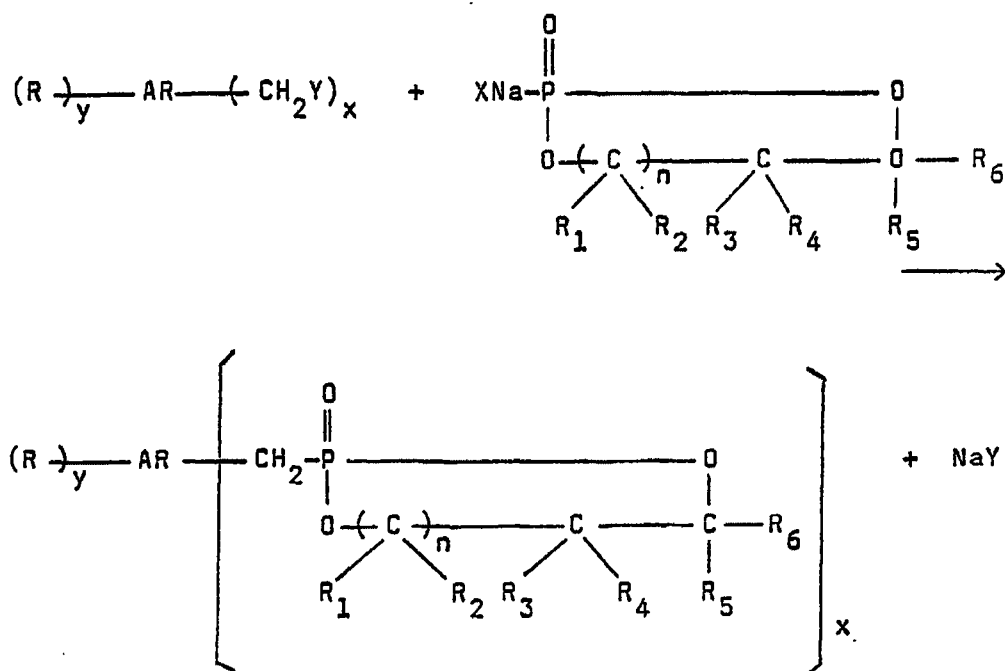


(III)

en donde R_7 y R_8 son como se definió previamente.

Los nuevos compuestos de esta invención imparten pirorretardancia a polímeros termoplásticos a concentraciones relativamente bajas, y se incorporan fácilmente en el sustrato de polímero.

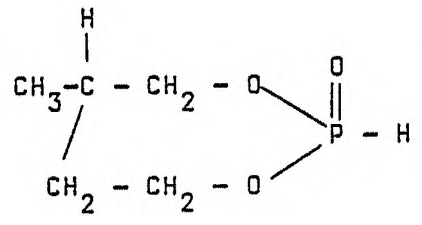
Los ésteres cíclicos de fosfonato de la presente invención pueden prepararse mediante varios métodos bien conocidos. En un método, la sal de metal alcalino de un éster cíclico de ácido fosfónico, se hace reaccionar con una cantidad equivalente de un compuesto aromático, carbocíclico halogenometilo-sustituído, adecuado, como se ilustra en la reacción general mostrada a continuación, en donde AR, R, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , n, x e y son según se definió previamente e Y es un átomo de halógeno, tal como bromo o cloro.



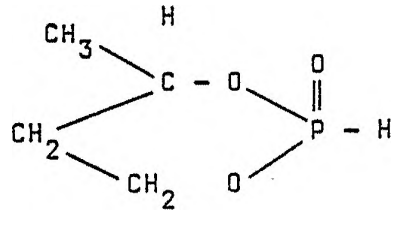
La sal del metal alcalino intermediaria del éster tricíclico de ácido fosfónico puede prepararse haciendo reaccionar el éster cíclico con una cantidad equimolar de un hidruro de metal alcalino, tal como hidruro de sodio, de potasio o de litio, en un solvente anhidro, inerte, tal como benceno anhidro, a temperaturas entre 20° C. y 60° C. hasta que se completa la reacción.

Incluyen ejemplos ilustrativos de sales de metal alcalino de ésteres cíclicos de ácido fosfónico que pueden utilizarse para preparar los compuestos de esta invención, las sales de sodio, de potasio y de litio de fosfonato de 2,2-dimetiltrimetileno, fosfonato de 2-metiltrimetileno, fosfonato de etileno, fosfonato de 1-metiletileno, fosfonato de 2-metil-1,4-butileno, fosfonato de trimetileno, fosfonato de 1,4-butileno, fosfonato de 1,2-dimetiletileno, cíclicos, y compuestos similares.

fosfonato de 2-metilbutileno cíclico

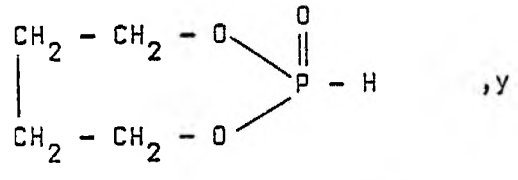


fosfonato de 1-metiltrimetileno cíclico

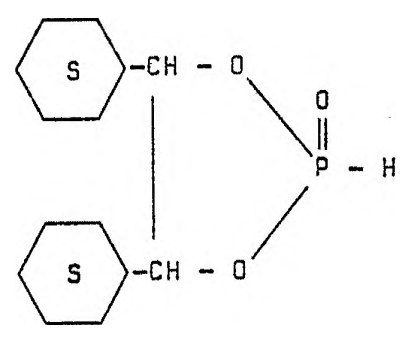


5

fosfonato de butileno cíclico



fosfonato de 1,2-diciclohexiletileno cíclico



La preparación de fosfonato de etileno cíclico mediante hidrólisis de fosfito de feniloetileno, se describe por Hechenbleikner y colaboradores, en el ejemplo 1, de la Patente de los Estados Unidos No. 2.833.806.

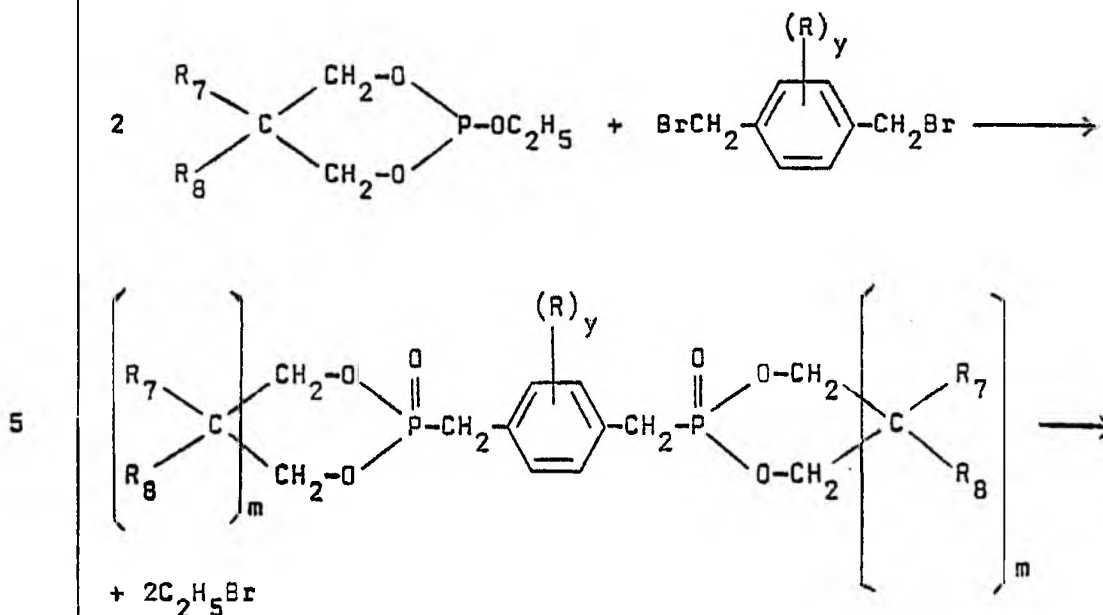
5 Los compuestos aromáticos halogenometilados intermedarios pueden prepararse convenientemente mediante la reacción del naftaleno o el benceno correspondiente con formaldehído y un ácido halogenhídrico, v.gr., ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, etc., de conformidad con procedimientos conocidos tales como aquellos descritos en las Patentes de los Estados Unidos 2.945.894; 2.951.100; 2.973.391, y 3.069.480. Alternativamente, puede efectuarse la cloración del grupo o los grupos alquilo del metilbenceno o metilnaftaleno apropiado, en presencia de catalizadores adecuados, ver la Patente de los Estados Unidos 2.926.202, o con cloro absorbido sobre zeolite y bajo condiciones reactivas, ver la Patente de los Estados Unidos 2.956.048.

15 Incluyen ejemplos ilustrativos de compuestos aromáticos halogenometilados que pueden utilizarse para preparar los compuestos de la presente invención, 1,4-bis(clorometil)benceno, 1,4-bis(bromometil)benceno, 1,3,5-tris(bromometil)benceno, tris(bromometil)mesitileno, hexakis(bromometil)benceno, 1,2-bis(clorometil)benceno, bis(bromometil)dureno, 1,4-bis(bromometil)naftaleno, 1,4-bis(bromometil)-2-metoxinaftaleno, 1,4-bis(bromometil)-2-metoxibenceno, 1,4-bis(bromometil)-2-bromo-6-metilbenceno, y productos similares.

25 En otro método para preparar los ésteres cíclicos de fosfonato de esta invención, puede hacerse reaccionar un éster de fosfito de alquileo cíclico alquílico, con una cantidad equivalente de un compuesto aromático, carbocíclico,

30

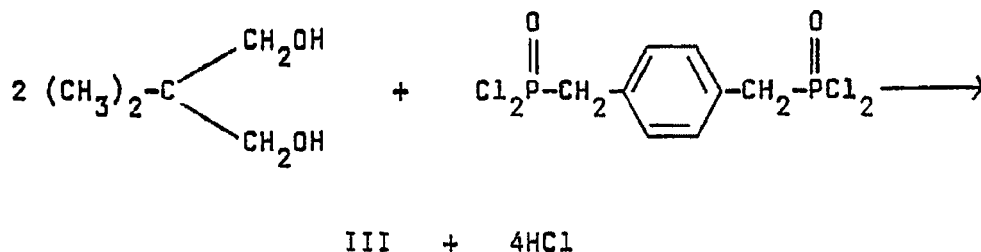
halogenometilo-sustituído, adecuado, a través de la bien conocida reacción de Arbuzov; ilustrada a continuación para la preparación de los compuestos de la fórmula II.



en donde m es como se definió antes.

La preparación de diversos ésteres de fosfito de alquileno cíclicos, alquílicos, que pueden utilizarse para este método de preparación, según se describe por Arbuzov y colaboradores, se reporta en Chemical Abstract 47, 9900 y subsecuentes (1953).

En otro método para preparar los ésteres de fosfonato cíclicos de esta invención, puede prepararse un éster intermediario, haciendo reaccionar un fosfito de trialquilo con un compuesto aromático, carbocíclico, halogenometilo-sustituído, adecuado, mediante la reacción de Arbuzov mencionada con anterioridad, y transesterificando después el producto



La preparación de los dihalogenuros bencilfosfónicos es descrita por Kosolopoff en "Organophosphorus Compounds", página 66, John Wiley and Sons, Inc. Nueva York (1958).

Son ejemplos ilustrativos de ésteres cíclicos de fosfonato que quedan comprendidos dentro del alcance de la presente invención, los ésteres cíclicos de bis(2,2-dimetiltrimetileno); de bis(trimetileno); de bis(etileno); de bis(2-metiltrimetileno); de bis(2-metilbutileno); de bis(1,4-butileno) cíclico, etc. del ácido $\text{[(1,4-fenilen)dimetilen] difosfónico}$, del ácido $\text{[(1,4-naftilen)dimetilen] difosfónico}$, del ácido $\text{[(2-metoxi-1,4-fenilen)dimetilen] difosfónico}$, del ácido $\text{[(2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilen)dimetilen] difosfónico}$, del ácido $\text{[(2,5-dimetil-1,4-fenilen)dimetilen] difosfónico}$, del ácido $\text{[(2-bromo-6n-hexil-1,4-fenilen)dimetilen] difosfónico}$, y similares. También, los ésteres cíclicos de tris(2,2-dimetiltrimetileno); de tris(trimetileno); de tris(etileno); de tris(2-metiltrimetileno); de tris(2-metilbutileno); de tris(1,4-butileno), etc., de ácido $\text{[(trimetil-s-fenenil)trimetilen] trifosfónico}$ y los ésteres cíclicos de hexakis(trimetileno), de hexakis(etileno), de hexakis(2-metiltrimetileno), etc., de ácido (bencenhezailhexametilen)hexafosfónico, y similares.

Los ésteres cíclicos de fosfonato de esta inven

ción pueden incorporarse a los polímeros termoplásticos mediante cualquier método conocido. Por ejemplo, el compuesto puede combinarse con el polímero, moliendo los materiales en un molino de dos rodillos, mezclándolos en un mezclador Sanbury, por extrusión, inyección, moldeo y similares. El éster cíclico de fosfonato puede también incorporarse agregándolo a los medios de polimerización durante la fabricación del polímero con la condición de que los ingredientes, los catalizadores, etc., en el mismo sean inertes para el mismo.

Los polímeros termoplásticos a los cuales pueden incorporarse los compuestos novedosos de esta invención para producir las composiciones novedosas de la presente invención son generalmente aquellas producidas de cuando menos un monómero etilénicamente insaturado, en donde se polimeriza el monómero o los monómeros, mediante cualquier método conocido, a través de insaturación etilénica en los mismos. Incluyen ejemplos preferidos de polímeros de acuerdo con esta definición, las poliolefinas, esto es, aquellos polímeros producidos a partir de alfa-olefinas, tales como etileno, propileno, penteno-1, etc., incluyendo copolímeros de etileno, propileno, penteno-1, etc., entre sí y con monómeros tales como acetato de vinilo, etc., y homopolímeros del mismo, esto es, polietileno; polipropileno, polipenteno-1, etc., y poliésteres aromáticos lineales, tales como tereftalato de polietileno; tereftalato de polibutileno; tereftalato de poli(1,4-ciclohexandimetileno); tereftalato de poli(1,4-ciclohexandimstileno), etc.; los óxidos de polialquileno tales como el óxido de polietileno; el nylon; los polímeros de butadieno tales como los así llamados "polímeros de impacto", esto es, polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno; polibutadieno injertado con acri

lonitrilo-estireno-metacrilato de metilo, etc. Se establecen en la Patente de los Estados Unidos 3.284.543, Ejemplos adicionales de polímeros aplicables que pueden ser piroretardados utilizando los compuestos novedosos de la presente.

5 Los compuestos representados por las fórmulas (I) - (III), pueden incorporarse a los polímeros termoplásticos, a los cuales imparten piroretardancia, en cantidades piroretardantes que generalmente varían de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 %, en peso, con base en el peso del polí-
10 mero.

Los compuestos piroretardantes de la presente invención pueden utilizarse como tales, o en conjunción con varios aditivos piroretardantes tales como los polifosfatos de amonio, ver columna 3, líneas 25 - 57 de la Patente de los
15 Estados Unidos No. 3.835.119, en la relación de compuesto piroretardante a polifosfonato de amonio de 2 : 1 a 1 : 3. Adicionalmente, a la mezcla de compuesto piroretardante de polifosfato de amonio, puede agregarse un óxido de metal, tal como dióxido de titanio, en cantidades que varían de aproximada-
20 mente 1 a aproximadamente 5 % en peso con base en el peso del polímero. Estos óxidos de metal funcionan sinérgicamente con los polifosfatos de amonio y el compuesto piroretardante para disminuir a un mínimo el goteo del polímero al cual se agregan cuando se está quemando, y antes de que se extinga
25 por sí solo, como puede apreciarse fácilmente en un examen de la Patente 3.835.119 anterior.

Está dentro del alcance de la presente invención, el incorporar ingredientes tales como plastificantes, colorantes, pigmentos, rellenos, estabilizantes, antioxidantes, agentes antiestáticos, etc., a las composiciones novedo-
30

5 sas de la presente invención, sin ir en detrimento de las propiedades ventajosas exhibidas por las mismas.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención. Todas las partes y porcentajes están en peso a menos que se especifique de otra manera.

EJEMPLO 1

10 Se agrega gota a gota, tricloruro de fósforo (274 partes; 2,0 moles) a una solución de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (208 partes; 2,0 moles) en etanol absoluto (92 partes; 2,0 moles) mientras se enfría para mantener la temperatura a 25° C. Cuando se completa la adición, la mezcla de reacción se agita a 25° C. durante 3 horas, mientras se hace pasar una corriente de gas nitrógeno a través de la misma. La mezcla de reacción se calienta entonces en un baño de vapor para separar ácido clorhídrico y cloruro de etilo. La solución clara se concentra bajo vacío y el aceite claro residual se destila bajo vacío para obtener 258 partes (86 % del teórico), p.e. 113 - 114° C. a 1 mm. de presión, de un producto que se identifica mediante espectroscopía de absorción infrarroja: fosfonato de 2,2-dimetiltrimetileno cíclico.

15 Se agrega gota a gota una solución de fosfonato de 2,2-dimetiltrimetileno cíclico (33 partes; 0,22 moles) en 150 ml. de benceno anhidro a una suspensión de 9,3 partes de una dispersión al 57 %, en peso, de hidruro de sodio en aceite (5,3 partes reales; 0,22 moles) en 150 ml. de benceno anhidro, mientras se mantiene la temperatura por debajo de 30° C. La mezcla de reacción se calienta entonces a 40 - 45° C. durante 2 horas, y se agrega rápidamente una solución de 1,4-bis(clorometil)benceno (17 partes; 0,097 moles) en 150 ml. de

5 benceno anhidro, mientras se mantiene la temperatura en 35 -
40° C. La mezcla de reacción se agita a 35 - 40° C. durante
1 hora, después de terminar la adición, y después se calienta
a reflujo durante 2 días. La mezcla de reacción se enfría, y
10 el material insoluble se separa mediante filtración y se seca
para obtener 55 partes de un sólido blanco. Este material se
suspende en 400 ml. de agua caliente durante media hora, fil-
trándose y secándose bajo vacío para obtener 38 partes de ma-
terial. La recristalización de este material en N,N-dimetil
acetamida, da 35 partes de un sólido blanco, p.f. 301 - 303° C.
que se identifica mediante microanálisis como el éster de
(2,2-dimetiltrimetileno)-bis cíclico del ácido 1,4-fenilendi-
metilendifosfónico.

EJEMPLO 2

15 Como en el ejemplo 1, se hace reaccionar la sal
de sodio del fosfonato de etileno cíclico con 1,4-bis(clorome
til)benceno para obtener el éster de etileno bis cíclico de
ácido 1,4-fenilendimetilendifosfónico.

EJEMPLO 3

20 Siguiendo el ejemplo 1, se hace reaccionar la
sal de sodio del fosfonato de 2,2-dimetiltrimetileno cíclico
con 1,4-bis(bromoetil)naftaleno para obtener el éster de bis-
-(2,2-dimetiltrimetileno)cíclico de 1,4-naftalendimetilendi-
fosfónico (ácido).

EJEMPLO 4

25 Utilizando el procedimiento del ejemplo 1, se
hace reaccionar la sal de potasio del fosfonato de 2,2-dimetil

trimetileno cíclico con 2-bromo-1,4-bis(clorometil)benceno para obtener el éster de (2,2-dimetiltrimetileno)bis cíclico de ácido 2-bromo-1,4-fenilendimetilendifosfónico.

EJEMPLO 5

5 Se prepara la sal de sodio de fosfonato de 2,2-
-dimetiltrimetileno cíclico, como se describió en el ejemplo
1, pero la mezcla se agita unicamente a 40° C. durante 15 mi-
nutos, después de lo cual se agrega el fosfonato cíclico. La
mezcla se diluye con benceno seco a un volumen total de 800
10 ml. y se agrega rapidamente bajo nitrógeno como un sólido bis
(bromometil)dureno (31,0 partes; 0,097 moles). Después del
término de la adición del bis(bromometil)dureno, la mezcla de
reacción se agita bajo nitrógeno a 40° C. durante 3 horas, y
después se pone a reflujo durante 16 horas. La mezcla de reac-
15 ción se enfría entonces a temperatura ambiente, y se filtra
para separar los insolubles. La torta del filtro se lava con
benceno, se seca bajo vacío, se suspende varias veces con agua
y se seca en un horno al vacío para obtener 40 partes de sólido
blanco, que funde a 256 - 258° C. después de recristaliza-
20 ción en isopropanol. El producto se identifica mediante análisis
elemental como el éster de (2,2-dimetiltrimetileno)bis cíclico
de ácido $\left[\text{(tetrametil-p-fenilen)dimetilen} \right]$ difosfónico.

EJEMPLO 6

25 Siguiendo el procedimiento del ejemplo 5, se
hace reaccionar la sal de sodio de fosfonato de trimetileno
cíclico con bis(bromometil)dureno para obtener el éster de
(trimetileno)bis cíclico de ácido $\left[\text{(tetrametil-p-fenilen)di}$
metilen $\right]$ difosfónico.

EJEMPLO 7

5 Como en el ejemplo 5, se hace reaccionar la sal de sodio de fosfonato de etileno cíclico, con bis(bromometil) dureno, para obtener el éster de (etileno)bis cíclico de ácido \angle (tetrametil-p-fenileno)dimetilen]difosfónico.

EJEMPLO 8

10 Se sigue el procedimiento del ejemplo 5, empleando una solución de 15,0 partes (0,1 moles) de fosfonato de 2,2-dimetiltrimetileno cíclico, en 50 ml. de benceno seco, 2,4 partes (0,1 moles) de hidruro de sodio en 100 ml. de benceno seco, agregando una suspensión de tris(bromometil)mesitileno (13,3 partes; 0,033 moles) en 50 ml. de benceno, y poniendo a reflujo la mezcla de reacción durante 2 días. Se obtienen 15 partes de un sólido blanco, P.f. 258 - 260° C., el
15 cual se identifica mediante análisis elemental como el éster de (2,2-dimetiltrimetileno)tris cíclico de ácido \angle (trimetil-s-fenil)trimetilen]trifosfónico.

EJEMPLO 9

20 Como se describió en el ejemplo 8, la sal de sodio de fosfonato de trimetileno cíclico se hace reaccionar con tris(bromometil)mesitileno para obtener el éster de (trimetileno)tris cíclico de ácido \angle (trimetil-s-fenil)trimetilen]trifosfónico.

EJEMPLO 10

25 Siguiendo el ejemplo 8, se hace reaccionar la sal de potasio de fosfonato de (2-metiltrimetilen)cíclico con tris(bromometil)mesitileno para obtener el éster de (2-metil

trimetileno)tris cíclico del ácido \angle (trimetil-s-fenil)trimetilen]trifosfónico.

EJEMPLO 11

5 Se prepara una solución de la sal de sodio de fosfonato de 2,2-dimetiltrimetileno cíclico (0,2 moles) haciendo reaccionar fosfonato de 2,2-dimetiltrimetileno cíclico (30,0 partes; 0,2 moles) en 150 ml. de dimetilformamida seca con 8,4 partes de una dispersión al 57 % en peso de hidruro de sodio en aceite (4,8 partes real; 0,2 moles) mientras se
10 mantiene la temperatura por debajo de 30° C.

Se agrega una solución de 1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetilbenceno (20 partes; 0,1 moles) en 150 ml. de dimetilformamida anhidra, a dicha solución de la sal de sodio, y la temperatura se deja elevar. Después de que se termina la
15 adición y se calma la exotermia, la mezcla de reacción se calienta a 60 - 65° C. durante 15 - 18 horas, se enfría a temperatura ambiente y se filtra para separar el precipitado. La torta del filtro se enjuaga con dimetilformamida, se seca parcialmente y después se seca totalmente en un horno al vacío. La torta seca se suspende entonces en agua caliente, se filtra, se enjuaga con agua y se seca en un horno de vacío para
20 obtener 32 partes de un sólido blanco que funde a 231 - 233° C. después de recristalización en isopropanol, y se identifica como el éster de (2,2-dimetiltrimetileno)bis cíclico del
25 ácido \angle (2,5-dimetil-1,4-fenil)dimetilen]difosfónico.

EJEMPLO 12

Se calienta a reflujo durante una hora, una mezcla de fosfito de trimetileno cíclico etílico (12,0 partes;

0,08 moles), preparada de conformidad con el método de Arbuzov y colaboradores, utilizando etanol en lugar de metanol, y 1,4-bis(clorometil)benceno (7,0 partes; 0,04 moles) en 25 ml. de dimetilformamida anhidra, y después se enfría a temperatura ambiente y se deja reposar toda la noche. El precipitado sólido se separa mediante filtración y se recristaliza en dimetilformamida para obtener un sólido amarillo pálido, p.f. 303 - 305^a C., que se identifica mediante espectroscopía de absorción infrarroja como el éster (trimetileno)bis cíclico de ácido p-fenilendimetilendifosfónico.

EJEMPLO 13

Siguiendo el ejemplo 12, se hace reaccionar fosfito de trimetileno cíclico etílico (7,5 partes; 0,05 moles) con hexakis(bromometil)benceno (5,3 partes; 0,0083 moles) para preparar el éster de (trimetileno)hexakis cíclico de ácido (bencenhaxilhexameten)hexafosfónico.

EJEMPLO 14

Bajo las condiciones del ejemplo 12, se hace reaccionar fosfito de (2,2-dimetiltrimetileno)cíclico, etílico, (8,9 partes; 0,05 moles) con hexabromometilbenceno (5,3 partes; 0,0083 moles) para preparar el éster de (2,2-dimetiltrimetileno)hexakis cíclicos del ácido (bencenhaxilhexameten)hexafosfónico.

EJEMPLOS 15 - 24

Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se producen ésteres de fosfonato cíclico adicionales. Se establecen en la Tabla I siguiente, los compuestos recuperados, los

sustituyentes específicos y otras variables de conformidad con la fórmula I, anterior.

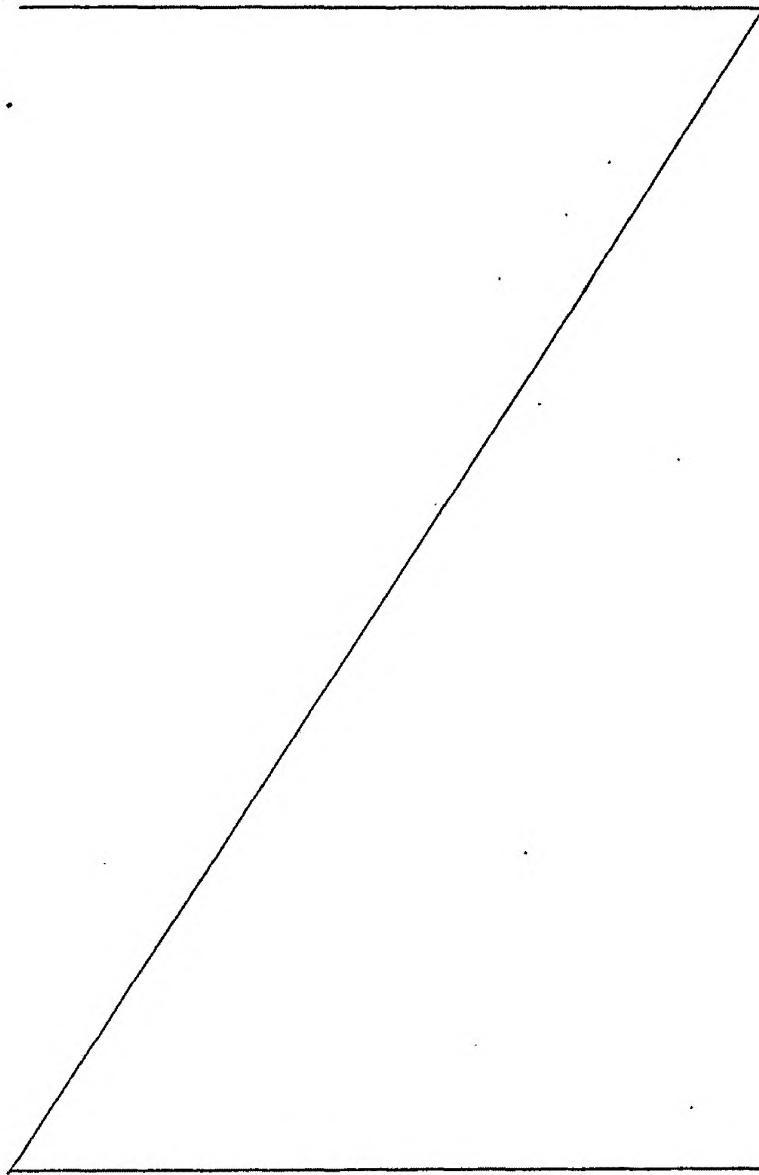

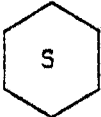


TABLA I

Ejem.	AR	R	R ₁	R ₂
15	fenilo	C ₄ H ₉	H	H
16	fenilo	Cl	H	H
17	fenilo	H	CH ₃	CH ₃
18	fenilo	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
19	naftilo	H ₂ ;Br ₂	H	H
20	naftilo	CH ₃	H	H
21	naftilo	(OCH ₃) ₂ ;H ₄	H	H
22	naftilo	C ₄ H ₉ ;H ₄	H	H
23	fenilo	H ₂ ;(OC ₄ H ₉) ₂	H	H
24	fenilo	H	-	-

210

R_3	R_4	R_5	R_6	n	x	y
H	H	H	H	1	4	2
C_2H_5	C_2H_5	H	H	1	3	3
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	1	2	4
H	H	H	H	1	3	3
CH_3	CH_3	H	H	1	4	4
H	H	H	H	1	2	6
H	H	H	H	1	2	6
CH_3	CH_3	H	H	1	3	5
H	H	H	H	2	2	4
		H	H	0	2	4

Valoración de los Pirorretardantes en Polipropileno.Ejemplo a

A. Sólo un polipropileno.

5 A polipropileno que contiene 0,1 % de tetrakis-
(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritilo
y 0,25 % de tiodipropionato de diestearilo como antioxidantes,
se agrega material pirorretardante mediante molienda de la
mezcla a 175^o C., en un molino de plástico normal, para pro-
porcionar una composición formulada de polipropileno, que con-
10 tiene 15 %, en peso, del pirorretardante que va a probarse;
la mezcla resultante se moldea por compresión a 200^o C. para
proporcionar probetas de 12,5 cm. x 1,25 cm. x 0,31 cm., que
se prueban en cuanto a inflamabilidad, de conformidad con el
procedimiento descrito en ASTM D-635. Los resultados obteni-
15 dos en términos de la distancia promedio quemada (AEB) y el
tiempo promedio de quemado (ATB) antes de la extinción de la
flama, se proporciona en la Tabla II siguiente.

Una muestra de control sin pirorretardancia con-
tinúa quemándose después de la separación de la fuente de ig-
nición, hasta que se consume toda la muestra.
20

TABLA II

<u>Ejemplo</u>	<u>Pirorretardante</u>	<u>ASTM D-635</u>		<u>Observación</u>
		<u>AEB</u>	<u>ATB</u>	
25	Producto del ejemplo I	5 mm	5 segs	autoextinción
25	Producto del ejemplo II	25 mm	180 segs	autoextinción
27	Control	--	--	quemado comple- tamente

Ejemplo b

8. Combinaciones con polifosfato de amonio y dióxido de titanio.

Los pirorretardantes se incorporan al polipropileno, como se describió en A. antes, a una concentración de 12 %, con 17 % de polifosfato de amonio y 1 % de dióxido de titanio. La muestra moldeada de 12,5 cm. x 1,25 cm. x 0,31 cm. se prueba mediante la Prueba de Laboratorio Underwriter UL-94, para el quemado vertical. La inflamabilidad se valora de conformidad con las siguientes definiciones:

V-0: la llama se extingue en 0 - 5 segundos; no hay goteo o si lo hay, las gotas no prenden el algodón en rama.

V-1: la llama se extingue en 6 - 25 segundos; no hay goteo o si lo hay, las gotas no prenden el algodón en rama.

V-2: la llama se extingue en 0 - 25 segundos; hay goteo y se prende el algodón en rama.

Los resultados se establecen en la Tabla III, siguiente.

TABLA III

<u>Ejemplo</u>	<u>Pirorretardante</u>	<u>Valoración UL-94</u>
28	Producto del Ejemplo 1	V-0
29	Producto del Ejemplo 5	V-2
30	Producto del Ejemplo 8	V-0
31	Producto del Ejemplo 11	V-0
32	Producto del Ejemplo 12	V-0

Ejemplo cValoración de los Pirorretardantes en Poli(tereftalato de etileno).

5 Se secan al vacío a 80° C. durante 24 horas, muestras de 20 g. de poli(tereftalato de etileno) (PET), que contienen 10 % de pirorretardante, y se funden en un tubo de ensayo a 290° C. bajo una atmósfera de nitrógeno. La muestra fundida se agita durante 10 minutos a esta temperatura y se enfría bajo nitrógeno. El polímero se separa del tubo de ensayo y se micromuele en un molino de laboratorio del tipo Wiley. 10 La muestra molida se seca al vacío toda la noche y se lamina a trozos de 12,5 cm. x 12,5 cm. de tela de fibra de vidrio, utilizando una prensa de laboratorio Carver. Las condiciones del moldeo por compresión son: 30 segundos a 288° C. y 210 kg/cm². El laminado se enfría rápidamente en agua fría y se 15 seca.

Se colocan muestras de laminado de 5 cm. x 12,5 cm. x 0,06 cm., en un medidor de la inflamabilidad de la General Electric (aparato de índice de oxígeno), y se mide el índice de oxígeno de conformidad con la ASTM D-2863-70. Se prueba también para comparación una muestra de control de lámina 20 de vidrio en fibra/PET similar. En esta prueba, entre mas alto sea el índice de oxígeno, mejor será la pirorretardancia. Los resultados obtenidos son los siguientes:

<u>Ejemplo</u>	<u>Pirorretardante</u>	<u>Indice de Oxígeno</u>
33	Producto del Ejemplo 1	23,0
34	Producto del Ejemplo 5	22,9
35	Producto del Ejemplo 8	24,0
5 36	Producto del Ejemplo 11	24,0
37	Control	19,5

10 Siguiendo el procedimiento de valoración de cualquiera de los ejemplos a, b ó c, anterior, se agregan a varios polímeros los aditivos pirorretardantes establecidos a continuación. Los resultados se establecen en la Tabla V.

<u>Ejem.</u>	<u>Compuesto pirorretardante del ejemplo</u>	<u>Polímero</u>	<u>Procedimiento de valoración</u>	<u>Resultados de la prueba</u>
38	2	Polipenteno-1	A	pasó
39	15	Tereftalato de polibut _l leno	C	pasó
40	9	Polipropileno	B	pasó
15 41	18	"	B	pasó
42	3	Tereftalato de polietileno	C	pasó
43	24	Polipropileno	B	pasó
44	17	"	B	pasó
45	17	Tereftalato de polietileno	C	pasó
20 46	14	Polipropileno	B	pasó
47	19	"	A	pasó
48	4	"	A	pasó
49	16	Tereftalato de poli(1,4-ciclohexandimetileno)	C	pasó

<u>Ejem.</u>	<u>Compuesto pirorretar dante del ejemplo</u>	<u>Polímero</u>	<u>Procedi miento de valo ración</u>	<u>Resul- tados de la prueba</u>
50	21	Tereftalato de polietileno	C	pasó
51	7	Polipropileno	B	pasó
52	13	"	B	pasó
53	22	Tereftalato de polibutileno	C	pasó
54	6	Polipropileno	B	pasó
55	20	"	A	pasó
56	10	Tereftalato de polietileno	C	pasó

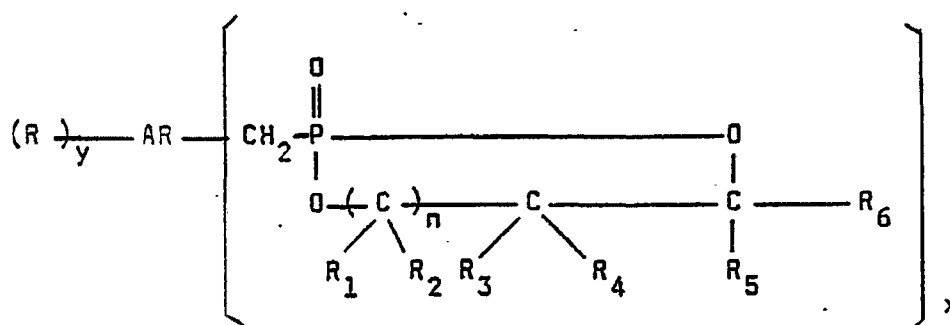
5

10

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.

REIVINDICACIONES

1a.- Procedimiento para la obtención de ésteres cíclicos de fosfonato de fórmula general:



5 en donde AR es fenilo o naftilo, cada R es, individualmente, hidrógeno, alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, inclusive, alcoxi inferior de 1 a 8 átomos de carbono, inclusive, o halógeno; R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son, individualmente, hidrógeno o alquilo inferior de 1 a 8 átomos de carbono inclusive, y n es un entero de 0 a 2, inclusive, en donde, cuando AR es fenilo, x es un entero de 2 a 6, inclusive, e y= 6-x y en donde cuando AR es naftilo, x es un entero de 2 a 4, inclusive, e y=8-x, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un éster cíclico de ácido fosfónico con una cantidad equimolar de un hidruro de metal alcalino en un solvente anhidro inerte a una temperatura comprendida entre 20° C. y 60° C. y, a continuación, se hace reaccionar la sal de metal alcalino del éster cíclico de ácido fosfónico con una cantidad equivalente de un compuesto aromático, carbocíclico-halogenometilo-sustituído, según la reacción:

10

15

20

pe

