ROYAUME DE BELGIQUE

rl

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

N° 882.283

Classif. Internat. : C09K C08K C07F

Mis en lecture le : 18 -09- 1980

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;

Vu le procès-verbal dressé le 18 mars 197XX80 *à* 15 *h.* 10

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à* la Sté dite : SANKO KAIHATSU KAGAKU KENKYUSHO,
40, 3-chome Andojibashi-dori, Minami-ku, Osaka-shi, (Japon)

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

T. 40 - D

un brevet d'invention pour : Ignifuges constitués de sels de composés cycliques phosphorés, leur procédé de préparation et ignifuges composites les contenant,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées au Japon le 19 mars 1979, n° 31.162 et le 25 janvier 1980 , n° 6906

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 18 septembre 197X80

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :
Le Directeur

L. SALPETEUR

l

J 15435 cas 2
JCR/488/655/310

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET BELGE

formulée par

Société dite : SANKO KAIHATSU KAGAKU KENKYUSHO

pour

"Ignifuges constitués de sels de composés cycliques phosphorés, leur procédé de préparation et ignifuges compositeS les contenant".

comme

BREVET D'INVENTION

Priorité des demandes de brevet déposées au Japon le 19 mars 1979 sous le n° 31 162 et le 25 janvier 1980 sous le n° 6906, au nom de la demanderesse.

Ignifuges constitués de sels de composés cycliques phosphorés, leur procédé de préparation et ignifuges composites les contenant.

La présente invention concerne de nouveaux ignifuges et plus particulièrement des ignifuges constitués de sels de métal alcalin et/ou de sels de métal alcalino-terreux de composés cycliques phosphorés particuliers, leur procédé de préparation et des ignifuges composites les contenant.

Les matières organiques de poids moléculaire élevé sont généralement très combustibles et on s'est récemment efforcé d'ignifuger ces matières et on a proposé ou utilisé en pratique de nombreux ignifuges ou de nombreuses techniques d'ignifugation. Cependant, lorsqu'on ignifuge des matières organiques de poids moléculaire élevé par emploi d'un ignifuge, il est généralement nécessaire de leur en ajouter une quantité comprise entre plusieurs % et plus de 10% ; par conséquent les propriétés physiques ou chimiques caractéristiques des matières organiques de poids moléculaire élevé constituant le substrat sont plus ou moins altérées. D'autre part parmi les éléments constitutifs des ignifuges, on a considéré comme utiles les halogènes, le phosphore, l'antimoine, l'azote, etc., mais selon une série de brevets récents, on a découvert qu'une quantité extrêmement faible de composés à métal alcalin ou à métal alcalino-terreux ajoutée à des résines de polycarbonate aromatique leur confère une ignifugation spécifique satisfaisante (voir les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 775 367, n° 3 909 490, n° 2 917 559, n° 3 919 167, n° 3 926 908, n° 3 931 100, n° 3 933 734, n° 3 940 366, n° 3 948 851, n° 3 951 910, n° 3 953 396, n° 3 953 399, n° 3 978 024, n° 4 001 175, n° 4 007 155, n° 4 028 297, n° 4 032 506, n° 4 033 930, n° 4 039 509 et n° 4 064 101). Cependant, les ignifuges décrits dans ces brevets ont aussi deux inconvénients graves. Le premier inconvénient est que la compatibilité entre les ignifuges et les substrats est médiocre si bien que les compositions de résine ignifugées obtenues sont généralement opaques. Pour supprimer cet inconvénient on a tenté, afin d'obtenir des compositions demeurant transparentes bien qu'elles soient hétérogènes, de choisir des ignifuges ayant le même indice de réfraction que les substrats (voir les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4 001 175, n° 4 007 155 et n° 4 039 509. Un autre inconvénient est que les ignifuges sont instables à la chaleur et ont tendance à se

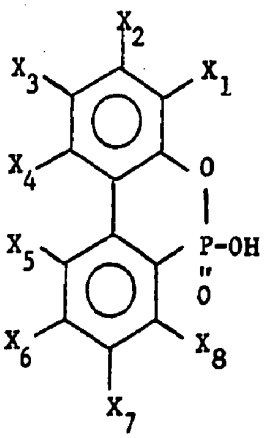
décomposer aux températures élevées de mise en oeuvre des compositions de résine obtenues, si bien que les produits de décomposition formés réduisent les poids moléculaires des substrats ce qui entraîne une tendance à la dégradation des propriétés caractéristiques telles que la résistance au choc.

L'invention a pour objet :

- un ignifuge actif lorsqu'on l'ajoute en une quantité extrêmement faible à un substrat constitué d'une matière de poids moléculaire élevé, qui présente une excellente compatibilité avec le substrat et une grande stabilité thermique ; et

- une composition de résine ayant une bonne transparence et qui a été ignifugée sans altération de diverses propriétés caractéristiques telles que la forte résistance au choc du substrat.

L'invention concerne des ignifuges constitués de sels de métal alcalin et/ou de sels de métal alcalino-terreux de composés phosphorés cycliques répondant à la formule générale (I) :



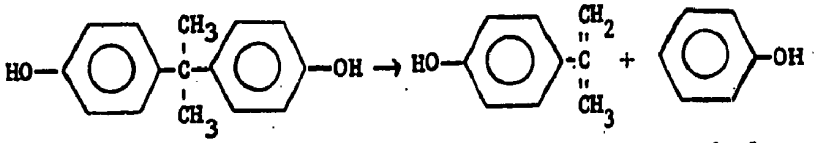
(I)

où les symboles X_1 à X_8 représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical halogéno, cyano, acyle, alkyle, alkyle halogéno-substitué, aryle, aryle halogéno-substitué ou aralkyle et des ignifuges composites constitués d'un mélange des ignifuges précités et d'un composé organohalogéné.

Comme précédemment indiqué, des quantités extrêmement faibles de composés à métal alcalin ou à métal alcalino-terreux ignifugent des matières organiques de poids moléculaire élevé déterminées. Cette ignifugation est spécifique et a été difficile à comprendre. Cependant de nombreuses recherches et expériences ont permis certaines découvertes qui suggèrent que les métaux alcalin ou alcalino-terreux

ont un rôle plus fondamental dans l'ignifugation de ces matières. Parmi les découvertes précitées, celles qui sont nécessaires à une meilleure compréhension de l'invention vont maintenant être décrites.

On sait que les composés à métal alcalin ou alcalino-terreux présentant un caractère basique tels que les oxydes, hydroxydes, carbonates, sulfures, alcoolates, phénolates, thiolates ou similaires ont une action catalytique sur les alkylidènebisphénols lorsqu'on les chauffe et provoquent une réaction de décomposition endothermique correspondant à l'équation suivante :



Cette réaction de décomposition s'applique également aux composés organiques de poids moléculaire élevé composés d'alkylidène-bisphénols comme c'est le cas des résines de polycarbonate aromatique et on observe une diminution notable du poids moléculaire accompagnant la réaction de décomposition lors du chauffage même en présence d'une quantité extrêmement faible de composés basiques. Au contraire dans le cas de composés organiques de poids moléculaire élevé préparés comme modèles d'essai à partir de phénols bifonctionnels dont il est difficile de provoquer la réaction de décomposition endothermique précitée, tels que le méthylène-4,4' bisphénol, le dioxy-4,4' diphényle, l'oxyde de bis(oxy-4 phényle), la di(oxy-4 phényl)sulfone ou similaires, on n'observe pratiquement pas de diminution du poids moléculaire due au chauffage en présence d'une petite quantité de composés basiques. De plus, lorsqu'on mélange et chauffe des résines de polycarbonate aromatique avec des composés à métal alcalin ou alcalino-terreux, on observe une diminution notable du poids moléculaire comme précédemment indiqué ce qui rend difficile la préparation d'un échantillon pour l'évaluation de l'ignifugation tandis que si on mélange les deux constituants ensemble en présence d'un solvant tel que le dioxanne, le chlorure de méthylène ou similaires à basse température puis qu'on sèche, on peut obtenir un échantillon permettant d'évaluer l'ignifugation. On voit donc que tous les composés à métal alcalin ou alcalino-terreux ayant un caractère basique présentent un pouvoir ignifuge spécifique. Au contraire tous les composés à métal alcalin ou à métal alcalino-terreux sont dépourvus de pouvoir ignifuge spécifique vis-à-vis des composés organiques de poids moléculaire élevé précités

préparés comme modèles d'essai à partir de phénols bifonctionnels qui ne présentent pas de réaction de décomposition endothermique. Ces faits permettent de présumer que le pouvoir ignifuge spécifique des composés à métal alcalin ou à métal alcalino-terreux est lié à la réaction de décomposition endothermique précitée. Cependant les ignifuges utilisables en pratique sont neutres et provoquent difficilement la réaction de décomposition endothermique au moins aux températures observées lors du moulage et, pour expliquer la relation précitée, il faut présumer que les composés neutres à métal alcalin ou à métal alcalino-terreux ne peuvent être transformés en composés à caractère basique tant qu'ils n'ont pas atteint les températures élevées observées lors de la combustion. Cette hypothèse est très importante pour l'invention. Le fait que la transformation est difficile ou facile est un facteur déterminant du caractère des ignifuges et la justification de cette hypothèse ressort de la description qui suit de l'invention.

Dans les ignifuges constitués de sels de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux des composés phosphorés cycliques représentés par la formule générale (I) précitée, les symboles X_1 à X_8 ont une très grande influence sur le pouvoir ignifuge et la compatibilité avec le substrat. En ce qui concerne les symboles X_1 à X_8, la présence de groupes attirant les électrons tels que les radicaux halogéno, cyano, acyle, alkyle halogéno-substitué, aryle ou aryle halogéno-substitué, accroît le pouvoir ignifuge. De plus, l'importance de l'accroissement du pouvoir ignifuge varie avec l'intensité du pouvoir d'attraction des électrons, le nombre et la position de la substitution des groupes attirant les électrons. Ainsi, dans le cas des halogènes, l'importance de l'accroissement du pouvoir ignifuge correspond à l'ordre fluor, chlore et brome et en ce qui concerne la position des symboles X_1 à X_8, la contribution de leurs positions paires au pouvoir ignifuge conféré par les groupes attirant les électrons est supérieure à celle des positions impaires. L'importance de l'ignifugation conférée par les groupes attirant les électrons est en accord avec l'efficacité de la diminution de la densité d'électrons de P=O dans la formule générale (I). Le fait que plus la densité d'électrons de l'oxygène est faible plus l'élimination de l'oxygène est facile,

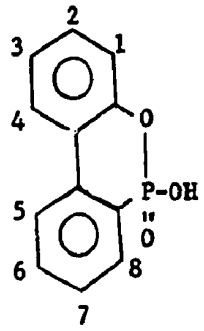
comme c'est le cas avec les autres oxacides, est facile à comprendre si l'on considère que la liaison de P = O (que de façon plus correcte on doit représenter par P⟶O) est due à un don d'électrons de l'atome de phosphore à l'atome d'oxygène. De plus il est évident que, lorsque les sels de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux de formule générale (I) perdent leur oxygène, ils présentent un caractère basique. On peut déduire l'hypothèse précitée de ces faits. Le transfert d'oxygène doit s'effectuer sous forme d'une oxydoréduction dans la composition de résine mais on ignore ce qui est oxydé. La température à laquelle cette oxydoréduction commence à s'effectuer, sans compter la facilité avec laquelle l'oxydoréduction se produit, dépend de la facilité avec laquelle l'oxygène de la liaison P = O s'élimine. Si l'oxygène est extrêmement difficile à éliminer, et que par conséquent l'oxydoréduction ne se produit pas ou est lente même à des températures élevées lors de la combustion, on n'observe pas d'ignifugation spécifique. Par exemple dans le cas d'un sel de potassium de formule générale (I) où X_1 et X_3 représentent chacun un radical tert-butyle et X_2, X_4, X_5, X_6, X_7 et X_8 représentent chacun un atome d'hydrogène, l'ignifugation spécifique est relativement faible.

D'autre par si l'oxygène s'élimine trop facilement et que l'oxydoréduction commence à se produire même aux températures observées lors du moulage, la décomposition du substrat se produit lors du moulage ce qui réduit sa résistance au choc. Par exemple dans le cas d'un sel de potassium de formule générale (I) où tous les symboles X_1 à X_8 représentent un radical chloro, le pouvoir ignifuge est extrêmement élevé mais si ce sel est présent dans des résines de polycarbonate aromatique en une quantité de 1% en poids ou plus, on observe une tendance à la diminution de la résistance au choc pour des températures de moulage de 340°C ou plus.

De plus, les substituants X_1 à X_8 ont un grand effet sur la compatibilité des substrats avec les ignifuges. Les sels de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux de formule générale (I) dont tous les symboles X_1 à X_8 représentent un atome d'hydrogène constituent ceux des ignifuges de l'invention qui présentent la compatibilité la moins bonne. Tous les autres substituants améliorent la compatibilité. En particulier, les radicaux alkyles, aryles et aralkyles

confèrent une compatibilité supérieure. Pour choisir la structure idéale que doit présenter la formule générale (I), on doit tenir compte de ces effets des substituants.

Comme la nomenclature des composés phosphorés cycliques répondant à la formule générale (I) est compliquée, pour rendre pratique la description de l'invention on utilise la nomenclature suivante dérivant du cycle phénanthrène : oxyde-9 de dihydro-9,10 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène :



Dans les composés de l'invention représentés par la formule générale (I), on préfère qu'au moins un des symboles X_1 à X_8 représente un groupe attirant les électrons par exemple un radical halogéno, cyano, acyle, alkyle halogéno-substitué, aryle halogéno-substitué ou aralkyle et mieux qu'on moins un des symboles X_1 à X_8 représente un radical halogéno. Des exemples concrets des substituants figurent ci-après (pour simplifier seuls les substituants des positions 1 à 8 sont mentionnés et par exemple l'oxyde-9 de dihydro-9, 10 chloro-1 bromo-3 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène est abrégé en chloro-1 bromo-3) :

fluoro-3 ; fluoro-6 ; difluoro-2,6 ; chloro-1, chloro-3 ; chloro-6 ; dichloro-1,3 ; trichloro-1,3,6 ; trichloro-1,3,7 ; tétrachloro-1,3,5,7 ; tétrachloro-2,4,6,8 ; bromo-3 ; bromo-6 ; dibromo-1,3 ; dibromo-2,6 ; tribromo-1,3,7 ; cyano-3 ; cyano-6 ; acétyl-1 ; acétyl-3 ; benzoyl-3 ; trifluorométhyl-3 ; trifluorométhyl-6 ; phényl-1 ; phényl-3 ; méthyl-1 chloro-3 ; triméthyl-1,3,7 chloro-6 ; méthyl-1 dichloro-3,7 ; triméthyl-1,3,7 dichloro-2,6 ; triméthyl-1, 3,7 bromo-6 ; triméthyl-1,3,7 dibromo-2,6 ; tert-butyl-3 chloro-1 ; phényl-1 chloro-3 ; phényl-1 chloro-6 ; chloro-1 phényl-3 ; phényl-3 chloro-1 ; (chloro-4' phényl)-1 chloro-3 ; (chloro-4' phényl)-1

dichloro-3,6 ; (chloro-4' phényl)-1 dichloro-3,7 ; benzyl-1 chloro-3 ; benzyl-3 chloro-1 ; benzyl-1 dichloro-3,6 ; chloro-1 bromo-3 ; bromo-3 chloro-1 ; dichloro-1,7 bromo-3 ; dibromo-1,3 chloro-7 et dibromo-1,3 chloro-6.

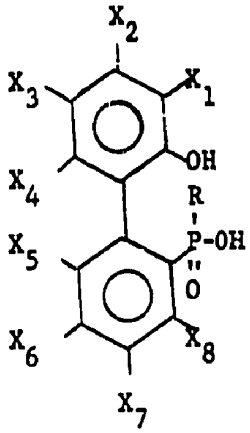
De plus la connaissance du principe technique de l'invention permet de choisir d'autres combinaisons possibles de substituants. Tous ces composés phosphorés cycliques forment des sels neutres avec les métaux alcalins ou alcalino-terreux et tous ces sels sont sous forme de poudre blanche.

Dans la présente description, les métaux alcalins sont les éléments appartenant au groupe Ia de la classification périodique et on peut citer comme tels métaux utiles à l'échelle industrielle, le lithium, le sodium, le potassium at le rubidium. Le pouvoir ignifuge et la compatibilité avec les substrats des ignifuges contenant ces métaux s'accroissent avec leur poids atomique. Dans la présente description, les métaux alcalino-terreux sont les éléments appartenant au groupe IIa de la classification périodique et on peut en citer comme exemples le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum. Les ignifuges contenant ces métaux sont caractérisés par le fait que bien que leur pouvoir ignifuge et leur compatibilité avec les substrats soient généralement inférieurs par comparaison aux sels de métaux alcalins, à l'exclusion du lithium, des mêmes composés phosphorés cycliques, leur solubilité dans l'eau est moindre. Les métaux alcalins et métaux alcalino-terreux que l'on peut se procurer dans le commerce sont le sodium, le potassium, le calcium, le strontium et le baryum.

Parmi les sels de métal alcalino-terreux de formule générale (I) figurent ceux qui ne sont compatibles avec les substrats qu'en une quantité extrêmement faible. La contribution au pouvoir ignifuge de la portion de ces sels qui ne se dissout pas dans les substrats est généralement faible. Cependant, lorsqu'on utilise ces sels en combinaison avec des sels de métal alcalin de formule générale (I) on observe une tendance à l'amélioration de leur compatibilité. Donc leur emploi sous forme d'un mélange de sels donne un bon résultat.

Les composés de formule générale (I) ainsi que leurs sels de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux sont tous nouveaux et on peut les préparer selon divers procédés.

Lorsqu'on chauffe à 130°C ou plus les sels de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux des composés répondant à la formule générale (II) :

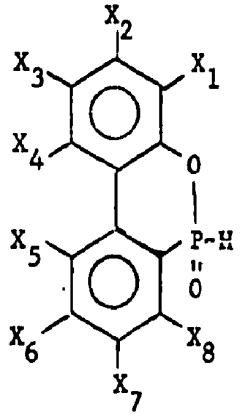


(II)

où les symboles X_1 à X_8 ont la même définition que dans la formule générale (I) (ces composés étant produits selon le procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 702 878) ils forment un cycle entre le radical -OH et le radical $-\overset{H}{\underset{O}{P}}-OH$ en libérant un atome d'hydrogène pour former les sels de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux de formule générale (I). Cette réaction s'effectue facilement lorsqu'on dissout ou met en suspension les sels métalliques dans un solvant ayant un point d'ébullition relativement élevé tel que l'éthylèneglycol, l'éther monoéthylique de l'éthylèneglycol, l'éther monobutylique de l'éthylèneglycol, l'éther monophénylique de l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éther monoéthylique du diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, le dichlorobenzène, l'anisole, le phénol ou similaires. Cette réaction est une réaction monomoléculaire et elle s'effectue de façon quantitative. Les substituants X_1 à X_8 ont un effet sur la vitesse de la réaction. S'il existe un groupe attirant les électrons parmi les substituants X_1 à X_8, la vitesse de réaction est réduite. Par exemple un composé où X_1 et X_3 parmi les symboles X_1 à X_8 représentent chacun un atome de chlore et les autres représentent un atome d'hydrogène nécessite des températures supérieures d'environ 30°C à celle que nécessite un composé où les symboles X_1 à X_8 représentent tous un atome d'hydrogène, pour qu'on obtienne la même vitesse de réaction. La température de réaction est

de 130°C ou plus et de préférence elle est comprise entre 150 et 300°C. La réaction s'achève généralement en une à huit heures à une température comprise entre 180°C et 250°C. Cette réaction monomoléculaire est caractéristique des composés phosphorés cycliques précités et présente l'avantage de fournir un produit ayant une pureté élevée avec un rendement élevé.

Sinon pour obtenir les composés de formule générale (I), on oxyde des composés phosphorés représentés par la formule générale (III)



(III)

où X_1 à X_8 ont la même définition que pour la formule générale (I) (voir le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 702 378). Comme agent d'oxydation, on peut utiliser des halogènes, le peroxyde d'hydrogène et une petite quantité d'iodure de potassium, des permanganates ou l'acide chromique, etc.

On peut effectuer une halogénation complémentaire des composés de formule (I) ou des halogénures d'acide correspondants, avec des halogènes ou des hypohalogénures ou similaires. Les positions des substituants halogéno varient selon le procédé d'halogénation. Par exemple si on fait agir le brome sur un composé phosphoré cyclique de formule générale (III) où les symboles X_1 à X_8 représentent tous un atome d'hydrogène, sous une forme anhydre, il se produit une réaction vigoureuse et il se forme tout d'abord un bromure d'acide (>P-Br) correspondant à la formule générale (I). De plus si l'on fait

agir une molécule additionnelle de brome, il se forme un bromure d'acide de formule (I) où X_3 représente un atome de brome et les autres X représentent tous un atome d'hydrogène. Lorsqu'on opère ainsi, l'halogénation s'effectue principalement sur les positions impaires.

D'autre part, si l'on met en suspension dans l'eau un composé phosphoré cyclique de formule (I) où X_1, X_3 et X_7 représentent chacun un radical méthyle et les autres symboles de X_1 à X_8 à l'exclusion de X_1, X_3 et X_7 représentent tous un atome d'hydrogène et que l'on ajoute de l'hypochlorite de sodium à la suspension obtenue à une température de 40°C ou moins puis qu'on arrête l'addition lorsque le liquide réactionnel a juste atteint la neutralité, il se dépose sous une forme cristalline un sel de sodium d'un composé phosphoré cyclique où le symbole X_6 du composé phosphoré cyclique de départ s'est transformé en un radical chloro. Selon ce procédé l'halogénation s'effectue même dans les positions paires.

Pour obtenir les sels de métal alcalin des composés phosphorés cycliques, on neutralise les composés de formule générale (I) avec un hydroxyde de métal alcalin ou un carbonate de métal alcalin. En ce qui concerne les sels de métal alcalino-terreux des composés de formule générale (I), comme les solubilités des sels de métal alcalino-terreux sont faibles, on préfère les préparer par double décomposition entre un sel de métal alcalino-terreux soluble dans l'eau et un sel de métal alcalin des composés de formule générale (I). En ce qui concerne les sels de métal alcalin des composés de formule générale (I), il est indésirable de précipiter leurs cristaux dans l'eau car ils contiennent alors de l'eau de cristallisation. De plus, une matière dont les cristaux ont été précipités dans l'eau a tendance à contenir des traces d'excès de composé basique à métal alcalin ; donc lorsqu'on utilise une telle matière comme ignifuge elle tend à favoriser la décomposition des substrats (voir l'exemple de référence 1 ci-après). Il est particulièrement souhaitable de purifier les sels de métal alcalin des composés de formule générale (I) par recristallisation avec des solvants organiques. La présence d'impuretés dans les ignifuges a un effet important sur le pouvoir ignifuge même lorsque ces impuretés ne sont présentes qu'à l'état de traces et ces impuretés risquent de conduire à une évaluation erronée. On doit donc faire attention à ces impuretés.

Il semble que les sels de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux jouent un rôle d'ignifuge en phase liquide ou en phase solide lors de la combustion. D'autre part, on dit que les halogènes qui sont des éléments constitutifs importants des ignifuges provoquent

l'extinction du feu en phase gazeuse (dans la flamme). De plus parmi les halogènes on utilise généralement le chlore et le brome comme éléments constitutifs des ignifuges.

Si l'on rajoute d'autres composés halogénés organiques aux sels de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux, en une petite quantité, on observe un accroissement notable du pouvoir ignifuge ce qui permet de réduire la quantité globale d'ignifuge ajoutée et par conséquent de réduire au minimum l'effet indésirable des additifs sur les propriétés caractéristiques des substrats.

Comme composés halogénés organiques utiles dans l'invention, on peut citer l'hexachlorobenzène, l'hexabromobenzène, le pentabromotoluène, le pentabromochlorocyclohexane, le décabromodiphényle, l'oxyde d'hexabromodiphényle, l'oxyde de décabromodiphényle, le perchloropentacyclododécane, le tétrabromobisphénol A, des polycondensats de tétrabromobisphénol A et d'acide carbonique, la tétrabromo-3,3',5,5' dioxy-4-4' diphénylsulfone, les esters de l'acide tétrabromophtalique, les esters de l'acide hexachloroendométhylènetétrahydrophtalique, l'isocyanurate de tris(dibromo-2,3 propyle), les paraffines chlorées, le phosphate de tris(dichloropropyle), le phosphate de tris(chloro-2 éthyle), l'oxyde-9 de dihydro-9,10 dibromo-1,3 méthyl-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène, l'oxyde de dibromophénylglycidyle, l'oxyde de tribromoglycidyle, le tribromoaniline, etc.
On peut mélanger les sels de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux des composés de formule générale (I) avec les composés halogénés organiques en une proportion quelconque et utiliser le mélange obtenu comme ignifuge mais de préférence on mélange 30 à 3000 parties en poids de composés halogénés organiques avec 100 parties en poids des sels de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux des composés de formule générale (I) et on ajoute le mélange obtenu à des substrats.

Les ignifuges ou les ignifuges composites de l'invention présentent une efficacité spécifique vis-à-vis des composés organiques de poids moléculaire élevé préparés à partir d'alkylidènebisphénols comme matière première. Parmi ces composés organiques de poids moléculaire élevé, figurent les résines de polycarbonate aromatique et les résines constituées de polycondensats ou de copolycondensats de

composés aromatiques dihydroxylés, y compris les alkylidènebisphénols, et d'acides aromatiques dicarboxyliques, etc. Lorsqu'on ajoute les ignifuges ou les ignifuges composites de l'invention à raison de 0,02 à 10 parties en poids et de préférence de 0,1 à 5 parties en poids, à 100 parties en poids de substrats constitués de ces résines, on peut obtenir des compositions de résine dont la combustibilité est appropriée.

Généralement on évalue les propriétés ignifuges des résines à mouler telles que les résines de polycarbonate aromatique ou les polycondensats ou copolycondensats de composés aromatiques dihydroxylés et d'acides aromatiques dicarboxyliques, selon la norme Subject 94 d'Underwriter's Laboratories Inc. (appelée ci-après UL-94). Avec les ignifuges de l'invention, même dans les conditions les plus sévères des évaluations des propriétés ignifuges de cette évaluation, on peut obtenir une diminution de l'inflammabilité sans aucune diminution des propriétés caractéristiques des substrats.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

Exemple 1.

Dans un ballon à quatre cols de 2000 ml muni d'un réfrigérant à reflux ayant un thermomètre, d'une ampoule à robinet, d'un piège à eau et d'un agitateur, on introduit 570 g (2 moles) d'oxyde-9 de dihydro-9,10 dichloro-1,3 phospha-9 oxa-10 phénanthrène (correspondant à la formule générale (III) et 900 g d'éthylèneglycol et on ajoute goutte à goutte en agitant par l'ampoule à robinet une solution aqueuse à 40% d'hydroxyde de sodium pour que le pH du contenu atteigne pratiquement la neutralité au papier réactif au bleu de bromothymol. Il se forme un sel de sodium d'un composé correspondant à la formule générale (II). Lorsqu'on chauffe ensuite le ballon, son contenu bout avec dégagement de vapeur d'eau. Avec l'élimination de la vapeur d'eau, la température intérieure du ballon s'élève. Lorsque la température atteint 170°C, de l'hydrogène commence à se dégager. Lorsqu'on élève encore la température jusqu'à environ 208°C, le dégagement d'hydrogène cesse en environ 8 heures. On considère que la réaction a alors atteint son point final. On verse le mélange réactionnel dans 4000 ml d'eau. On ajoute progressivement 260 ml d'acide

chlorhydrique environ 10 N pour précipiter le produit obtenu sous forme de l'acide libre que l'on refroidit à la température ordinaire, que l'on filtre et que l'on sèche pour obtenir environ 600 g de cristaux que l'on recristallise dans l'éthanol pour obtenir une poudre cristalline blanche ayant une teneur en phosphore de 10,25% (valeur théorique : 10,29%), un indice d'acide de 186 (valeur théorique 186,4) et un point de fusion de 260°C ou plus (la poudre ne fond pas même lorsqu'on la chauffe à 260°C ; on utilise la même expression ci-après). La chromatographie liquide confirme que la poudre est constituée d'une substance simple. C'est l'oxyde-9 de dihydro-9,10 dichloro-1,3 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène qui correspond à un composé de formule générale (I) où les symboles X_1 et X_3 représentent un radical chloro et les symboles X_2, X_4, X_5, X_6, X_7 et X_8 représentent chacun un atome d'hydrogène. Ce composé est appelé ci-après CA-Cl,3.

Exemple 1-1.

On met en suspension environ 20 g du CA-Cl,3 produit dans l'exemple 1 dans 100 ml d'eau contenue dans un bécher de 300 ml. On ajoute à la suspension une solution aqueuse à 5% d'hydroxyde de lithium en agitant lentement au bain-marie puis on dissout. On rend la solution obtenue juste neutre, on filtre à chaud pour éliminer les impuretés et on concentre pour que des cristaux déposent sous l'effet d'un léger refroidissement. On refroidit progressivement le liquide obtenu à 10°C pour précipiter des cristaux blancs que l'on filtre sur un filtre en verre et qu'on sèche à 120°C pour obtenir 17 g de poudre cristalline. Cette poudre est le sel de lithium du CA-Cl,3 et on l'appelle ci-après CA-Cl,3-Li.

Exemple 1-2.

On met en suspension environ 20 g du CA-Cl,3 produit dans l'exemple 1 dans 50 ml d'eau contenus dans un ballon de 500 ml. On ajoute à la suspension une solution aqueuse à 30% d'hydroxyde de sodium en agitant lentement pour obtenir la dissolution et amener le liquide juste à la neutralité puis on ajoute 300 ml de butanol normal. On fixe au ballon un réfrigérant à reflux muni d'un piège à eau puis on chauffe pour effectuer la séparation azéotrope de l'eau. Lorsque l'élimination de l'eau par distillation a presque cessé, on filtre la solution à chaud et on la refroidit à 10°C pour précipiter des

cristaux blancs que l'on filtre sur un filtre de verre et qu'on sèche pour obtenir environ 19 g de poudre cristalline. Cette poudre est le sel de sodium du CA-Cl,3 et on l'appelle ci-après CA-Cl,3-Na.

Exemple 1-3.

On met en suspension environ 20 g de CA-Cl,3 dans 20 ml d'eau contenus dans un ballon de 300 ml. On ajoute à la suspension une solution aqueuse à 40% d'hydroxyde de potassium en agitant pour dissoudre et amener le liquide juste à la neutralité puis on ajoute 150 ml de butanol normal. On monte sur le ballon un réfrigérant à reflux muni d'un piège à eau et on chauffe pour effectuer la séparation azéotrope de l'eau. Lorsque l'élimination de l'eau par distillation a presque cessé, on filtre la solution à chaud et on refroidit à 10°C pour précipiter des cristaux que l'on filtre sur un filtre de verre et qu'on sèche pour obtenir environ 20 g de poudre cristalline. Cette poudre est le sel de potassium du CA-Cl,3 et on l'appelle ci-après CA-Cl,3-K.

Exemple 1-4.

On neutralise environ 20 g de CA-Cl,3 avec du carbonate de rubidium comme dans l'exemple 1-3 pour obtenir environ 21 g du sel de rubidium du CA-Cl,3 qu'on appelle ci-après CA-Cl,3-Rb.

Exemple 1-5.

On dissout 20 g du CA-Cl,3-Na très pur obtenu selon le procédé de l'exemple 1-2 dans 70 ml d'eau. On chauffe la solution à 70°C et on ajoute en agitant 30 g d'une solution aqueuse à 20% de sulfate de magnésium. Après environ 20 min d'agitation à cette température, on refroidit le liquide pour former un précipité qu'on filtre, qu'on lave et qu'on sèche à la température ordinaire pour obtenir 18 g de poudre cristalline. Cette poudre est le sel de magnésium du CA-Cl,3 et on l'appelle ci-après CA-Cl,3-Mg.

Exemple 1-6.

On dissout environ 20 g de CA-Cl,3-Na dans 100 ml d'eau et on traite la solution obtenue avec du chlorure de calcium comme dans l'exemple 1-5 pour obtenir environ 19 g du sel de calcium du CA-Cl,3 que l'on appelle ci-après CA-Cl,3-Ca.

Exemple 1-7.

On dissout environ 20g de CA-Cl,3-Na dans 150 ml d'eau et on traite la solution obtenue avec du chlorure de strontium comme

dans l'exemple 1-5 pour obtenir environ 20 g du sel de strontium du CA-Cl,3 que l'on appelle ci-après CA-Cl,3-Sr.

Exemple 1-8.

On dissout environ 20 g de CA-Cl,3-Na dans 150 ml d'eau et on traite la solution obtenue avec du chlorure de baryum comme dans l'exemple 1-5 pour obtenir environ 20 g du sel de baryum du CA-Cl,3 que l'on appelle ci-après CA-Cl,3-Ba.

Exemple 2.

Dans le même ballon à quatre cols que dans l'exemple 1, on introduit 374 g (1 mole) d'oxyde-9 de dihydro-9,10 dibromo-1,3 phospha-9 oxa-10 phénanthrène et 1000 g d'éthylèneglycol et on ajoute goutte à goutte en agitant avec une ampoule à robinet, une solution aqueuse à 30% d'hydroxyde de sodium pour amener le contenu juste à la neutralité au papier réactif au bleu de bromothymol. On obtient ainsi le sel de sodium d'un composé de formule générale (II) où X_1 et X_3 représentent un atome de brome et X_2, X_4, X_5, X_6, X_7 et X_8 représentent chacun un atome d'hydrogène. Lorsqu'on chauffe le ballon pour élever la température de son contenu, de l'eau commence à distiller. Après avoir séparé cette eau, on élève à nouveau la température du contenu pour qu'elle dépasse 190°C. On observe un dégagement d'hydrogène à la partie supérieure du réfrigérant à reflux. Après environ 2 à 3 h, le dégagement d'hydrogène cesse et on considère qu'on a atteint le point final de la réaction. On verse le mélange réactionnel dans 4000 ml d'eau. On ajoute progressivement 130 ml d'acide chlorhydrique environ 10 N pour libérer le produit sous forme d'un acide puis on agite suffisamment. On refroidit le liquide obtenu à 10°C puis on filtre et on sèche pour obtenir environ 370 g de cristaux que l'on purifie par recristallisation avec de l'éther monométhylique de l'éthylèneglycol pour obtenir environ 320 g d'une poudre cristalline blanche ayant une teneur en phosphore de 8,0% (valeur théorique 7,92%), un indice d'acide de 144 (valeur théorique 143,9) et un point de fusion de 260°C ou plus. La chromatographie liquide confirme que cette poudre est une substance simple. C'est l'oxyde-9 de dihydro-9,10 dibromo-1,3 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène qui correspond à un composé de formule générale (I) où X_1 et X_3 représentent un atome de brome et X_2, X_4, X_5, X_6, X_7 et X_8 représentent chacun un atome d'hydrogène, que l'on appelle ci-après CA-Br1,3.

Exemple 2-1.

On traite le CA-B1,3 comme dans les exemples 1-1 à 1-8 pour obtenir respectivement les sels suivants ; sels de lithium du CA-B1,3 (CA-B1,3-Li), sel de sodium du CA-B1,3 (CA-B1,3-Na), sel de potassium du CA-B1,3 (CA-B1,3-K), sel de rubidium du CA-B1,3 (CA-B1,3-Rb), sel de magnésium du CA-B1,3 (CA-B1,3-Mg), sel de calcium du CA-B1,3 (CA-B1,3-Ca), sel de strontium du CA-B1,3 (CA-B1,3-Sr) et sel de baryum du CA-B1,3 (CA-B1,3-Ba).

Exemple 3.

Dans le même ballon à quatre cols que dans l'exemple 1, on introduit 516 g (2 moles) d'oxyde-9 de dihydro-9,10 acétyl-3 phospha-9 oxa-10 phénanthrène et 800 g de diéthylèneglycol et on ajoute goutte à goutte avec une ampoule à robinet, en agitant, une solution aqueuse à 30% d'hydroxyde de sodium pour amener le contenu juste à la neutralité au papier réactif au bleu de bromothymol. On forme ainsi le sel de sodium d'un composé de formule générale (II) où X_3 représente le radical acétyle et les symboles X_1 à X_8 à l'exception de X_3 représentent tous un atome d'hydrogène. Lorsqu'on chauffe le ballon et que la température de son contenu s'élève, de l'eau se sépare par distillation. On élève encore la température du contenu pour qu'elle dépasse 250°C. On observe un dégagement d'hydrogène au sommet du refrigérant à reflux. Après environ 8 h, le dégagement d'hydrogène cesse et on considère que l'on a atteint le point final de la réaction. On verse le mélange réactionnel dans 4000 ml d'eau. On ajoute progressivement 260 ml d'acide chlorhydrique environ 10 N pour libérer le produit sous forme d'un acide. Après avoir suffisamment agité, on refroidit la matière obtenue à 10°C puis on filtre et on sèche pour obtenir environ 500 g de cristaux que l'on purifie par recristallisation dans l'éthanol pour obtenir environ 420 g d'une poudre cristalline blanche ayant une teneur en phosphore de 11,3% (valeur théorique 11,3%), un indice d'acide de 205 (valeur théorique 204,6) et un point de fusion de 240°C ou plus. La chromatographie liquide confirme que la poudre est une substance simple. C'est l'oxyde-9 de dihydro-9,10 acétyl-3 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène qui correspond à un composé de formule générale (I) où X_3 représente le radical acétyle et X_1 à X_8 à l'exception de X_3 représentent chacun un atome d'hydrogène, que l'on appelle ci-après CA-Ac3.

Exemple 3-1

On traite le CA-Ac3 comme dans les exemples 1-1 à 1-8 pour obtenir respectivement les sels suivants : sel de lithium du CA-Ac3 (CA-Ac3-Li), sel de sodium du CA-Ac3 (CA-Ac3-Na), sel de potassium du Ca-Ac3 (CA-Ac3-K), sel de rubidium du CA-Ac3 (CA-Ac3 Rb), sel de magnésium du CA-Ac3 (CA-Ac3-Mg), sel de calcium du CA-Ac3 (CA-Ac3-Ca), sel de strontium du CA-Ac3 (CA-Ac3-Sr) et sel de baryum du CA-Ac3 (CA-Ac3-Ba).

Exemple 4

On traite 501 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 chloro-1 phospha-9 oxa-10 phénanthrène comme dans l'exemple 1, pour obtenir environ 420 g d'une poudre blanche qui est une substance simple constituée de l'oxyde-9 de dihydro-9,10 chloro-1 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène ayant une teneur en phosphore de 11,5% (valeur théorique : 11,6%), un indice d'acide de 210 (valeur théorique : 210,4) et un point de fusion de 240°C ou plus, que l'on appelle ci-après CA-Cl.

Exemple 4-1

On met en suspension environ 20 g de CA-Cl dans 50 ml d'eau dans un ballon de 300 ml. On agite le ballon et on ajoute une solution aqueuse à 40% d'hydroxyde de potassium pour dissoudre et amener la solution juste à la neutralité. On ajoute de plus 120 ml de butanol normal. On fixe au ballon un réfrigérant à reflux muni d'un piège à eau, puis on chauffe pour séparer l'eau par distillation azéotrope. Lorsque la distillation de l'eau a cessé, on filtre la solution à chaud et on la refroidit progressivement à 10°C. Des cristaux blancs précipitent, on les filtre sur un filtre de verre et on les sèche pour obtenir environ 20 g d'une poudre cristalline. Cette poudre est le sel de potassium du CA-Cl et on l'appelle ci-après CA-Cl-K.

Exemple 5

On traite, comme décrit dans l'exemple 1, 501 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 chloro-3 phospha-9 oxa-10 phénanthrène pour obtenir environ 450 g d'une poudre blanche constituée d'une substance simple qui est l'oxyde-9 de dihydro-9,10 chloro-3 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène ayant une teneur en phosphore de 11,9% (valeur

théorique : 11,6%), un indice d'acide de 211 (valeur théorique : 210,4) et un point de fusion de 240°C ou plus que l'on appelle ci-après CA-C3.

Exemple 5-1

On traite environ 20 g de CA-C3 comme dans l'exemple 4-1 pour obtenir environ 20 g du sel de potassium du CA-C3 sous forme de cristaux blancs que l'on appelle ci-après CA-C3-K.

Exemple 6

On introduit 300 ml d'eau dans un ballon à 4 cols de 2 000 ml, muni d'un thermomètre, d'une ampoule à robinet, d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, et on y met en suspension 232 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène ayant un point de fusion de 205°C, une teneur en phosphore de 13,4% (valeur théorique : 13,34%) et un indice d'acide de 242 (valeur théorique : 241,7). On ajoute progressivement, goutte à goutte, à la suspension obtenue une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ayant une teneur en chlore actif d'environ 7%, en agitant à la température ordinaire. Comme il se produit une libération de chaleur au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, on refroidit pour que la température du contenu ne dépasse pas 30°C. On ajoute la solution aqueuse d'hypochlorite de sodium jusqu'à ce que le contenu atteigne juste la neutralité. Bien que le mélange réactionnel ait déjà laissé déposer des cristaux, on le refroidit à 0°C, puis on filtre et on sèche les cristaux précipités pour obtenir environ 190 g d'une poudre blanche que l'on dissout dans 1 500 ml d'eau. On précipite un acide dans la solution obtenue avec de l'acide chlorhydrique environ 10 N, puis on filtre, on sèche et on recristallise dans l'éthanol pour obtenir environ 140 g d'une substance simple ayant une teneur en phosphore de 11,9% (valeur théorique : 11,6%), un indice d'acide de 210 (valeur théorique : 210,4) et un point de fusion de 240°C ou plus. Cette substance est un composé ayant un atome de chlore et la chromatographie liquide ainsi que le spectre infrarouge confirment que ce composé est le CA-C3 ou oxyde-9 de dihydro-9,10 chloro-3 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène.

Exemple 7

On traite 268 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 triméthyl-1,3,7 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène avec une solution

aqueuse d'hypobromite de sodium à 60°C, comme dans l'exemple 6, pour obtenir environ 250 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 triméthyl-1,3,7 bromo-6 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène ayant une teneur en phosphore de 8,7% (valeur théorique : 8,77%), un indice d'acide de 160 (valeur théorique : 158,9) et un point de fusion de 260°C ou plus que l'on appelle ci-après CA-M1,3,7-B6.

Exemple 7-1

On traite environ 20 g de CA-M1,3,7-B6 comme dans l'exemple 4-1 pour obtenir environ 20 g du sel de potassium du CA-M1,3,7-B6 sous forme de cristaux blancs que l'on appelle ci-après CA-M1,3,7-B6-K.

Exemple 8

On traite 353 g de CA-M1,3,7-B6 avec une solution aqueuse d'hypobromite de sodium à 60°C comme dans l'exemple 6 pour obtenir environ 320 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 triméthyl-1,3,7 dibromo-2,6 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène ayant une teneur en phosphore de 7,2% (valeur théorique : 7,17%), un indice d'acide de 131 (valeur théorique : 129,9) et un point de fusion de 240°C ou plus, que l'on appelle ci-après CA-M1,3,7-B2,6.

Exemple 8-1

On traite du CA-M1,3,7-B2,6 comme dans les exemples 1-1 à 1-8 pour obtenir, respectivement, les sels suivants :
sel de lithium du CA-M1,3,7-B2,6 (CA-M1,3,7-B2,6-Li),
sel de sodium du CA-M1,3,7-B2,6 (CA-M1,3,7-B2,6-Na),
sel de potassium du CA-M1,3,7-B2,6 (CA-M1,3,7-B2,6-K),
sel de rubidium du CA-M1,3,7-B2,6 (CA-M1,3,7-B2,6-Rb),
sel de magnésium du CA-M1,3,7-B2,6 (CA-M1,3,7-B2,6-Mg),
sel de calcium du CA-M1,3,7-B2,6 (CA-M1,3,7-B2,6-Ca),
sel de strontium du CA-M1,3,7-B2,6 (CA-M1,3,7-B2,6-Sr), et
sel de baryum du CA-M1,3,7-B2,6 (CA-M1,3,7-B2,6-Ba).

Exemple 9

Dans un ballon à 3 cols de 200 ml muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, on introduit 50 g du sel de potassium de l'oxyde-9 de dihydro-9,10 bromo-6 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène (CA-B6-K), 30 g de fluorure de potassium et 100 g de diéthylèneglycol; et on chauffe le ballon en agitant

de façon que son contenu bouille lentement. Du dioxanne et de l'eau se forment peu à peu, ce qui abaisse la température du contenu. Tandis que l'on élimine ces composés, on maintient l'ébullition initiale pour que la réaction s'effectue pendant 8 h. On refroidit le mélange réactionnel à la température ordinaire pour précipiter un excès de fluorure de potassium et le bromure de potassium formé par la réaction et on les élimine par filtration. On ajoute au filtrat 100 ml d'eau, puis 30 ml d'acide chlorhydrique 10 N pour précipiter un acide qu'on filtre, qu'on sèche et qu'on recristallise dans l'éthanol pour obtenir environ 20 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 fluoro-6 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène ayant une teneur en phosphore de 12,3% (valeur théorique : 12,4%), un indice d'acide de 224 (valeur théorique : 224,3) et un point de fusion de 240°C ou plus, que l'on appelle ci-après CA-F6.

Exemple 9-1

On traite environ 20 g de CA-F6 comme dans l'exemple 4-1 pour obtenir environ 21 g du sel de potassium du CA-F6 sous forme de cristaux blancs que l'on appelle ci-après CA-F6-K.

Exemple 10

Dans le même ballon à 3 cols que dans l'exemple 9, on introduit 50 g de CA-B6-K, 30 g de cyanure de potassium et 100 g de diéthylèneglycol, puis on chauffe le ballon en agitant pour que le contenu bouille lentement. Il se forme du dioxanne et de l'eau, ce qui abaisse le point d'ébullition. Tandis que l'on élimine ces composés, on maintient la température initiale d'ébullition pour que la réaction s'effectue pendant 5 h. On ajoute 150 ml d'eau au mélange réactionnel, puis de l'acide chlorhydrique 10 N, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation de cristaux. Comme il se dégage simultanément de l'acide cyanhydrique qui est un poison mortel, on doit ajouter l'acide chlorhydrique en prenant soin de ne pas inhaler l'acide cyanhydrique. On filtre les cristaux précipités, on les sèche et on recristallise dans l'éthanol pour obtenir environ 26 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 cyano-6 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène ayant une teneur en phosphore de 12% (valeur théorique : 12,04%), un indice d'acide de 220 (valeur théorique : 218,2) et un point de fusion de 240°C ou plus, que l'on appelle ci-après CA-CN6.

Exemple 10-1

On traite environ 20 g de CA-CN6 comme dans l'exemple 4-1 pour obtenir environ 20 g du sel de potassium du CA-CN6 sous forme de cristaux blancs que l'on appelle ci-après CA-CN6-K.

Exemple 11

On traite environ 30 g de CA-CN6 avec du trifluorure de bore pour obtenir environ 20 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 trifluoro-méthyl-6 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène ayant une teneur en phosphore de 10,1% (valeur théorique : 10,3%), un indice d'acide de 188 (valeur théorique : 186,9) et un point de fusion de 240°C ou plus que l'on appelle ci-après CA-TFM6.

Exemple 11-1

On traite environ 20 g de CA-TFM6 comme dans l'exemple 4-1 pour obtenir environ 20 g du sel de potassium du CA-TFM6 sous forme de cristaux blancs que l'on appelle ci-après CA-TFM6-K.

Exemple 12

On traite 384 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 trichloro-1,3,7 phospha-9 oxa-10 phénanthrène comme dans l'exemple 3 pour obtenir 320 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 trichloro-1,3,7 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène ayant une teneur en phosphore de 9,1% (valeur théorique : 9,23%), un indice d'acide de 168,7 (valeur théorique : 167,22) et un point de fusion de 260°C ou plus, que l'on appelle ci-après CA-Cl,3,7.

Exemple 12-1

On traite du CA-Cl,3,7 comme dans les exemples 1-1 à 1-8 pour obtenir respectivement les sels suivants : sel de lithium du CA-Cl,3,7 (CA-Cl,3,7-Li), sel de sodium du CA-Cl,3,7 (CA-Cl,3,7-Na), sel de potassium du CA-Cl,3,7 (CA-Cl,3,7-K), sel de rubidium du CA-Cl,3,7(CA-Cl,3,7-Rb), sel de magnésium du CA-Cl,3,7 (CA-Cl,3,7-Mg), sel de calcium du CA-Cl,3,7 (CA-Cl,3,7-Ca), sel de strontium du CA-Cl,3,7 (CA-Cl,3,7-Sr) et sel de baryum du CA-Cl,3,7 (CA-Cl,3,7-Ba).

Exemple 13

On traite 288 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 tert-butyl-3 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène, comme dans l'exemple 6, pour obtenir 280 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 tert-butyl-3 chloro-1 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène ayant une teneur en phosphore

de 9,5% (valeur théorique : 9,60%), un indice d'acide de 174 (valeur théorique : 173,8) et un point de fusion de 240°C ou plus, que l'on appelle ci-après CA-Bu3-Cl.

Exemple 13-1

On traite environ 20 g de CA-Bu3-Cl comme dans l'exemple 4-1 pour obtenir environ 20 g du sel de potassium du CA-Bu3-Cl sous forme de cristaux blancs, que l'on appelle ci-après CA-Bu3-Cl-K.

Exemple 14

On traite, comme dans l'exemple 3, 495,5 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 (chloro-4' phényl)-1 dichloro-3,7 phsopha-9 oxa-10 phénanthrène pour obtenir 460 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 (chloro-4' phényl)-1 dichloro-3,7 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène ayant une teneur en phosphore de 7,7% (valeur théorique : 7,53%), un indice d'acide de 140 (valeur théorique : 136,3) et un point de fusion de 260°C ou plus, que l'on appelle ci-après CA-CP1-C3,7.

Exemple 14-1

On traite environ 20 g de CA-CP1-C3,7 comme dans l'exemple 4-1 pour obtenir environ 20 g du sel de potassium du CA-CP1-C3,7 sous forme de cristaux blancs, que l'on appelle ci-après CA-CP1-C3,7-K.

Exemple 15

On traite, comme dans l'exemple 6, 308 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 phényl-1 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène pour obtenir 250 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 phényl-1 chloro-3 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène ayant une teneur en phosphore de 9,1% (valeur théorique : 9,04%), un indice d'acide de 165 (valeur théorique : 163,7) et un point de fusion de 260°C ou plus, que l'on appelle ci-après CA-P1-C3.

Exemple 15-1

On traite environ 20 g de CA-CP1-C3 comme dans l'exemple 4-1 pour obtenir environ 20 g du sel de potassium du CA-P1-C3 sous forme de cristaux blancs que l'on appelle ci-après CA-P1-C3-K.

Exemple 16

On traite 322 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 benzyl-3 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène comme dans l'exemple 6 pour obtenir 270 g d'oxyde-9 de dihydro-9,10 benzyl-3 chloro-1 hydroxy-9 phospha-9 oxa-10 phénanthrène ayant une teneur en phosphore de 8,6%

(valeur théorique : 8,68%), un indice d'acide de 160 (valeur théorique : 157,3) et un point de fusion de 240°C ou plus, que l'on appelle ci-après CA-Bz3-Cl.

Exemple 16-1

On traite environ 20 g de CA-Bz3-Cl comme dans l'exemple 4-1 pour obtenir environ 20 g du sel de potassium du CA-Bz3-Cl sous forme de cristaux blancs que l'on appelle ci-après CA-Bz3-Cl-K.

Exemple 17

On ajoute des ignifuges à 100 parties en poids de Panlite K-1,300 (nom commercial d'une résine de polycarbonate qui est un polycondensat de bisphénol A et d'acide carbonique, fabriquée par Teijin Kasei Kabushiki Kaisha, Japon) et on malaxe le mélange à 270°C avec un mélangeur Brabender pour laboratoire. On traite la matière avec une machine de moulage par compression à 280°C pour préparer une feuille épaisse de 1,5 mm dans laquelle on découpe un échantillon long de 127 mm et large de 13 mm. On soumet cet échantillon à une évaluation et une notation des propriétés ignifuges selon la méthode d'essai UL94. La notation selon l'ordre de croissance des propriétés ignifuges est HB, V-2, V-1 et V-0.

Exemple 17-1

On évalue, comme indiqué dans l'exemple 17, les propriétés ignifuges des produits obtenus dans les exemples 1-1 à 1-8. Les résultats figurent dans le tableau I ci-après. L'examen de ce tableau montre la différence d'efficacité entre les sels de métal alcalin et les sels de métal alcalino-terreux.

TABLEAU I

Ignifuge	Quantité ajoutée (parties)	Notation	Quantité ajouté (parties)	Notation
Néant	-	HB		
CA-Cl,3-Li	0,5	V - 2	2,0	V - 1
CA-Cl,3-Na	0,5	V - 1	2,0	V - 0
CA-Cl,3-K	0,5	V - 1	2,0	V - 0
CA-Cl,3-Rb	0,5	V - 1	2,0	V - 0
CA-Cl,3-Mg	0,5	V - 2	2,0	V - 2
CA-Cl,3-Ca	0,5	V - 2	2,0	V - 1
CA-Cl,3-Sr	0,5	V - 1	2,0	V - 1
CA-Cl,3-Ba	0,5	V - 1	2,0	V - 1

Exemple 17-2

On évalue comme décrit dans l'exemple 17 les propriétés ignifuges des produits obtenus dans les exemples 2-1, 3-1, 8-1 et 12-1. Les résultats figurent dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

Ignifuge	Quantité ajoutée (parties)	Notation	Transparence
CA-B1,3-Li	2,0	HB	transparent
CA-B1,3-Na	2,0	V - 2	transparent
CA-B1,3-K	2,0	V - 2	transparent
CA-B1,3-Rb	2,0	V - 1	transparent
CA-B1,3-Mg	2,0	HB	un peu trouble
CA-B1,3-Ca	2,0	V - 2	trouble
CA-B1,3-Sr	2,0	V - 2	trouble
CA-B1,3-Ba	2,0	V - 2	trouble
CA-Ac3-Li	2,0	V - 1	transparent
CA-Ac3-Na	2,0	V - 0	transparent
CA-Ac3-K	2,0	V - 0	transparent
CA-Ac3-Rb	2,0	V - 0	transparent
CA-Ac3-Mg	2,0	V - 1	trouble
CA-Ac3-Ca	2,0	V - 1	trouble
CA-Ac3-Sr	2,0	V - 0	trouble
CA-Ac3-Ba	2,0	V - 0	trouble
CA-M1,3,7-B2,6-Li	2,0	V - 0	transparent
CA-M1,3,7-B2,6-Na	2,0	V - 0	transparent
CA-M1,3,7-B2,6-K	2,0	V - 0	transparent
CA-M1,3,7-B2,6-Rb	2,0	V - 0	transparent
CA-M1,3,7-B2,6-Mg	2,0	V - 1	un peu trouble
CA-M1,3,7-B2,6-Ca	2,0	V - 0	trouble
CA-M1,3,7-B2,6-Sr	2,0	V - 0	trouble
CA-M1,3,7-B2,6-Ba	2,0	V - 0	trouble
CA-C1,3,7-Li	2,0	V - 1	transparent
CA-C1,3,7-Na	2,0	V - 0	transparent
CA-C1,3,7-K	2,0	V - 0	transparent
CA-C1,3,7-Rb	2,0	V - 0	transparent
CA-C1,3,7-Mg	2,0	V - 1	un peu trouble
CA-C1,3,7-Ca	2,0	V - 0	trouble
CA-C1,3,7-Sr	2,0	V - 0	trouble
CA-C1,3,7-Ba	2,0	V - 0	trouble

Parmi les sels de métal alcalino-terreux du tableau II, certains présentent une insuffisance de la compatibilité, mais leur compatibilité est améliorée par l'emploi simultané avec les sels de métal alcalin. Par exemple, lorsqu'on mélange 1,0 partie du CA-M1,3,7-B2,6-K précité avec 1,0 partie du CA-M1,3,7-B2,6-Ca précité, on obtient un ignifuge transparent ayant une notation de V-0.

Exemple 17-3

On effectue selon l'exemple 17 des essais de détermination des propriétés ignifuges de composés choisis parmi ceux des exemples précédents, pour déterminer la différence d'effet due à l'halogène et la différence d'effet due à la position de la substitution. Les résultats figurent dans le tableau III ci-après.

TABLEAU III

Ignifuge	Quantité ajoutée (parties)	Notation	Transparence
CA-C1-K	2,0	V - 2	transparent
CA-C3-K	2,0	V - 2	transparent
CA-B1,3-K	2,0	V - 2	transparent
CA-M1,3,7-B2,6-K	2,0	V - 0	transparent
CA-M1,3,7-B6-K	2,0	V - 1	transparent
CA-F6-K	2,0	V - 0	un peu trouble

Exemple 17-4

Sur des composés d'autres exemples, on évalue les propriétés ignifuges comme décrit dans l'exemple 17. Les résultats figurent dans le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

Ignifuge	Quantité ajoutée (parties)	Notation	Transparence
CA-CN6-K	2,0	V - 0	un peu trouble
CA-TFM6-K	2,0	V - 0	transparent
CA-Bu3-C1-K	2,0	V - 1	transparent
CA-CP1-C3,7-K	2,0	V - 0	transparent
CA-P1-C3-K	2,0	V - 1	transparent
CA-Bz3-C1-K	2,0	V - 1	transparent

Exemple 18

On ajoute un agent ignifuge et des composés organiques halogénés (halogénures) à 100 parties en poids de Panlite K1-1,300 (résine de polycarbonate aromatique qui est un polycondensat de bisphénol A et d'acide carbonique) et on évalue et note les propriétés ignifuges des compositions obtenues comme décrit dans l'exemple 17. Les résultats figurent dans le tableau V ci-après. Toutes les compositions sont transparentes. La quantité ajoutée est exprimée en parties en poids.

TABLEAU V

Ignifuge	Quantité ajoutée	Halogénure	Quantité ajoutée	Notation
-	-	DBDE ±1	2,0	HB
-	-	TBA ±2	2,0	HB
-	-	BPC ±3	2,0	HB
CA-C1,3-K	0,5	DBDE	0,5	V - 0
CA-C1,3-Rb	0,3	BPC	1,0	V - 0
CA-Ac3-K	0,5	DBDE	1,0	V - 0
CA-C1,3,7-K	0,2	DBDE	0,5	V - 0
CA-C1-K	2,0	DBDE	2,0	V - 0
CA-C3-K	2,0	DBDE	2,0	V - 1
CA-B1,3-K	2,0	DBDE	2,0	V - 1
CA-M1,3,7-B2,6-K	0,5	DBDE	1,0	V - 0

TABLEAU V (suite)

Ignifuge	Quantité ajoutée	Halogénure	Quantité ajoutée	Notation
CA-M1,3,7-B6-K	1,0	DBDE	2,0	V - 0
CA-F6-K	0,1	DBDE	0,5	V - 0
CA-CN6-K	0,5	DBDE	0,5	V - 0
CA-TFM6-K	0,5	DBDE	0,5	V - 0
CA-Bu3-C1-K	0,5	DBDE	1,0	V - 1
CA-CP1-C3,7-K	0,5	DBDE	1,0	V - 0
CA-P1-C3-K	0,5	DBDE	1,0	V - 1
CA-Bz3-C1-K	0,5	DBDE	1,0	V - 1

*1 : oxyde de décabromodiphényle

*2 : tétrabromobisphénol A

*3 : polycondensat de tétrabromobisphénol A et d'acide carbonique.

Exemple 19

On ajoute un ignifuge ou un ignifuge composite à 100 parties en poids d'une résine qui est un copolycondensat de bisphénol A avec de l'acide téréphtalique et de l'acide isophtalique dont la moyenne des motifs de bisphénol A est de 70, puis on malaxe avec un mélangeur Brabender de laboratoire à 290°C et on traite avec une machine de moulage par compression à 300°C pour préparer des feuilles épaisses de 1,5 mm dans lesquelles on découpe un échantillon long de 127 mm et large de 13 mm que l'on soumet à des essais d'évaluation du caractère ignifuge comme décrit dans l'exemple 17. Les résultats figurent dans le tableau VI ci-après. Les compositions obtenues sont toutes transparentes. La quantité ajoutée est exprimée en parties en poids.

TABLEAU VI

Ignifuge	Quantité ajoutée	Halogénure	Quantité ajoutée	Notation
Néant	-	Néant	-	HB
		DBDE	2,0	HB
CA-C1,3,7-K	2,0	Néant	-	V - 1
CA-C1,3,7-K	1,0	DBDE	1,0	V - 0
CA-C1,3-K	1,0	DBDE	1,0	V - 0
CA-M1,3,7-B2,6-K	1,0	DBDE	1,0	V - 0
CA-C3-K	1,0	DBDE	1,0	V - 0
CA-P1-C3-K	1,0	DBDE	1,0	V - 0
CA-Ac-3-K	1,0	BPC	1,0	V - 0

Exemple de Référence

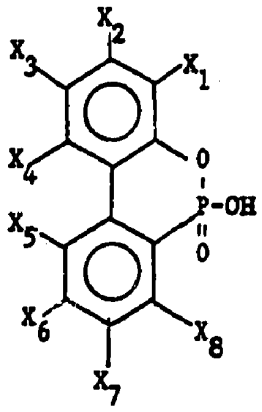
La présence d'impuretés dans les ignifuges de l'invention peut, lorsqu'on les applique en particulier à des résines de polycarbonate aromatique, nuire aux propriétés caractéristiques des substrats. Un exemple de ce phénomène est décrit ci-après. Dans un bécher de 100 ml, on introduit environ 20 g de CA-B1,3 qui est le produit de l'exemple 2 et 50 ml d'eau et on ajoute en agitant lentement au bain-marie une solution aqueuse à 20% d'hydroxyde de potassium pour que le liquide devienne juste neutre au papier réactif au bleu de bromothymol. On concentre ensuite le liquide obtenu pour que des cristaux précipitent lorsqu'on refroidit légèrement, puis on refroidit pour précipiter des cristaux que l'on filtre et que l'on recueille. Comme les cristaux contiennent de l'eau de cristallisation, on les sèche à 120°C pour obtenir une poudre blanche. Cette poudre correspond au CA-B1,3-K de l'exemple 2-1, mais, lorsqu'on évalue selon l'exemple 17 une matière obtenue par addition de 0,1 partie en poids seulement de cette matière à 100 parties en poids d'une résine de polycarbonate aromatique, on obtient une valeur de V-0, tandis que, lorsqu'on en ajoute 0,1 partie en poids à 100 parties en poids d'une résine de polycarbonate aromatique ayant un poids moléculaire moyen de 23 000 et qu'on maintient la matière obtenue à 320°C pendant 5 min, le poids moléculaire moyen s'abaisse à 6 000.

D'autre part, dans tous les échantillons utilisés dans les exemples 17 et 18, les résines d'origine conservent leur poids moléculaire, c'est-à-dire qu'on n'observe pas de diminution du poids moléculaire.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Ignifuges caractérisés en ce qu'ils sont constitués de sels de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux d'un composé phosphoré cyclique représenté par la formule :



I

où chacun des symboles X_1 à X_8 représente un atome d'hydrogène ou un radical halogéno, cyano, acyle, alkyle, alkyle halogéno-substitué, aryle, aryle halogéno-substitué ou aralkyle.

2. Ignifuges selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'au moins un des symboles X_1 à X_8 représente un groupe attirant les électrons choisi parmi les radicaux halogéno, cyano, acyle, alkyle halogéno-substitué, aryle et aryle halogéno-substitué.

3. Ignifuges selon la revendication 2, caractérisés en ce que le groupe attirant les électrons est un radical halogéno.

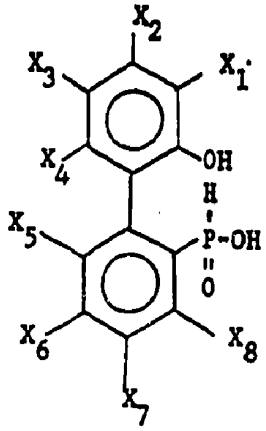
4. Ignifuges selon la revendication 1, caractérisés en ce que X_1 et X_3 représentent chacun un radical halogéno et les symboles X_2 et X_4 à X_8 représentent chacun un atome d'hydrogène.

5. Ignifuges composites, caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'un mélange de 100 parties en poids de sels de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux d'un composé phosphoré cyclique selon l'une quelconque des revendications précédentes et de 30 à 3000 parties en poids d'un composé organo-halogéné.

6. Composition de résine ignifugée, caractérisée en ce qu'elle est constituée de 100 parties en poids d'un substrat choisi parmi une résine de polycarbonate aromatique et un polycondensat ou un copolycondensat d'un composé aromatique dihydroxylé avec un acide dicarboxylique aromatique, de 0,02 à 5 parties en poids

d'ignifuge selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et de 0 à 5 parties en poids d'un composé organo-halogéné.

7. Procédé pour préparer des sels de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux d'un composé phosphoré cyclique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à déshydrogéner des sels de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux d'un composé phosphoré représenté par la formule :



II

où chacun des symboles X_1 à X_8 a la même définition que dans le composé désiré, par chauffage à une température supérieure à 130°C.

BRUXELLES, le 17 mars 1980
P. Pon. de Sanko Kaihatsu Kagaku Kenkyusho
P. Pon. du Bureau GEVERS
société anonyme