

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case 9198.

9 DIC.



185773

185773

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de nuevos poliésteres  
"resinosos".

Solicitantes:

=====

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

domiciliados en Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

La presente invención se refiere a la obtención de nuevos poliésteres resinosos artificiales que presentan una combinación especialmente favorable de propiedades físicas y químicas.

5. Los nuevos materiales resinosos artificiales obtenidos según la presente invención son productos de poli-condensación que tienen la naturaleza química de los polifosfatos aromáticos lineares en los que los átomos fosfóricos están en la cadena larga y enlazados a dos grupos aromáticos esterificantes que forman cadena y a un grupo aromático esterificante ramificado.
- 10.

Estos nuevos materiales son insolubles en agua, alcohol, éter, parafina, pero son solubles en cloroformo,



15. dioxano y mezclas de benzol y alcohol en ciertas proporciones y otras varias mezclas de líquidos orgánicos, los cuales individualmente no permiten su disolución. También pueden disolverse en proporciones relativamente pequeñas de benzol y tolueno para formar soluciones concentradas. Las soluciones de estas resinas son claras, transparentes, viscosas y líquidas. Los nuevos materiales resinosos se hacen blandos y fusibles cuando se calientan suficientemente. No manifiestan propiedades para endurecerse con el calor, pero por modificación química pueden hacerse infusibles al calor. Empleando disolventes volátiles las resinas
20. pueden aplicarse por medio de rociado, frotamiento o por inmersión como recubrimientos en metales, vidrio, madera, caucho y otras muchas superficies y los recubrimientos obtenidos de este modo tienen un gran brillo y buena flexibilidad y se adaptan muy bien para proteger las
25. superficies metálicas contra la corrosión. Las resinas son de extremada claridad, de refracción elevada y tienen corrientemente un color pálido o son incoloras. Son de elevada resistencia al agua y a los ácidos. Son de baja inflamabilidad y pueden calentarse a unos 300° C. sin
30. descomposición. Varias de ellas son ininflamables cuando se descomponen calentándolas a la llama. A la temperatura ambiente las resinas son de dureza variable que depende de los compuestos que se empleen para su producción.
- 35.

- Los nuevos materiales resinosos pueden emplearse
40. también como cementos para fines de ligazón. Pueden emplearse como cementos invisibles para el cristal, teniendo algunos de ellos idéntico índice refractivo que el vidrio. También pueden emplearse para ligar metales, caucho, madera y otros materiales. Son agentes excelentes de ligazón para
45. rellenos insolubles, pigmentos y similares; y mediante

185773



incorporación de estos a materiales resinosos artificiales obtenidos según la presente invención a temperaturas por encima del punto de reblandecimiento, se obtienen compuestos termoplásticos de gran dureza y propiedades mecánicas valiosas.

50.

Estos compuestos termoplásticos se emplean para bañar discos de gramófono y artículos similares que pueden ser moldeados para dar finos conternos.

55.

Dichos compuestos son compatibles con otras muchas películas orgánicas para formar materiales, por ejemplo, pueden mezclarse en cualesquiera proporciones con nitrocelulosa industrial y en proporciones determinadas con celulosa etflica, cloruro polivinílico y otros varios polímeros. Si se desea los plastificantes para tales

60.

películas que forman materiales pueden mantenerse en solución junto con los nuevos materiales resinosos artificiales. Revestimientos que contengan los nuevos materiales resinosos artificiales y nitrocelulosa son menos inflamables que los revestimientos de nitro celulosa, en otras pala-

65.

bras, estos nuevos materiales resinosos artificiales tienen un efecto retardador a la llama sobre la nitrocelulosa.

70.

Segun la presente invención, el procedimiento para la obtención de nuevos materiales resinosos artificiales comprende el condensar un bicloruro ariloxifosforílico y un compuesto dihidroxi-aromático, siendo ambos grupos hidróxilos yendo unidos a átomos de carbono no contíguos.

Preferentemente el bicloruro ariloxi-fosforílico y el compuesto aromático dihidróxiado están en proporciones equimoleculares.

75.

La citada condensación se efectúa preferentemente calentando una mezcla de dichos compuestos hasta que se han desarrollado las requeridas propiedades resi-

1.85773



80. nosas en la mezcla de reacción. Preferentemente, la reacción se efectúa calentando durante varias horas a temperaturas que v $\acute{a}$ n elev $\acute{a}$ ndose progresivamente a medida que la reacción prosigue desde unos 100 $^{\circ}$  C - 180 $^{\circ}$  C. al iniciarse hasta unos 100 $^{\circ}$  - 240 $^{\circ}$  C. Es conveniente agitar lentamente la mezcla de reacción, especialmente si su viscosidad empieza a aumentar. Se sobrentiende que deber $\acute{a}$  excluirse toda
85. humedad durante la reacción. Es preferible llevar a cabo la reacción en una atm $\acute{o}$ sfera inerte como por ejemplo de nitr $\acute{o}$ geno o bi $\acute{o}$ xido carb $\acute{o}$ nico. La reacción se ejecuta, preferentemente tambien, a presiones normales, pero es conveniente aplicar succi $\acute{o}$ n despu $\acute{e}$ s de haberse completado
90. la reacción para extraer vestigios de cloruro de hidr $\acute{o}$ geno del producto viscoso. La presencia de un catalizador para la eliminaci $\acute{o}$ n del cloruro de hidr $\acute{o}$ geno, tal como por ejemplo , esta $\acute{n}$ o met $\acute{a}$ lico, cloruro de calcio, trifluoruro de boro y cinc o cloruro de aluminio, estos dos  $\acute{u}$ ltimos en
95. proporciones muy reducidas, es muchas veces conveniente para ayudar al progreso de la reacción.

La expresada condensaci $\acute{o}$ n puede efectuarse tambien tratando el bicloruro ariloxi-fosforilico con el compuesto dihidroxi-arom $\acute{a}$ tico en un disolvente com $\acute{u}$ n e incluyendo en

100. el citado disolvente un cloruro de hidr $\acute{o}$ geno "aceptador".

Como ejemplos de disolvente com $\acute{u}$ n pueden mencionarse: el  $\acute{e}$ ter, el benzol, el cloroformo. El "aceptador" puede ser, por ejemplo, una amina terciaria como por ejemplo, la piridina.

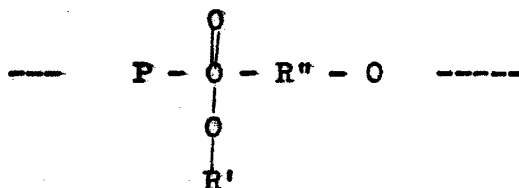
105. Los nuevos materiales resinosos formados segun la presente invenci $\acute{o}$ n pueden, si se desea, ser purificados. Por ejemplo, pueden disolverse en benzol y precipitarse subsiguientemente de estas soluciones a $\acute{n}$ adiendo  $\acute{e}$ ter. El precipitado que lo es en forma de l $\acute{i}$ quido espeso disuelto en  $\acute{e}$ ter

185773



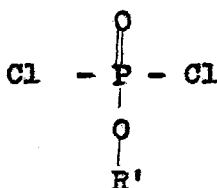
110. puede lavarse además con éter y seguidamente secarse a presión normal o reducida. Si se desea además reducir el número ácido de estas resinas, esto puede hacerse tratando las soluciones de las resinas en disolvente orgánico con carbonato sódico anhidro.

115. Los nuevos materiales resinosos artificiales puede considerarse que contienen un grupo periódico



120.

en la que R' es el radical aromático presente en el bicloruro ariloxi-fosforílico.



125.

y R'' es el radical aromático presente en el antedicho compuesto aromático dihidróxido.

130. El antedicho compuesto dihidroxi-aromático donde ambos grupos hidroxílicos son nucleares y unidos a átomos de carbono no-contiguos, pueden tener uno o más núcleos aromáticos en su molécula y en el último caso sus grupos hidróxicos pueden estar presentes convenientemente en diferente núcleo; por ejemplo, en las posiciones para o meta una a otra en un compuesto dihidroximonocíclico o en la posición 2:2' ó 4:4' cuando se trate de un derivado difenílico. Pueden emplearse también compuestos de naftaleno dihidroxílicos.

135.

Como el bicloruro ariloxi-fosforílico puede emplearse por ejemplo el bicloruro fenoxi-fosforílico, el bicloruro para-cloro-fenoxi-fosforílico o el bicloruro orto-cloro-fenoxi-fosforílico,

140.

185773

a cualesquiera de los nuevos compuestos siguientes:

145. bicloruro 2:4 dicloro-fenoxi-fosforílico, bicloruro 2:4:6 tricloro-fenoxi-fosforílico, bicloruro 2:4 dibromo-fenoxi-fosforílico, bicloruro orto-metilo-fenoxi-fosforílico o bicloruro 2-metilo-4:6-dicloro-fenoxi-fosforílico. Pueden emplearse igualmente mezclas de isómeros o bicloruros ariloxi-fosforílicos diferentemente sustituidos. Estos compuestos pueden prepararse mediante tratamientos del fenol, para-cresol, 2:4 diclorofenol, 2:4:6 tricloro-fenol, 2:4 dibromofenol, orto-cloro-fenol, orto-cresol o 2-metilo-4:6-dicloro-fenol o mezcla de cualesquiera de estos a elevada temperatura con más de una proporción molecular de oxicloruro fosfórico, si es necesario en presencia de un catalizador, hasta que el total del compuesto aromático hidróxico presente se ha consumido, como se describe y reivindica en la solicitud pendiente nº116/48.

160. Como compuesto hidroxí-aromático, en el que ambos grupos hidroxílicos son nucleares yendo unidos a átomos de carbono no contiguos, pueden emplearse por ejemplo hidroquinona o resorcinol, o hidroquinona clorada o dihidroxinaftaleno o difenilos dihidróxicos, por ejemplo difenilo 2:2'-dihidróxico; 4:4'-difenilo-dihidróxico o difenilo dihidróxico clorado.

La invención vá ilustrada en los Ejemplos siguientes:

165. EJEMPLO 1.

170. Una mezcla de proporciones equimoleculares de bicloruro fenoxi-fosforílico (que hierve a 244°C.) e hidroquinona se calienta en un baño de aceite en un recipiente de cristal provisto de agitación lenta, y un condensador de aire desde un extremo del cual un tubo conduce a un líquido de absorción de cloruro de hidrógeno. El contenido del recipiente se preserva de toda humedad por un tubo de cloruro de calcio

185773



- Empieza a desarrollarse cloruro de hidrógeno a la temperatura de baño, a unos 120-130° C. y como la reacción continúa
175. unas pocas horas a esta temperatura, la mezcla de reacción se hace gradualmente un líquido claro que aumenta en viscosidad a medida que pasa el tiempo. La temperatura del baño va aumentando gradualmente a 205-215° C. para mantener la mezcla suficientemente fluida y permite que continúa
180. dicha reacción. El calentamiento es discontinuo después de un tiempo de calentamiento total de 20-26 horas, cuando el desarrollo de cloruro de hidrógeno cesa prácticamente y la viscosidad a 215° C de la mezcla de reacción cesa de elevarse.
185. El producto resinoso bruto resultante mientras está fluido se vierte fuera del recipiente y se le deja enfriar a la temperatura ambiente. Forma una resina transparente de color paja que se adhiere perfectamente al vidrio y los metales. Su punto de reblandecimiento determinado por el
190. método de bola y anillo es 60° C. y tiene propiedades muy marcadas de estar fluido en frío. El número ácido de la resina bruta es 12 y su contenido 0.1% de su peso de hidroquinona sin reaccionar y bicloruro fenoxi-fosforílico.
- Una muestra de material resinoso bruto se purifica
195. disolviéndola en bencol y extrayendo la solución resultante con éter, que extrae prácticamente todos los compuestos primitivos y reduce prácticamente su número ácido pues extrae el bencol. El residuo del extracto retiene la cantidad suficiente de un medio etéreo para mantenerle
200. como una capa de líquido espeso distinta de la capa que sobrenada del éter gastado. Este residuo todavía fluido se pone en solución en una mezcla de alcohol y bencol y se añade un exceso reducido de carbonato sódico anhidro y se pone en contacto con la solución durante una hora, como
205. resultado de lo cual el producto resinoso después de seco

185773



a presión reducida tiene un número ácido de 2. Los siguientes datos analíticos se obtuvieron de la resina purificada seca antes del tratamiento con carbonato sódico: C= 57,8 por ciento, H = 3.6 por ciento, P = 12.2 por ciento.

210. Calculado por  $C_6H_5-O-P-O-OOH_6-6C_{12}H_9O_4P$ ,  
C = 68.0 por ciento, H= 3.2 por ciento, P = 12.5 por ciento.

185773

EJEMPLO 2.

- Una mezcla equimolecular de bicloruro para-
215. cloro-fenoxi-fosforílico (con punto de ebullición 265° C.) e hidroquinona se calentó en un recipiente similar al utilizado en el Ejemplo 1 en el que se mantiene una atmósfera de nitrógeno. La temperatura del baño a la que comienza la reacción es 130-140° C. y continúa el calentamiento durante 12 a 15 horas a una temperatura que se vá elevando hasta 205-215° C, a cuyo tiempo la reacción queda terminada. La resina transparente bruta es casi incolora y forma un recubrimiento duro, brillante y resistente para los metales. Su punto de reblandecimiento es
220. 80° C. y su número ácido es 14. Cuando se purifica y trata con carbonato sódico anhidro como se describe en el Ejemplo 1, su número ácido es cero. Un fragmento de la resina calentada en una llama descubierta no presenta tendencia alguna a continuar quemándose una vez retirada de la llama.
225. Se adhiere bien al metal y al cristal.
- 230.

EJEMPLO 3.

- Una mezcla equimolecular de bicloruro 2:4-dicloro-fenoxifosforílico (que hierve a 138° C. a 1,6 mm.) e hidroquinona se calienta en una corriente de nitrógeno durante 10 horas a la temperatura del baño que vá elevándose desde 130-135° C. al principio de la reacción hasta 210-220° al final de la misma, con exclusión de humedad. La resina no inflamable bruta resultante tiene un número
- 235.

9 DIC



185773

ácido de 8 y un punto de reblandecimiento de 105° C.

240. Es algo más dura que la resina descrita en el Ejemplo 2 y tiene un mayor efecto de extinción de la llama, en mezcla con nitrocelulosa, pero por otra parte es muy similar en aspecto y propiedades a la resina que se ha descrito con referencia al Ejemplo 2.

245.

EJEMPLO 4.

Una mezcla equimolecular de bicloruro 2:4:6 tricloro-fenoxi-fosforílico (punto de fusión 68-70° , punto de ebullición 118° a 0,1 mm.) e hidroquinona se calentaron con exclusión de humedad del modo descrito en el

250. Ejemplo 1, siendo la temperatura del baño de 160° al iniciarse la reacción y elevándose hasta 195-200° al final siendo el tiempo de calentamiento requerido 10 horas. La resina bruta tiene un color paja y un punto de reblandecimiento de 115° C. Es ininflamable y tiene aun un

255. mayor efecto extintor a la llama, mezclándola con nitrocelulosa, que la resina descrita en el Ejemplo 3.

EJEMPLO 5.

Se emplea una mezcla equimolecular de bicloruro fenoxi-fosforílico y 4:4 dihidroxidifenilo y se hace pasar una corriente de nitrógeno por la mezcla de reacción agitada del modo usual. Las temperaturas inicial y final son 170° y 220° C. y el tiempo de calentamiento son 16 horas. La resina es de un color marrón y es transparente en películas delgadas. 260. 265. Da revestimientos duros y resistentes y se adhiere excelentemente a los metales y al vidrio, y tiene extrema resistencia para diluir minerales ácidos. Su punto de reblandecimiento es de 110° C

EJEMPLO 6.

Se emplea una mezcla equimolecular de bicloruro para-cloro-fenoxi-fosforílico y 4:4'-dihidroxi-difenilo, 270. añadiendo 1% de diacetato trifluoruro de boro, tomado

9 DIC.



275. del peso total de la mezcla de reacción, y se mantiene una corriente de nitrógeno con exclusión de humedad, La reacción empieza a la temperatura del baño a 180° C. pero para mantener la reacción se requiere un catalizador de trifluoruro de boro. La temperatura final es 200° C. y el tiempo de calentamiento son 12 horas. El producto de resina bruta tiene una temperatura de reblandecimiento de 125° C. y tiene un color rojo vino oscuro en masa. En películas finas son transparentes y de color rosa y forman

280. revestimientos duros pero de adherencia resistente sobre superficies metálicas.

EJEMPLO 7.

285. Dicloruro orto-oresoxi-fosforílico (punto de ebullición 256° C.) se sustituye por el bicloruro fenoxi-fosforílico del Ejemplo 1 y se hace pasar nitrógeno sobre la mezcla de reacción, pero el procedimiento, es por otra parte el mismo. La resina bruta transparente casi incolora resultante reblandece a 75° y tiene un número ácido de 11. Es algo más dura que la resina descrita

290. en el Ejemplo 1 y no muestra fluidez en frío. Un fragmento de la resina calentada en una llama descubierta arde débilmente con una llama luminosa cuando se retira de la llama descubierta.

EJEMPLO 8.

295. Una mezcla de bicloruros orto-cloro, para cloro, y 2:4-dicloro-fenoxi-fosforílico conteniendo 25% de cloro hidrolizable e hidroquinona en una proporción tal que por cada molécula de un bicloruro fosforílico clorado hay presente una molécula de hidroquinona, se calentó en

300. una corriente de nitrógeno durante 18 horas a la temperatura del baño que fué elevándose desde 110° C. hasta 230° C. del modo usual.

V.85773



305. La resina resultante reblandece a 100° C. y cuando se purifica y trata con carbonato sódico como se ha descrito, tiene un número ácido de 4. Su apariencia y propiedades físicas y sus propiedades ininflamables son similares a las de la resina descrita en el Ejemplo 3.

EJEMPLO 9.

310. Una mezcla equimolecular de bicloruro para-clorofenoxi-fosforílico y resorcinol se calienta a una temperatura que vá elevándose desde 165° a 195° durante 20 horas después de proceder del modo que se ha descrito en el Ejemplo 1. La resina bruta transparente resultante es de un color marrón rojizo y se adhiere excelentemente al vidrio y al metal. Su punto de reblandecimiento es 55° C. y número ácido es 28. Es un poco más dura que la resina del Ejemplo 1.

EJEMPLO 10.

320. Una mezcla equimolecular de bicloruro 2:4-dibromofenoxi-fosforílico (punto de ebullición 122° C. a 0,16 mm. mercurio) e hidroquinona se calienta a una temperatura que se vá elevando desde 95° C. a 200° C. durante un periodo de 13 horas en una corriente de nitrógeno. La resina bruta resultante reblandece a 105° C. y tiene un color de paja pálido y un número ácido de 14. La dureza y adherencia de la resina es aproximadamente la misma que en el Ejemplo 3 y es igualmente ininflamable.

EJEMPLO 11.

330. Una mezcla de 1000 gm. de bicloruro 2:4 diclorofenoxifosforílico y 393 gm. de hidroquinona se calientan en un baño metálico en un recipiente de cristal provisto de agitación a una atmósfera de nitrógeno. La temperatura del baño se mantiene a 130-160° C. durante seis horas y luego a 180-195° C. durante 10 horas en cuyo tiempo el desprendimiento de cloruro de hidrógeno cesa práctica-

335.

185773



185773

335.

amente. El recipiente se conecta después a una bomba de vacío y se mantiene durante una hora a presión reducida, a una temperatura de unos 180-170º C. El producto resinoso resultante se vierte en una superficie de aluminio fría y después de refrigerado se rompe en trocitos. La resina es de buena claridad, de color paja pálida cuando está en masa ,pero usualmente incolora al partirse. Su número ácido es 11 y su temperatura de reblandecimiento 104º C. Después de disolverse en benzol, se lava con éter y se seca, su número ácido es 8 y la temperatura de reblandecimiento 100º C.

340.

EJEMPLO 12.

345.

Una mezcla de 47 gm. de bicloruro 2:4-dicloro-fenoxi-fosforílico y 31.2 gm. de 4:4'-dihidroxidifenilo recristalizado incoloro se calienta de un modo similar al que se ha descrito en el Ejemplo 11, excepto que se añaden unos 2 gm. de hoja de estaño metálico y la temperatura del baño se mantiene a 190-195º C. durante unas 8 horas. La resina obtenida es dura y resistente y casi incolora. Después de disolverla en benzol lavándola con éter y secándola, su número ácido es 9 y su temperatura de reblandecimiento 160º C.

350.

Los datos analíticos siguientes se obtuvieron de la resina purificada seca: C = 45.0 por ciento;

H = 2.5 por ciento; P = 9.2 por ciento; Cl = 22.6 por

355.

ciento. Calculados por  $Cl \overset{2}{C} \overset{6}{H} \overset{3}{O} - P - O - OC \overset{6}{H} \overset{4}{O} - o$

$Cl \overset{12}{H} \overset{7}{Cl} \overset{2}{O} P C = 45.4$  por ciento, H = 2.2 por ciento;

P = 9.7 por ciento; Cl = 22.4 por ciento.

EJEMPLO 13.

360.

En un recipiente provisto con un agitador se echan 38.8 gramos de hidroquinona, 500 ml. de benzol y 56 gramos de piridina. Después se añade gradualmente con agitación, al contenido del recipiente una solución de 74.5 gramos de bicloruro fenoxi-fosforílico en 250 ml.



365. de benzol y se continúa la agitación durante tres horas. Una capa aceitosa de tinte amarillo hace la separación del benzol que flota sobre el ligante. El contenido del recipiente se calienta después continuando la agitación durante 30 minutos a 60° C. La capa aceitosa pesada se separa

370. de la capa de benzol y después se lava sucesivamente con benzol, agua y éter, y, por último, se seca a presión reducida. La resina obtenida es similar en propiedades a la que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1. Sin embargo, es de color más oscuro y algo más adherente.

375. Todas las resinas descritas en los anteriores Ejemplos son solubles en cloroformo y en mezclas de benzol y alcohol (80:20 por volúmen). La relación óptima de benzol en alcohol difiere ligeramente para las varias resinas.

380. Pueden disolverse también en benzol o tolueno para formar soluciones concentradas y después diluirlas a la consistencia deseada con una mezcla de benzol-alcohol. Es preferible no acumular alcohol que contenga solución pues ello da lugar a un aumento de acidez. La adición de alcohol debe efectuarse antes de aplicarse la solución.

385. Muchas de ellas son también solubles en acetato butílico, acetato etílico y acetona formando soluciones claras.

390. Otras mezclas disolventes que pueden disolverlos son mezclas de acetato butílico o amílico e hidrocarburos aromáticos que contienen menores proporciones de alcoholes alifáticos, tales como los que se emplean para disolver nitrocelulosa.

395. Las resinas pueden hacerse infusibles calen-

185773



tándolas en presencia de óxidos metálicos, tal como por ejemplo, óxido de plomo, y esto tiene también por objeto reducir su solubilidad en disolventes orgánicos. Así, pues, incorporando una pequeña proporción de semejante óxido, por ejemplo, de 1 a 5 partes de litargirio en una composición basada en una cualquiera de estas resinas y después se hierven por ejemplo a 80-200° durante un período no definido, la resina que contiene dicha composición puede hacerse infusible.

400.

185773

405.

Las resinas obtenidas según la presente invención de bicloruros ariloxi fosforílicos clorados o bromurados, son de gran dureza, elevada temperatura de reblandecimiento y de menor inflamabilidad que las que se obtienen con bicloruros ariloxi-fosforílicos no clorados o no bromurados.

410.

Además, cuanto más elevado sea el contenido de cloro o bromo en estas resinas tanto más se acentuarán estas propiedades.

N O T A

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 altere su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra, con fecha 2 de enero de 1948, nº 117/48, acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de Invención, por veinte años en España: "Procedimiento para la obtención de nuevos poliésteres resinosos"; caracterizándose por lo siguiente:

425.

1.º.- Procedimiento para la obtención de nuevos



poliésteres resinosos, caracterizándose porque se condensa un bicloruro ariloxi-fosforílico y un compuesto hidroxí-aromático, donde ambos grupos hidroxílicos son nucleares y van unidos a átomos de carbono no contiguos.

430  
185773  
435. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el bicloruro ariloxi-fosforílico y el compuesto dihidroxí-aromático están en proporciones equimoleculares.

440. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizándose porque la condensación se efectúa calentando una mezcla del bicloruro ariloxifosforílico y el compuesto dihidroxí-aromático, hasta que se han desarrollado las propiedades resinosas requeridas en la mezcla de reacción.

445. 4ª.- Procedimiento según reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la condensación se efectúa en una atmósfera inerte.

445. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque se emplea succión después de haberse terminado la condensación.

450. 6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque la mezcla de reacción incluye un catalizador para la eliminación del cloruro de hidrógeno.

455. 7ª.- Procedimiento según reivindicación 6ª, caracterizándose porque el catalizador para la eliminación del cloruro de hidrógeno, es estaño metálico, cloruro de calcio, trifluoruro de boro, cinc, cloruro de aluminio.

8ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la expresada condensación se efectúa mediante tratamiento del bicloruro ariloxí-fosforílico con el compuesto dihidroxí-aromático en un



460. disolvente común e incluye en dicho disolvente un "aceptador" del cloruro de hidrógeno.

9<sup>a</sup>.= Procedimiento según reivindicación 8<sup>a</sup>, caracterizado porque el disolvente común es éter, benzol, cloroformo.

465. 10<sup>a</sup>.= Procedimiento según reivindicaciones 8 o 9, caracterizándose porque el aceptador de cloruro de hidrógeno es una amina terciaria.

11<sup>a</sup>.= Procedimiento según reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizándose porque la amina terciaria es piridina.

470. 12<sup>a</sup>.= Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el compuesto aromático dihidróxico tiene más de un núcleo aromático en su molécula.

475. 13<sup>a</sup>.= Procedimiento según reivindicación 12<sup>a</sup>, caracterizándose porque los grupos hidroxilos del expresado compuesto dihidroxi-aromático, están presentes en diferentes núcleos.

480. 14<sup>a</sup>.= Procedimiento según reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el bicloruro ariloxi-fosforílico es bicloruro fenoxi-fosforílico, bicloruro para-cloro-fenoxi-fosforílico y bicloruro orto-cloro-fenoxi-fosforílico.

485. 15<sup>a</sup>.= Procedimiento según reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 13<sup>a</sup>, caracterizándose porque el bicloruro ariloxi-fosforílico es bicloruro 2:4 dicloro-fenoxi-fosforílico, bicloruro 2:4:6 triclorofenoxi-fosforílico, bicloruro 2:4 dibromo-fenoxi-fosforílico, bicloruro orto-metilo-fenoxi-fosforílico, bicloruro 2 metilo 4:6 cloro-fenoxi-fosforílico.

490. 16<sup>a</sup>.= Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el compuesto aromático dihidróxico en el que ambos grupos hidroxilos son nucleares y van unidos a átomos de carbono

185773



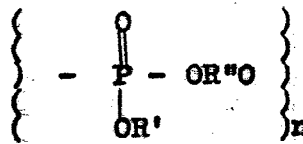
no-contiguos, son hidroquinona, resorcinol o difenilos dihidróxilos.

495.

17º.- Procedimiento segun una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque tienen la naturaleza química de polifosfatos aromáticos lineares en los que los átomos fosfóricos están en la larga cadena y unidos a dos cadenas que forman grupos esterificantes

500.

aromáticos y a una rama de grupos esterificantes aromáticos que tienen la fórmula estructural



505.

en la que R' y R'' son radicales aromáticos.

18º.- Procedimiento para la obtención de nuevos poliésteres resinosos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de diecisiete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 30 de octubre de 1948.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Per Poder de J. GOMEZ ACEB.

185773